

Laura Colli

Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato

Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni
dal 1958 al 1968



FONTI STORICHE E LETTERARIE
EDIZIONI CARTACEE E DIGITALI
ISSN 2704-5994 (PRINT) | ISSN 2704-6001 (ONLINE)

Laura Colli

Lettere scientifiche
e non solo tra un premio Nobel
e un giovane scienziato

Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni
dal 1958 al 1968

Firenze University Press
2020

Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato : carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni dal 1958 al 1968 / Laura Colli. – Firenze : Firenze University Press, 2020. (Fonti storiche e letterarie ; 48)

<https://www.fupress.com/isbn/9788855181013>

ISSN 2704-5994 (print)

ISSN 2704-6001 (online)

ISBN 978-88-5518-100-6 (print)

ISBN 978-88-5518-101-3 (PDF)

ISBN 978-88-5518-103-7 (XML)

DOI 10.36253/978-88-5518-101-3

Graphic design: Alberto Pizarro Fernández, Lettera Meccanica SRLs

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI https://doi.org/10.36253/fup_best_practice)

All publications are submitted to an external refereeing process under the responsibility of the FUP Editorial Board and the Scientific Boards of the series. The works published are evaluated and approved by the Editorial Board of the publishing house, and must be compliant with the Peer review policy, the Open Access, Copyright and Licensing policy and the Publication Ethics and Complaint policy.

Firenze University Press Editorial Board

M. Garzaniti (Editor-in-Chief), M.E. Alberti, F. Arrigoni, M. Boddi, R. Casalbuoni, F. Ciampi, A. Dolfi, R. Ferrise, P. Guarnieri, A. Lambertini, R. Lanfredini, P. Lo Nostro, G. Mari, A. Mariani, P.M. Mariano, S. Marinai, R. Minuti, P. Nanni, A. Novelli, A. Orlandi, A. Perulli, G. Pratesi, O. Roselli.

📄 The online digital edition is published in Open Access on www.fupress.com.

Content license: the present work is released under Creative Commons Attribution 4.0 International license (CC BY 4.0: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>). This license allows you to share any part of the work by any means and format, modify it for any purpose, including commercial, as long as appropriate credit is given to the author, any changes made to the work are indicated and a URL link is provided to the license.

Metadata license: all the metadata are released under the Public Domain Dedication license (CC0 1.0 Universal: <https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode>).

© 2020 Author(s)

Published by Firenze University Press

Firenze University Press

Università degli Studi di Firenze

via Cittadella, 7, 50144 Firenze, Italy

www.fupress.com

This book is printed on acid-free paper

Printed in Italy

INDICE

PREFAZIONE	7
Luigi Dei	
RINGRAZIAMENTI	9
INTRODUZIONE	11
1. Introduzione alla corrispondenza	11
2. La corrispondenza scientifica (1959-1967)	21
3. La corrispondenza privata (1954-1966)	25
4. Epilogo (1966-1968)	35
CORRISPONDENZA	37
1. La corrispondenza scientifica (1959-1967)	37
2. La corrispondenza privata (1954-1966)	49
3. Epilogo (1966-1968)	69
LE RICERCHE	71
1. Soluzioni solide Benzolo-Tiofene e attività capillare delle loro soluzioni esamiche in funzione della temperatura	73
2. Un nuovo metodo per la determinazione della temperatura di transizione del 2° ordine di alti polimeri	79
3. Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni	85
4. Transizione di fase nei films di adsorbimento di poli-isoprene trans	91
5. Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano	99
6. Transizione di fase nei film di adsorbimento di paraffina	109
7. Transizione di fase nei film di adsorbimento di poli-etilene lineare	119
8. Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri	129
BIBLIOGRAFIA	141
INDICI	147

PREFAZIONE

Luigi Dei

Magnifico Rettore dell'Università degli Studi di Firenze

È con non poca emozione che mi accingo a scrivere queste brevi note a prefazione del volume *Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato*. Il motivo risiede nel mio rapporto con il giovane scienziato di cui si parla nel libro: Enzo Ferroni. Ho conosciuto il professore oltre quarant'anni orsono, sui banchi dell'aula D di chimica fisica in via Gino Capponi, 9. Martedì, giovedì e sabato 8,30-9,30, dai primi di novembre a metà maggio, anno accademico 1977-1978, io studente al III anno di Chimica, lui titolare della cattedra di Chimica fisica I, nonché Magnifico Rettore del nostro Ateneo, carica che mi trovo oggi a rivestire. Da quel tempo remoto fino all'aprile del 2007, anno in cui il professore ci lascia, ho avuto una frequentazione pressoché continua con livelli di intensità sempre crescenti. Ciò che oggi troviamo magistralmente raccolto in questo carteggio si riaffaccia alla mia memoria in forma di lacerti di racconti e vicissitudini che il professore in svariate occasioni ebbe modo di offrire alla mia curiosità. Nelle sue indimenticabili lezioni di termodinamica Natta era una presenza assidua, sia per aspetti legati alla disciplina che il professore insegnava, sia per un'aneddotica offerta con strepitosa affabilità, cifra peculiare di questo grande Maestro del nostro Ateneo. Nelle lettere possiamo rivedere il professore nei tratti salienti della sua personalità e del suo carattere: curiosità, sagacia, arguzia, perspicacia, acutezza, ma anche cordialità, leggera e gradevole ironia e finanche, fra le righe, proverbiale spiritosaggine. Ne escono due profili di personalità ben distinti e un sodalizio scientifico e umano di rara intensità. Ricerca teorica e ricerca applicata, trasferimento tecnologico e lungimiranza delle prospettive di ricerca, corresponsione d'intenti, etica della ricerca e dell'insegnamento accademico: i due scienziati sempre pronti al dialogo, alla riflessione, all'ascolto dell'altro. Il professore era orgoglioso di questa lunga frequentazione e sempre ha mostrato la smisurata stima e l'infinito apprezzamento per l'unico nostro chimico laureato all'Accademia delle Scienze svedese. Ricordo lo stupore e la soggezione che incutevano in noi studenti i racconti delle sue conversazioni con i grandi della chimica e della fisica: non solo Giulio Natta, ma anche Ilya Prigogine, Pierre Gilles de Gennes, Emilio Segrè. Ascoltavamo con curiosa attenzione lo spaccato che emergeva da queste narrazioni e si accendeva in molti di noi la passione per la ricerca e per la scoperta che genera progresso scientifico. La raccolta di questi scritti, provenienti dall'Archivio della «Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus», ha aperto finestre lu-

minose nella mia memoria, rinverdendo il rapporto allievo-maestro, una delle più gratificanti e nobili esperienze che chi ha la fortuna di trovare sulla sua strada può custodire per sempre nel suo album dei ricordi. E l'aspetto più affascinante è che dalla lettura emerge non solo la scienza con le sue evoluzioni dialettiche, ma anche altro, quell'altro che è fatto di umanità ed empatia, due memorabili doti che Enzo Ferroni per lunghi anni ha dispensato a chiunque lo avvicinasse anche per fugaci incontri.

Firenze, 21 settembre 2020

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia sentitamente la “Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus”, in primo luogo nella persona del presidente in carica e poi dei consiglieri, sia attuali che passati. Senza la presenza di queste persone lungimiranti questo lavoro non sarebbe stato realizzabile né concettualmente né economicamente. Solo per merito di chi ha saputo guardare oltre i confini strettamente specifici della propria disciplina è stato possibile innanzitutto conservare e studiare le carte e gli scritti del professor Ferroni e poi cercare di renderli disponibili per la comunità scientifica e la collettività. Una parte di tale attività ha condotto a questa pubblicazione.

Un sincero ringraziamento all’Accademia dei Lincei e alla rivista “La Chimica & l’Industria” per la possibilità accordataci di ripubblicare gli articoli originali di Ferroni e Natta nella terza parte di questo volume.

Sono infine vivamente riconoscente alla Fondazione Cassa di Risparmio di Firenze che ha ripetutamente supportato il progetto *Chemical Heritage* del Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” dell’Università di Firenze, all’interno del quale si inserisce questa ricerca, e i direttori presenti e passati del Dipartimento stesso che in questi anni non hanno mai fatto mancare il loro appoggio e il loro interesse per lo studio ‘storico’ della chimica e dei suoi protagonisti.

INTRODUZIONE

1. *Introduzione alla corrispondenza*

1.1 *Origine e scopo della ricerca*

La pubblicazione dell'epistolario di Enzo Ferroni a Giulio Natta, che è conservato dalla "Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus" di Firenze, consentirà di consegnare alla comunità scientifica una parte ancora inedita del carteggio dell'unico premio Nobel italiano per la chimica, il professor Giulio Natta¹ (Fig. 1). La ricerca che qui pubblichiamo è stata resa possibile dal recente ritrovamento, avvenuto nell'ambito del lavoro di catalogazione e studio dell'archivio della Fondazione Ferroni, di circa sessanta documenti inediti che descrivono i contatti accademici e privati tra il professor Giulio Natta e il professor Enzo Ferroni, in un arco temporale che spazia tra il 1954 e il 1968. Lo studio contribuirà ad arricchire la raccolta virtuale della corrispondenza intercorsa tra questo grande chimico del nostro recente passato e i suoi collaboratori delineando un quadro sempre più completo e capillare delle relazioni scientifiche e personali che hanno avuto al centro il professor Natta (Pasquon, 1995). D'altro canto, per la Fondazione Ferroni, l'analisi e la pubblicazione della corrispondenza con Natta rivestono grande importanza perché consentono di descrivere più in dettaglio le numerose sfaccettature dell'attività scientifica di Ferroni e anche i suoi rapporti personali con altri scienziati, in questo caso, come anche in altri, di grande levatura.

Scopo della ricerca è infine evidenziare la rilevanza degli archivi di carattere scientifico e tecnologico, spesso in passato trascurati nelle indagini storiche o museologiche e che sono invece una sorprendente risorsa documentaria (Redondi, 2013).

1.2 *Giulio Natta*

Giulio Natta (Porto Maurizio, Imperia, 26 febbraio 1903-Bergamo, 2 maggio 1979) non ha bisogno di presentazioni: il suo nome è noto a tutti i chimici italiani e non solo per la

¹ Il suo archivio, scrupolosamente analizzato e ordinato, è consultabile online in un sito web corredato da cospicuo materiale documentario e iconografico: <<http://www.giulionatta.it/ITA/archivio.html>> (03/2020).

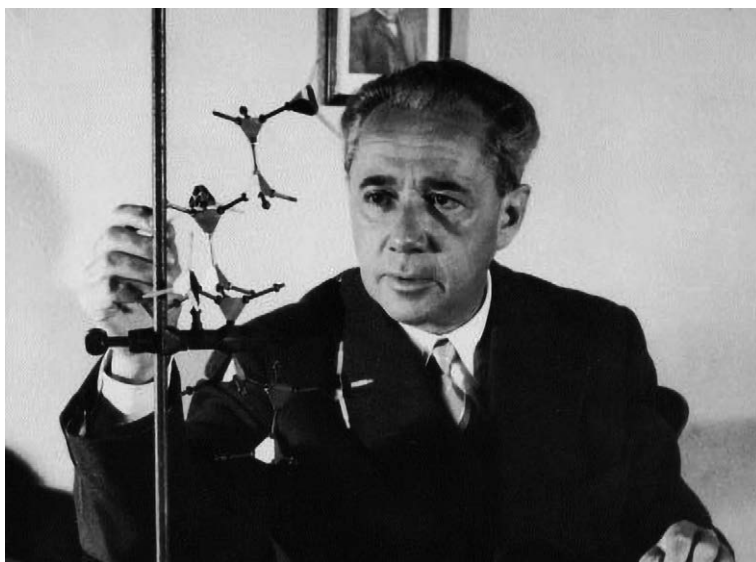


Figura 1 – Un'immagine del professor Giulio Natta, premio Nobel per la chimica nel 1963.

sintesi del polipropilene isotattico e più in generale per le sue ricerche sulle macromolecole². A partire dal 1954, nel corso di studi su problemi petrolchimici, di cui si era occupato fin dal 1938, per la produzione industriale di gomma sintetica, scoprì la 'polimerizzazione stereospecifica' che gli consentì di produrre polimeri lineari aventi struttura regolare anche dal punto di vista sterico (Natta, 1955 a,b,c e 1956). Il Nobel gli fu attribuito insieme a Karl Ziegler perché i primi polimeri furono ottenuti da Natta utilizzando catalizzatori già impiegati da quest'ultimo. I catalizzatori introdotti da Ziegler però furono migliorati dal professore del Politecnico fino a permettergli di giungere a polimeri stereoregolari e con proprietà chimiche e meccaniche molto buone, pur partendo da una materia prima a basso costo derivante dal petrolio (cfr. cap. 3, par. 2) (Natta *et al.*, 1966). Premiato con la medaglia d'oro per i «Benemeriti per la Scuola, la Cultura e l'Arte», con la Grande medaglia d'oro del comune di Milano, con la medaglia d'oro dell'Unione dei Chimici Italiani, con il Premio Reale dell'Accademia dei Lincei, solo per citare alcuni dei numerosissimi riconoscimenti a lui tributati, Giulio Natta, autore di oltre seicento pubblicazioni, è stato certamente uno dei chimici più importanti del nostro paese.

1.3 Enzo Ferroni

Enzo Ferroni naturalmente non è così conosciuto né così importante per la storia della chimica, anche se il suo contributo non può essere considerato secondario. Era più giovane

² Sulla pagina ufficiale del Nobel alla voce *Giulio Natta* si può leggere la seguente motivazione al conferimento del premio: «for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers» (per le loro scoperte nel campo della chimica e della tecnologia degli alti polimeri).



Figura 2 – Enzo Ferroni, ritratto nel 1977 in qualità di rettore dell’ateneo fiorentino, [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

di Giulio Natta di diciotto anni, essendo nato a Firenze il 25 marzo 1921, in una famiglia di estrazione relativamente modesta, originaria della campagna del Mugello³. Poco dopo l’immatricolazione aveva dovuto interrompere gli studi a causa della guerra, alla quale aveva partecipato con il grado di caporale. Si era laureato in chimica nel 1945 con il profes-

³ Il padre di Enzo Ferroni aveva affrontato sacrifici considerevoli per permettergli di accedere all’istruzione universitaria.

sor Giorgio Piccardi e nel 1950 aveva perfezionato la sua preparazione a Bruxelles sotto la guida del premio Nobel per la chimica (1977) Ilya Prigogine. Successivamente aveva proseguito le ricerche al Centre national de la recherche scientifique di Bellevue con la supervisione del professor Jean Jacques Trillat (Dei, 2012).

Ferroni fu un chimico fisico all'avanguardia su vari fronti: autore di circa trecento pubblicazioni su interfasi, superfici, colloidali e chimica fisica applicata ai beni culturali, nel corso della sua carriera ricoprì anche le più importanti cariche accademiche (Fig. 2). Dal 1965 fu direttore dell'Istituto di chimica fisica dell'Università di Firenze, dal 1968 fu preside della facoltà di scienze, dal 1976 al 1979 rettore dell'ateneo fiorentino e nel 1981 fu il primo direttore del nascente dipartimento di chimica⁴. Le sue ricerche, innovative, furono pubblicate anche da «Nature» (Ferroni, Cocchi, 1958 a, b). Un anno cruciale per lui fu il 1966 allorché i drammatici giorni dell'alluvione lo condussero a un cambiamento sostanziale della sua attività di ricerca. Da quel momento, in virtù dei sorprendenti successi ottenuti nel recupero delle opere d'arte gravemente compromesse, Ferroni fu tra i primi chimici al mondo a occuparsi di beni culturali, attività che proseguì per tutta la sua carriera. Fu proprio grazie al suo tempestivo intervento se fu possibile salvare gli affreschi del Beato Angelico nel convento di San Marco e arrestare i devastanti processi degenerativi, dovuti all'acqua e al fango, del Crocifisso di Cimabue e dei dipinti murali di Giotto nella Basilica di Santa Croce.

Per il contributo alla conservazione del patrimonio culturale nel 1976 fu insignito dal presidente della Repubblica della medaglia d'oro per i «Benemeriti per la Scuola, la Cultura e l'Arte». Nel 1977 fu nominato Grande Ufficiale dell'Ordine al merito della Repubblica italiana e due anni dopo ottenne lo stesso alto riconoscimento anche dalla Repubblica francese (Dei, 2012). Risale al 1993 la nascita per iniziativa di Ferroni del Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase che oggi annovera circa centoventi membri permanenti e altrettanti giovani ricercatori associati⁵. Nel 1997 gli venne conferito dall'Università di Firenze il titolo di emerito di chimica fisica. Il professor Ferroni ci ha lasciati nel 2007 dopo una breve malattia. Da allora i suoi allievi hanno conservato scrupolosamente la sua memoria grazie alla fondazione intitolata a suo nome⁶.

1.4 Ferroni e il suo archivio

Oltre ad alcuni oggetti personali, la Fondazione Ferroni conserva un ricco archivio costituito da tutte le carte raccolte dal professor Ferroni durante il corso della sua carriera. Il fondo ordinato è formato nel suo complesso da circa trenta faldoni composti principalmente da documenti scientifici e accademici, di cui fa parte anche un nutrito carteggio. Oltre a questi tuttavia è presente cospicuo materiale sciolto e non organizzato: bozze di relazioni e di discorsi, appunti, agende, biglietti da visita ecc. Si conserva inoltre a fianco dell'archivio un fondo librario di più di duemila volumi (molti dei quali autografati o con dedica) che costituivano la biblioteca

⁴ Le due cariche più importanti, cioè quella di preside di facoltà e quella di rettore, furono entrambe ricoperte in momenti di grande fermento e contrasto all'interno dell'ateneo: nel 1968 e nel 1977.

⁵ Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI), <<http://www.csgi.unifi.it/>>

⁶ Il 25 febbraio 2009 il dott. Adriano Micciani ha dato vita alla "Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus" sulla base del lascito testamentario del professore.

privata del professor Ferroni: una biblioteca specializzata in chimica e in conservazione dei beni culturali, comprendente anche migliaia di estratti spillati, propri o inviati da colleghi. È presente anche un fondo fotografico formato da circa trecento positivi e cento diapositive su pellicola, più vari negativi e antiche diapositive su lastra di vetro, perlopiù a carattere scientifico.

Le lettere all'interno del fondo documentario, così come le dediche sui libri del fondo librario, sono testimonianza dei molteplici rapporti professionali ed extra-professionali intrattenuti dal professor Ferroni con i suoi contemporanei nel corso della sua carriera (Colli *et al.*, 2013: 346). Questo ricco insieme di relazioni si riflette nei nomi dei suoi corrispondenti che spaziano dall'ambito chimico fino a quello artistico e oltre. Ci sono infatti numerose tracce di amicizia e conoscenza con importanti scienziati, con politici e personaggi pubblici, con artisti e anche con religiosi⁷:

Si può dire che la Storia nella vita del Prof. Ferroni sia entrata a tre livelli: a un primo livello, per quanto riguarda la sua storia personale e le sue amicizie, di cui sono testimonianza il Carteggio e le dediche sui suoi libri [...] a un secondo livello, quello della Storia d'Italia, per il contributo dato dalla sua professione (alluvione, agitazione studentesche del '68 e del '77, vissute prima da Preside e poi da Rettore); e infine, per quello che emerge dal suo archivio, per il suo contributo politico e civile addirittura internazionale (lettere di ambasciatori da vari paesi – ad es. Israele 1975) (*ibidem*).

1.5 Descrizione del carteggio Ferroni-Natta

All'interno dell'archivio Ferroni si colloca anche il fascicolo denominato *Giulio Natta* attraverso il quale è possibile descrivere i rapporti scientifici e personali tra i due scienziati. Il fascicolo è costituito da trenta lettere tra Natta e Ferroni, di cui ventitré autografe di Natta, più una di presentazione, oltre a quattro lettere della moglie, signora Rosita Beati, a Ferroni e due lettere a Ferroni da parte di stretti collaboratori del professore, Ferdinando Danusso e Rosanna Fontani Lamma. Sono presenti inoltre altre ventisei missive strettamente collegate con le precedenti, per un totale di cinquantasei documenti.

Per meglio delineare i rapporti tra Ferroni e Natta si devono aggiungere alle lettere una pubblicazione comune (Natta *et al.*, 1965), le pubblicazioni di Ferroni presentate da Giulio Natta all'Accademia dei Lincei (Ferroni, 1959; Ferroni, Gabrielli, 1959, 1960, 1961 1963, 1964 a,b) e la voce *Origine dell'attività ottica* redatta da Giulio Natta e Mario Farina per l'annuario dell'enciclopedia *Scienza e Tecnica* del quale Ferroni curava la parte chimica (Natta, Farina, 1968). Le prime otto di queste pubblicazioni sono ristampate nella terza parte del volume.

Le lettere presenti nell'archivio della Fondazione e che sono oggetto di questo studio possono essere suddivise in due gruppi: il gruppo 'A' comprende quelle di carattere scientifico, il gruppo 'B' quelle di carattere personale (Tab. 1).

⁷ Oltre ovviamente a Natta, ci sono contatti con i suoi maestri Prigogine e Trillat e successivamente con un altro Nobel: Pierre-Gilles de Gennes. Tra i politici abbiamo messaggi di Spadolini, Pedini e Moro; Francesco Messina e Pietro Annigoni conobbero Ferroni, solo per citarne alcuni artisti. Come religiosi non si possono non menzionare il cardinale Carlo Maria Martini, il cardinale Giovanni Benelli, il cardinale Silvano Piovaneli e don Carlo Zaccaro, di tutti questi abbiamo traccia nell'archivio.

Le lettere del primo gruppo riguardano quasi interamente le analisi effettuate da Ferroni su campioni provenienti dai laboratori del Politecnico (polipropilene, polipropilene sindiotattico, *polibutadiene 1-4 cis*, polimeri alternati *cis-butene – etene*, soluzioni di ‘Marlex’, polietilene lineare e miscele di polimeri fluorurati). Le lettere di carattere personale affrontano invece principalmente temi legati alla carriera di Ferroni, ma non unicamente: descrivono in dettaglio la questione della cattedra di Cagliari, citano però anche la vincita del premio Nobel e l’alluvione di Firenze del 1966. Si toccano quindi anche in questo caso tematiche importanti non soltanto per la storia privata dei personaggi in esame ma più in generale per la storia del nostro paese.

Tabella 1 – Elenco e descrizione delle lettere del carteggio Ferroni-Natta.

Doc.	Mittente	Destin.	Anno	Giorno	Tipo	Firma	Recapito	Tema
FN1	Caglioti	Ferroni	1954	6 agosto	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN2	Rolla	Ferroni	1956	20 agosto	manoscritta	autografa		Ricerca
FN65	Natta	Ferroni	1958	31 gennaio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze, Istituto	
FN3	Piccardi	Sabatini	1958	3 giugno	velina dattiloscritta			Cattedra a Cagliari
FN4	Giacomini	Ferroni	1959	24 luglio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Varie
FN5	Ferroni	Guareschi	1961	30 gennaio	velina dattiloscritta			Cattedra a Cagliari
FN6	Levi	Ferroni	1961	7 aprile	dattiloscritta, su carta intestata	autografa		Varie
FN7	Ferroni	Natta	1961	7 settembre	dattiloscritta, su carta intestata			Cattedra a Cagliari
FN8	Ferroni	Caglioti	1961	18 settembre	velina dattiloscritta			Cattedra a Cagliari
FN9	Natta	Ferroni	1961	29 settembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN10	Cocco	Ferroni	1961	21 novembre	dattiloscritta, su carta intestata, con nota manoscritta	autografa		Cattedra a Cagliari
FN11	Ferroni	Piccardi	1961	25 novembre	velina dattiloscritta			Cattedra a Cagliari

Doc.	Mittente	Destin.	Anno	Giorno	Tipo	Firma	Recapito	Tema
FN12	Cocco	Ferroni	1961	27 novembre	manoscritta, su carta intestata	autografa		Cattedra a Cagliari
FN13	Piccardi	Ferroni	1961	27 novembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN14	Fazi	Ferroni	1961	29 novembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa		Cattedra a Cagliari
FN15	Ferroni	Guareschi	1961	30 novembre	velina dattiloscritta	autografa		Cattedra a Cagliari
FN16	Ferroni	Cocco	1961	30 novembre	velina dattiloscritta	autografa		Cattedra a Cagliari
FN60	Ferroni	Cocco	1961	30 novembre	telegramma	autografa		Cattedra a Cagliari
FN17	Bonino	Ferroni	1961	5 dicembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Cagliari	Cattedra a Cagliari
FN18	Natta	Ferroni	1961	19 dicembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN19	Pesce	Ferroni	1962	2 gennaio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN20	Caglioti	Ferroni	1962	3 gennaio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Cattedra a Cagliari
FN21	Nobili	Ferroni	1956	21 agosto		autografa		Varie
FN22	Natta	Ferroni	1962	2 febbraio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze e Cagliari	Ricerca
FN23	Ferroni	Natta	1962	5 febbraio	copia dattiloscritta			Ricerca
FN24	Natta	Ferroni	1962	20 febbraio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze e Cagliari	Ricerca
FN25	Danusso	Ferroni	1962	22 febbraio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Varie
FN26	Natta	Ferroni	1962	24 marzo	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Ricerca
FN27	Natta	Ferroni	1962	19 aprile	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Ricerca

Doc.	Mittente	Destin.	Anno	Giorno	Tipo	Firma	Recapito	Tema
FN28	Ferroni	Natta	1962	4 maggio	copia dattiloscritta			Ricerca
FN29	Lamma	Ferroni	1962	14 maggio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Ricerca
FN30	Ferroni	Natta	1962	3 luglio	copia dattiloscritta	autografa		Ricerca
FN31	Natta	Ferroni	1962	6 luglio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Ricerca
FN32	Natta	Ferroni	1962	16 novembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Ricerca
FN33	Ferroni	Natta	1962	19 novembre	copia dattiloscritta			Ricerca
FN34	Ferroni	Natta	1962	30 novembre	copia dattiloscritta			Perugia
FN35	Ferroni		1962	30 novembre	copia dattiloscritta			Perugia
FN36	Rosita N	Ferroni	1963	21 novembre	manoscritta	autografa		Varie
FN37	Natta	Ferroni	1963	5 dicembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Cagliari	Varie
FN38	Natta		1965	19 gennaio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa (copia)		Ricerca
FN39	Natta	Ferroni	1965	22 aprile	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Cagliari	Chimica Organica a Cagliari
FN40	Natta	Ferroni	1965	10 maggio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Cagliari	Ricerca
FN41	Rosita N	Ferroni	1965	12 maggio	manoscritta	autografa		Varie
FN42	Natta	Ferroni	1965	19 maggio	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze abitazio- ne, copia a Cagliari	Perugia
FN43	Natta	Ferroni	1965	12 ottobre	telegramma		Firenze abitazione	Perugia
FN44	Natta	Ferroni	1965	29 ottobre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze abitazione	Chimica Organica a Cagliari
FN45	Rosita N	Ferroni	1966	12 gennaio	manoscritta	autografa		Perugia

Doc.	Mittente	Destin.	Anno	Giorno	Tipo	Firma	Recapito	Tema
FN56	Natta	Ferroni	1966	14 gennaio	foto con dedica	autografa		
FN46	Natta	Ferroni	1966	15 novembre	manoscritta	autografa		Alluvione
FN47	Natta	Ferroni	1966	22 novembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Alluvione
FN48	Rosita N	Ferroni	1966	27 novembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Alluvione
FN49	Natta	Ferroni	1966	2 dicembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Alluvione
FN50	Natta	Ferroni	1966	19 dicembre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Alluvione
FN51	Natta	Ferroni	1967	31 agosto	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Perugia
FN52	Natta	Ferroni	1967	4 ottobre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Perugia
FN53	Ferroni	Natta	1967	11 ottobre	copia dattiloscritta			Ricerca
FN54	Natta	Ferroni	1967	27 ottobre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	Perugia
FN55	Natta	Ferroni	1968	7 ottobre	dattiloscritta, su carta intestata	autografa	Firenze Istituto	
FN57	Natta		1965	19 gennaio		copia	CNR	

1.6 *Il contesto personale del carteggio Ferroni-Natta*

I contatti tra Giulio Natta e Enzo Ferroni si collocano tra gli anni cinquanta e gli anni sessanta e nascono come collaborazione scientifica tra un già grandissimo nome della chimica internazionale e un giovane ricercatore fiorentino (Fig. 3). Nel 1958, anno in cui inizia lo scambio di lettere conservate, la collaborazione era stata già avviata, anche se non sappiamo in quale occasione. Il momento tuttavia è particolarmente importante perché Natta riceverà il premio Nobel pochi anni più tardi, nel 1963, proprio grazie alle ricerche effettuate negli anni precedenti (Gobbo, 2008).

Il fascicolo, nel suo insieme, inizia con una lettera di Caglioti del 1954. In quell'anno il giovane Ferroni era aiuto di Giorgio Piccardi a Firenze. La carriera accademica di Ferroni però aveva avuto delle difficoltà: sebbene nel 1955 fosse stato nominato libero docente e no-



Figura 3 – Un giovane Enzo Ferroni (secondo da sinistra) negli anni quaranta a Firenze al termine di una partita di tamburello (uno sport antenato del tennis). [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

nonostante fosse già assistente del professor Piccardi, il maestro non sembrava essere in grado di prospettargli un avanzamento di carriera e una collocazione più favorevole. Un considerevole balzo in avanti si concretizzò quindi nel 1962 con la chiamata all'istituto di chimica di Cagliari come professore 'straordinario'⁸. Poi, nel 1965, al momento del pensionamento del professor Piccardi, Ferroni riuscì a tornare nella sua città natale subentrando al maestro alla cattedra di chimica fisica. Il suo soggiorno fuori sede era durato quindi solo quattro anni, tuttavia erano trascorsi vent'anni da quando Ferroni nel 1945 si era laureato. Egli riteneva di non aver ottenuto fino a quel momento il giusto riconoscimento per la sua attività di ricerca: dal 1950 al 1965 aveva infatti dato alle stampe ben novantanove articoli scientifici nonostante la precarietà della sua posizione.

Lo scambio epistolare con Giulio Natta ci consente di dare uno sguardo preciso su un momento decisivo della vita di questo personaggio tratteggiandone sia gli aspetti professionali che quelli più personali e umani. Inoltre, allo stesso tempo, le lettere completano la panoramica sul tessuto accademico e di ricerca che circondava le ricerche di Natta consegnandoci ancora una volta un ritratto, non solo scientifico, di alto spessore.

⁸ Negli anni sessanta la carriera universitaria, dopo i ruoli di assistente e aiuto, cominciava con il titolo di 'professore straordinario' in seguito a chiamata da parte di una facoltà. Dopo tre anni di insegnamento una commissione nominata dal consiglio superiore aveva il compito di verificare l'attività svolta dal professore e di conseguenza promuoverlo a professore 'ordinario' oppure richiedere altri due anni di prova (Talamanca, 2014).

2. *La corrispondenza scientifica (1959-1967)*

2.1 *Attività di Enzo Ferroni tra il 1950 e il 1969*

Il primo lavoro scientifico di Enzo Ferroni si data al 1950 ed è la pubblicazione delle ricerche condotte per la sua tesi di laurea sulla rivista «Lo Sperimentale» (Piccardi *et al.*, 1950). Nel periodo 1950-1969 Ferroni pubblica centoundici articoli, da solo o con collaboratori. I primi nove lavori, condotti insieme al professor Piccardi, riguardano principalmente la tensione superficiale dei liquidi in movimento (Piccardi *et al.*, 1951) (Piccardi *et al.*, 1952 a,b,c,d) (Piccardi *et al.*, 1956). Dal 1953 inizia la collaborazione con la professoressa Gabriella Gabrielli che, fino al 1969, condurrà a più di trenta pubblicazioni comuni, in un primo momento incentrate principalmente sulla tensione superficiale e sulla formazione di complessi, oltre che sul polimorfismo, poi dal 1959 sulle transizioni di fase delle macromolecole (Ferroni *et al.*, 1956 a,b). Dal 1957 si aggiunge ai collaboratori di Ferroni un'altra figura significativa, la professoressa Augusta Ficalbi, che si occuperà con Ferroni di ricerche su chelati e su film monomolecolari di varia natura, tra cui, molto importante, lo studio sul tributilfosfato, impiegato poi con grande successo nel restauro, per lo stacco degli affreschi (Ferroni, Ficalbi, 1960) (Ferroni, 1984). Infine, tra il 1955 e il 1969, collaboreranno con Ferroni anche il professor Cocchi (autore di sedici lavori comuni tra il 1955 e il 1961, principalmente sull'epitassia) i professori Orioli e Sabatini e poi Tiezzi, Giovagnoli, Baistrocchi e in misura minore altri ancora⁹ (Ferroni, Cocchi, 1958 a,b).

2.2 *Panoramica sulla collaborazione scientifica tra Ferroni e Natta*

Nell'archivio di Giulio Natta il nome di Ferroni è presente tra i più stretti corrispondenti dello studioso. Si legge infatti:

Il carteggio intrattenuto da Giulio Natta in Italia, tra il 1953 e il 1968, con colleghi universitari, personalità, Enti, associazioni culturali, riviste scientifiche e persone che a lui si rivolgevano per vari motivi, è conservato in 15 raccoglitori/cartelle. Particolarmente nutrita è la corrispondenza, riguardante essenzialmente argomenti scientifici (risultati di esperienze, discussioni), con:

- Piero Pino, dal 1957 (anno del suo trasferimento all'Università di Pisa);
[...]
- Enzo Ferroni (Università di Cagliari e poi di Firenze);
- Alfonso Maria Liquori (Università di Napoli e poi di Roma)
- Guido Sartori (Università di Roma e poi di Trieste)¹⁰.

Nel lavoro del 1965 di Natta, Ferroni e Gabrielli, dal titolo *Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri*, le ricerche di tensione superficiale, che caratterizzavano già in particolar modo l'attività scientifica di Ferroni, si ap-

⁹ Ferroni è stato anche il maestro del professor Piero Baglioni e del professor Luigi Dei, che è attualmente rettore del nostro ateneo, ma le loro pubblicazioni comuni si riferiscono a un periodo successivo rispetto a quello esaminato in questa sede.

¹⁰ <<http://www.giulionatta.it/ITA/archivio.html>> (03/2020).

plicano ad alcune delle macromolecole ottenute nei laboratori di Milano del professor Natta (Natta *et al.*, 1965). Nello specifico, il lavoro prende in esame le proprietà superficiali, in funzione della temperatura, di soluzioni di macromolecole apolari (polimeri idrocarburici) in solventi apolari, grazie al tensiometro bifilare ad anello. Si giunge alla conclusione, relativamente alle transizioni di primo ordine, che le temperature di fusione diminuiscono con l'aumentare delle ramificazioni e il diminuire del peso molecolare del polimero in esame. Si riscontra inoltre una diminuzione di tale temperatura alla diminuzione della purezza sterica e si evidenzia che i polimeri polimorfi presentavano variazioni nella temperatura di fusione anche in coincidenza con la trasformazione polifasica.

Già negli anni precedenti al 1965 però, precisamente a partire dal 1959, il professor Natta in sette diverse occasioni aveva presentato¹¹ i lavori di Ferroni e Gabrielli all'Accademia nazionale dei Lincei:

1. Ferroni E., Gabrielli G., *Soluzioni solide benzolo-tiofene e attività capillare delle loro soluzioni esaniche in funzione della temperatura. Presentata dal socio Giulio Natta*, Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, Roma 1959;
2. Ferroni E., *Un nuovo metodo per la determinazione delle temperature di transizione del 2° ordine di alti polimeri. Presentata dal socio Giulio Natta*, Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, Roma 1959;
3. Ferroni E., Gabrielli G., *Determinazione della temperatura di transizione nei polietilene. Presentata dal socio Giulio Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, Roma 1960;
4. Ferroni E., Gabrielli G., *Transizione di fase nei film di adsorbimento di poliisoprene trans. Presentata dal socio G. Natta*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXI (1-2), 1961, p. 47;
5. Ferroni E., Gabrielli G., *Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano. Presentata dal socio Giulio Natta*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1963;
6. Ferroni E., Gabrielli G., *Transizione di fase nei film di adsorbimento di paraffina. Presentata dal socio G. Natta*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXVI (3), 1964, p. 374;
7. Ferroni E., Gabrielli G., *Transizione di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare. Presentata dal socio G. Natta*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXVI (6), 1964, p. 844.

La prima pubblicazione introdotta da Natta descrive alcune proprietà delle soluzioni solide di *benzolo-tiofene*. Il secondo e il terzo articolo trattano metodi per la determinazione della temperatura di transizione di macromolecole (temperatura di transizione del 2° ordine di alti polimeri e temperatura di transizione di polietilene). Gli ultimi quattro lavori riguardano osservazioni sulle transizioni di fase di film di *poliisoprene trans* e di altri tre diversi composti: esa-

¹¹ La 'presentazione' era ed è tuttora una consuetudine dell'Accademia, che pubblica anche brevi note di non soci «purché presentate da un Socio, il cui nome figura in tale veste nella pubblicazione» (<<http://www.lincei.it/>>, 03/2020).

cloroetano, paraffina e polietilene lineare. Sono tutti lavori in qualche modo preliminari alla pubblicazione comune del 1965, nei quali si evince in varie molecole che la tensione superficiale dei films superficiali decresce regolarmente con l'aumentare della temperatura fino in prossimità del punto di transizione del primo e del secondo ordine del soluto, quindi risale per raggiungere un valore massimo in corrispondenza di detto punto per poi riprendere a decrescere regolarmente. Anche da questo si dimostra l'esistenza di un film di adsorbimento nel quale le molecole coinvolte presentano un ordinamento relativo non dissimile da quello di un solido.

In fondo a ognuna delle sette pubblicazioni troviamo i ringraziamenti degli autori al professor Natta e ai suoi collaboratori: «per la possibilità di estendere questi studi», «per i preziosi consigli dati», «per il valido aiuto» e «per la preziosa guida nello svolgimento del lavoro».

La presentazione da parte di Natta era indispensabile non essendo né Ferroni né la Gabrielli soci dell'accademia stessa, ma testimonia senza dubbio l'interesse del professore per il lavoro del chimico fiorentino e dei suoi coautori.

2.3 *Le lettere*

Il fascicolo della corrispondenza scientifica tra Ferroni e Natta in realtà si apre con una lettera di Luigi Rolla che evidentemente Ferroni considerava strettamente correlata alle argomentazioni successive¹². Nella lettera che conserviamo il professor Rolla informa Ferroni di aver letto le sue note e che le presenterà all'Accademia dei Lincei, di cui era socio. Secondo Rolla, i fatti interessanti osservati assumerebbero un valore molto maggiore se fossero più numerosi, consiglia quindi a Ferroni di preparare una memoria con più solventi e più soluti. In questo modo ipotizza che forse sarebbe possibile arrivare a una legge (Ferroni, Gabrielli, 1956; Ferroni *et al.*, 1956).

La prima lettera di Natta a Ferroni è del 1958 ed è anche tra le più lunghe di tutta la corrispondenza. Nella pagina iniziale il professore dà alcune indicazioni su come valutare la possibilità di aiuti economici per il suo Istituto da parte degli Stati Uniti. Nella seconda parte della lettera invece Natta analizza la condizione presente di Ferroni, ponendosi e ponendogli l'interrogativo riguardo al fatto che le ricerche da condurre a Firenze sulle macromolecole, pur potendo «portare a risultati di notevole importanza per una maggiore conoscenza di certi particolari processi [...] e contribuire a risolvere certi problemi per noi di notevole interesse teorico», potrebbero risultare per il giovane professore eccessivamente gravose, sia per la scarsità delle risorse e delle apparecchiature in sua dotazione, che per il rischio che egli suddivida la sua analisi scientifica in un numero troppo elevato di argomenti.

Lo sguardo di Natta è rivolto da un lato alle eccellenze degli U.S.A. e della Germania: è quello il livello a cui anche l'Italia deve mirare a collocarsi. Dall'altro lato è indirizzato a Ferroni, alle sue eventuali difficoltà ma soprattutto alle sue potenzialità, che devono essere ottimizzate per poter dare i risultati migliori, e non disperse. In ciò Natta si conferma un «maestro» e la conseguente produzione scientifica dà prova di come la collaborazione tra i due chimici sia stata impostata fin dall'inizio nel modo più proficuo e corretto.

¹² Luigi Vittorio Rolla (1882-1960), allievo di Guido Pellizzari, insegnò prima all'Università di Firenze e poi a quella di Genova, dove si occupò soprattutto delle terre rare. A Genova ebbe come assistente Giorgio Piccardi, che sarà poi il maestro di Ferroni.

La lettera seguente è del 2 febbraio 1962, successiva alla prima presentazione dei risultati comuni all'Accademia dei Lincei, che è del 1959, e precedente di un anno rispetto alla pubblicazione di Ferroni e Gabrielli presentata ai Lincei nel 1963. Il professor Natta comunica di aver esaminato i valori delle misure sulla tensione superficiale dei polimeri che erano stati mandati a Ferroni per essere analizzati (polibutadiene e polipropilene estratto con diversi solventi). I dati evidenziano un andamento che non appare chiaro, per questo motivo Natta suggerisce a Ferroni di portare con sé tutti i risultati conseguiti nella sua prossima visita a Milano, in modo da poter dedicare qualche ora alla discussione degli aspetti termodinamici del fenomeno emerso dalle misure. Il professore inoltre è interessato a sapere se il *polibutadiene 1,4 cis* ad alta purezza sterica abbia rivelato delle irregolarità nelle curve della tensione superficiale alle temperature di sessanta e trenta gradi centigradi dato che nell'impiego pratico mostra un fenomeno di incoerenza, cioè uno 'sbriciolamento' in prossimità di questi valori termici.

Ferroni risponde il 5 febbraio spiegando come siano state effettuate le misure e propone un appuntamento per l'incontro di Milano per il 10 o il 13 febbraio. La lettera seguente di Natta è del 20 febbraio, quindi successiva alla visita concordata (tra le due si colloca una lettera di Ferroni mancante); Natta suggerisce di determinare la tensione superficiale di sostanze macromolecolari con un 'solvente theta', cioè con un solvente per il quale a una determinata temperatura non esiste alcuna interazione tra solvente e soluto. Lo informa inoltre che manderà a Firenze, tramite il dottor Ciampelli, un campione di *polibutadiene 1,4 cis* 'fresco'.

Circa un mese dopo, il 24 marzo, il professor Natta risponde alla lettera di Ferroni del 22, dichiarando di non aver niente in contrario al fatto che Ferroni possa anticipare, in occasione del congresso di Napoli, qualcosa a suo nome relativo alle misure effettuate, ma che egli ha in programma di pubblicare un lavoro di carattere generale che includerà anche il nome del Ferroni¹³.

La corrispondenza riprende a luglio del 1962, quando Ferroni è diventato professore straordinario a Cagliari. Il tema centrale delle lettere è ancora quello della misura della tensione superficiale di polimeri sintetizzati al Politecnico. Ferroni accompagna la lettera con una relazione dettagliata dei risultati ottenuti nell'esame della variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura per le soluzioni di polipropilene di basso peso molecolare forniti dal professor Italo Pasquon ovvero *cis-butene - etene* (alternato) e per le soluzioni di Marlex.

Nella lettera del 3 luglio seguente Ferroni descrive a Natta un apparecchio per seguire la formazione e le modificazioni strutturali dei films di adsorbimento, sul quale ha lavorato a Bellevue dal professor Trillat e che vorrebbe acquistare per il suo laboratorio. Invia inoltre una seconda relazione e altri grafici sulle soluzioni di Marlex. Anche la lettera successiva è incentrata sullo strumento per lo studio della cinetica di formazione degli strati interfacciali. Il professor Natta risponde ringraziando per i grafici relativi al polipropilene a basso peso molecolare, residuo all'estrazione metabolica. Secondo il professore il complesso dei dati potrà effettivamente essere usato per una pubblicazione comune, raffrontando i risultati emersi con altre proprietà fisiche, escludendo un campione di polipropilene sindiotattico che ha invece purezza sterica superiore.

Il 16 novembre 1962 Natta invita Ferroni a Milano pregandolo di nuovo di portare con

¹³ Non risulta infatti che Ferroni abbia fatto alcuna comunicazione in tale occasione (Archivio Ferroni).

sé tutti i dati degli esperimenti condotti fino a quel momento per poter discutere del fenomeno nel suo complesso e poter così decidere se proseguire o meno le ricerche in tale direzione.

Ferroni risponde però il 19 novembre come se non avesse ricevuto la lettera precedente. Probabilmente gli spostamenti tra Firenze e Cagliari comportavano anche questo tipo di inconvenienti. Chiede un appuntamento al professore per «trarre dai Suoi consigli serenità ed entusiasmo a meglio operare». Ha inviato a parte una relazione sulle soluzioni di polistirolo. Desidererebbe un colloquio perché, con la professoressa Gabrielli, sta conducendo uno studio per giungere alla spiegazione termodinamica dei fatti descritti negli anni precedenti prendendo spunto dall'andamento delle soluzioni diluite.

La lettera successiva di carattere scientifico è del maggio 1965. Sono passati due anni e mezzo e nel frattempo Giulio Natta ha vinto il premio Nobel per la chimica. Chissà se la spiegazione termodinamica del comportamento dei polimeri ipotizzata da Ferroni aveva convinto il professor Natta a continuare quel tipo di ricerche, in quell'incontro del novembre 1962 di cui però non abbiamo traccia!

In ogni caso nel 1965 la collaborazione sta proseguendo a pieno ritmo. Tra il dicembre 1962 e il maggio 1965 Natta aveva presentato altri due articoli di Ferroni e collaboratori all'Accademia dei Lincei (Ferroni, Gabrielli, 1964 a,b). Nel gennaio 1965 è in stampa la pubblicazione comune su «La Chimica e l'Industria», lavoro in cui trovano spazio molte delle osservazioni condotte con Ferroni nel periodo precedente (Natta *et al.*, 1965). Infine, la lettera di presentazione di Giulio Natta per Enzo Ferroni che pubblichiamo come primo esemplare del carteggio (*vedi infra*), è datata 19 gennaio 1965.

Tornando al 10 maggio 1965, Natta consiglia Ferroni di presentare il prima possibile un'errata corrige per un suo lavoro, di cui lui stesso si è accorto, prima che lo facciano altri colleghi toscani, dai quali sono giunte a lui circostanziate osservazioni. Dice di non aver ancora comunicato la correzione al professor Girelli perché aspettava il suo parere e che se lo desidera potrà ritardarla.

Il 29 ottobre Natta comunica a Ferroni di aver predisposto per le analisi alcuni campioni di polietilene lineare e miscele di due polimeri fluorurati.

Passano altri due anni e nell'ottobre 1967 Ferroni scrive a Natta allegando una relazione sul lavoro svolto sui polimeri innestati polistirolo-polibutene, di cui ha analizzato il comportamento in relazione a quello presentato da componenti che formano cristalli misti. Ringrazia il professore per il suo parere favorevole al proseguimento delle ricerche chimico-fisico sulle macromolecole e conferma di aver ricevuto i campioni del dottor Severini, per uno studio sulla verifica sperimentale della teoria di Huggins sulla distribuzione e l'orientamento di macromolecole in film di spandimento. Ferroni conclude dicendo di aver pregato l'editore dell'annuario dell'Enciclopedia della Scienza e della Tecnica di ritardare la pubblicazione del volume, per avere l'onore di pubblicare nel primo numero della rivista nella sua 'nuova veste' un articolo di Giulio Natta (Natta *et al.*, 1968).

3. *La corrispondenza privata (1954-1966)*

Le lettere che compongono il gruppo 'B' sono state classificate come lettere di corrispondenza privata. Gli argomenti esposti non sono di natura scientifica, ma di carattere personale,

anche se si tratta per lo più di questioni accademiche. La corrispondenza verte principalmente su quattro tematiche: la chiamata di Ferroni alla cattedra di chimica fisica dell'Università di Cagliari nel 1962, le congratulazioni espresse a Natta per la vincita del premio Nobel, la soddisfazione per il raggiungimento del titolo di ordinario per Ferroni e il conseguente ritorno a Firenze nel 1965, e le preoccupazioni e gli aiuti in seguito all'alluvione di Firenze del 1966.

3.1 *La carriera del giovane Ferroni: l'Operazione chiamata a Cagliari – 1961*

La vicenda del conferimento della cattedra di chimica fisica all'Università di Cagliari, dove Ferroni insegnò dal 1962 al 1965, può essere interamente ricostruita grazie alle lettere conservate, partendo da una lettera del professor Vincenzo Caglioti del 6 agosto 1954. Nella vicenda si intrecciano i nomi di alcuni tra i più importanti chimici del tempo: oltre a Giulio Natta e Vincenzo Caglioti, Giovanni Battista Bonino, Remo De Fazi, Giorgio Piccardi e anche importanti naturalisti come Celso Guareschi. Allo stesso tempo è significativo sottolineare che le richieste di aiuto di Ferroni non ebbero alcun esito concreto e che egli riuscì a ottenere la cattedra di Cagliari e quindi un ruolo da professore all'interno di una università italiana grazie alle sue sole forze.

Le lettere che descriviamo erano state raggruppate dallo stesso Ferroni in un fascicolo intitolato¹⁴: *Natta-Caglioti-Cagliari. Operazione chiamata a Cagliari – 1961*.

Un personaggio fondamentale in questa vicenda è quindi Vincenzo Caglioti¹⁵. Il 6 agosto 1954 il professor Caglioti scrive a Ferroni ringraziandolo per averlo reso partecipe dei suoi programmi e gli garantisce il suo appoggio. Lo invita per l'autunno seguente a tenere un seminario sulle sue ricerche a Roma e gli propone di discutere in quell'occasione di ulteriori progetti comuni.

Tra quelle conservate, la prima risposta di Ferroni a Caglioti segue di sette anni la lettera precedente ed è infatti datata 18 settembre 1961. Pochi giorni prima Ferroni aveva scritto anche al professor Natta dichiarandosi molto felice della possibilità prospettatagli di continuare a Firenze le ricerche sulle macromolecole. Sullo stesso tema però il 18 settembre Ferroni usa con Caglioti toni molto diversi: si dimostra stanco e forse esasperato, sono passati diversi anni e sta infine perdendo la speranza di poter vincere una cattedra all'interno dell'Università. Sostiene di confidare nella possibilità di un concorso a Perugia ma lo scoraggiamento è grande. Dice a Caglioti che il professor Canneri a Firenze ripete: «Uno alla volta» ma per Ferroni queste parole non sono confortanti e si esprime così: «spero in lei, spero in Natta, spero in Perugia. Spero nella mia pazienza!».

Natta risponde a Ferroni il 29 settembre 1961 proponendogli un incarico come direttore di ricerca del CNR con uno stipendio superiore alle duecentocinquantamila lire mensili. Si

¹⁴ Forse con una certa ironia?

¹⁵ Vincenzo Caglioti (1902-1998) dopo la laurea a Napoli dal 1936 era stato professore di chimica generale e inorganica a Firenze per poi passare nel 1938 all'Università di Roma "La Sapienza" dove rimase fino al 1977, prima come titolare della cattedra di chimica fisica e poi di quella di chimica generale e inorganica. A Roma ricoprì più volte l'incarico di direttore dell'Istituto di chimica generale e fu tra i fondatori del "Centro di ricerche di Strutturistica" per lo studio delle relazioni tra legame chimico e reattività dei solidi. Fu eletto presidente del CNR dal 1965 al 1972. Socio dell'Accademia nazionale dei Lincei, nel 1957 ne ricevette il prestigioso premio per la chimica.



Figura 4 – Enzo Ferroni a Milano nel 1948. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

trattava di una retribuzione maggiore di quella di un professore universitario di prima nomina. Il contratto sarebbe stato con l'Istituto Nazionale delle Macromolecole, nella sezione di Milano, cioè in quella diretta dallo stesso Natta e sarebbe stato incentrato sul proseguimento dello studio sulla tensione superficiale delle soluzioni di vari polimeri. Le ricerche avrebbero potuto svolgersi prevalentemente a Firenze con frequenti visite a Milano per l'esposizione degli avanzamenti ottenuti. La proposta, che appare allettante, non fu accolta da Ferroni ma non ne conosciamo la ragione esatta.



Figura 5 – Giorgio Piccardi con il modello da lui costruito che riproduce il moto ellittico del Sole. Il movimento della galassia ipotizzata da Piccardi, con le conseguenze prodotte sulle Terra, è noto come la sua particolare ‘ipotesi solare’. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

Due mesi dopo la comunicazione precedente, il 21 novembre, Ferroni riceve una lettera di Giovanni Cocco, professore all’istituto di mineralogia e petrografia dell’Università di Cagliari, con un suggerimento inatteso. Risulta che a Cagliari ci siano diversi posti vacanti e uno di questi essendo proprio relativo alla chimica fisica potrebbe interessare Ferroni. Alcuni professori ordinari inoltre potrebbero sostenere la sua candidatura a patto che egli rimanga nella città per almeno tre anni. Giovanni Cocco invita Ferroni, se è interessato, a far pervenire al più presto la sua richiesta al preside di facoltà, professor Celso Guareschi, e a recarsi in Sardegna per poterne parlare di persona.

Guareschi era uno stimato naturalista, studioso di entomologia e di citologia; proprio nel 1962 aveva ricevuto la medaglia d’oro ai Benemeriti della Scuola della Cultura e dell’Arte, onorificenza che sarà accordata anche a Ferroni circa quindici anni più tardi.

Ferroni non riuscendo a capire cosa fosse più conveniente per lui, dopo aver scritto al professor Cocco senza tuttavia avergli fornito una risposta chiara, il 25 novembre manda un espresso in Austria per chiedere consiglio al suo maestro, il professor Giorgio Piccardi, che si trovava a Vienna, in Annagasse 8/8, presso Neff (Fig. 5).

Il 27 novembre intanto il professor Cocco ricontatta Ferroni, perché aveva ricevuto la sua comunicazione e l’aveva fatta leggere anche al professor Rossetti, ordinario di mineralogia. I due professori concordano nel sostenere che per Ferroni i tempi stringono e che, se la proposta veramente lo interessa, deve scrivere immediatamente al preside di facoltà facendosi avanti e chiedendo un appuntamento prima che «la cattedra sia fagocitata da qualche altro insegnamento». Rossetti aggiunge che la visita può essere anche molto breve e durare un solo giorno se Ferroni riesce a prendere un aereo da Pisa o da Roma.

Giunge nella stessa data anche la risposta di Piccardi. La proposta di Cagliari gli appare concreta e realizzabile. Non ritiene grave l'impegno dei tre anni da passare sull'isola, infatti dopo soli quattro anni può già prospettarsi il ritorno definitivo a Firenze. Suggerisce a Ferroni di non preoccuparsi del professor Cagliari e di ciò che questi poteva avergli promesso o prospettato; secondo Piccardi, una volta in cattedra infatti la sua posizione sarebbe cambiata anche nei confronti dei cosiddetti 'grandi' di allora. Consiglia a Ferroni di scrivere subito a Giovanni Cocco e al preside della facoltà di Cagliari, dichiarandosi interessato e facendo precedere la lettera da un espresso. I particolari pratici relativi alla loro personale collaborazione scientifica, che Ferroni temeva di perdere, si sarebbero potuti chiarire successivamente perché a suo avviso la cattedra era in quel momento una questione «infinitamente» più importante e urgente.

Ma perché Piccardi era in Austria? Nel 1961 il professore stava lavorando sui «fenomeni fluttuanti», tema che poi lo terrà costantemente impegnato anche nei dieci anni successivi; la sua pubblicazione più importante sull'argomento è infatti proprio del 1962 (Piccardi, 1962). Per questo motivo Piccardi trascorreva alcuni periodi dell'anno a Vienna dove poteva avvalersi di collaborazioni scientifiche internazionali, fondamentali per le sue particolari (e controverse) ricerche e dove risiedeva anche la sua compagna¹⁶, Dorothea Neff. La Neff invece era un'attrice, in Austria abbastanza famosa, che era stata protagonista di una storia di coraggio e generosità. Durante la Seconda guerra mondiale per quattro anni aveva nascosto nel proprio appartamento un'amica ebrea, Lili Schiff, sottraendola in questo modo alla persecuzione nazista. Aveva inscenato il suicidio dell'amica, facendo reperire anche un biglietto di addio con la sua firma autografa. Poi nei mesi successivi aveva invitato più volte nella sua casa gli ufficiali tedeschi, recitando privatamente per loro, affinché fosse allontanato da sé e dalla sua abitazione ogni possibile sospetto¹⁷. Per queste ragioni nel 1979 Dorothea Neff sarà insignita da Yad Vashem del titolo di 'Giusto tra le Nazioni'¹⁸.

Tornando intanto alla vicenda del nostro giovane professore, per quanto riguarda la cattedra di chimica fisica a Perugia, il 29 novembre scrive a Ferroni anche Remo De Fazi, preside della facoltà di scienze di Pisa. De Fazi gli comunica che Roma e Napoli ancora 'non si decidono' a chiamare un chimico fisico. Il consiglio superiore si sarebbe riunito il successivo 11 dicembre ma non era ancora pervenuto l'ordine del giorno. Anche per quanto riguardava la possibile cattedra a Perugia non c'era ancora alcuna nuova notizia e quindi tutto ciò che lui avrebbe potuto fare era assicurare la sua vigile attenzione affinché non fossero commesse altre ingiustizie.

Quindi anche la strada di una cattedra a Roma o a Perugia si presenta molto incerta e così il 30 novembre, seguendo nel dettaglio i consigli del professor Piccardi, Ferroni scrive a Guareschi dichiarandosi a disposizione per un colloquio e facendo precedere la risposta da un telegramma. Lo stesso giorno scrive anche a Giovanni Cocco comunicandogli di aver informato il preside della sua disponibilità. Ferroni dice che se la proposta sarà accettata «sarà essenzialmente per merito suo». A questo punto non rimane che attendere che il professor Guareschi lo convochi a Cagliari.

¹⁶ Piccardi era in realtà coniugato con la signora Nella Forti, dalla quale aveva avuto tre figlie.

¹⁷ The International Raoul Wallenberg Foundation <https://www.raoulwallenberg.net/general/dorothea-neff-austria/>.

¹⁸ Giusti tra le Nazioni (s.d.), < <http://www.yadvashem.org/righteous/stories/neff.html>>.

Passano alcune settimane e il 19 dicembre il professor Giulio Natta contatta Ferroni a proposito della chiamata Cagliari, di cui ha saputo da Nasini¹⁹. Si congratula con lui e gli comunica che la lettera del 14 dicembre (mancante) è superata a questo punto dagli avvenimenti. Anche un suo allievo, il professor Corradini, è stato un anno a Cagliari e si è trovato molto bene. Se Ferroni vuole continuare le ricerche intraprese insieme potrà eventualmente essere stipulato successivamente un contratto per coprire le spese del suo istituto.

Il 2 gennaio 1962 Ferroni riceve una nota dal professor Biagio Pesce, direttore dell'istituto di chimica fisica di Roma. Il professor Pesce ha saputo della sua sistemazione in Sardegna ma sostiene che questa collocazione abbia preceduto solo di pochi giorni una proposta che aveva in serbo per lui perché contava di poter tener fede all'impegno preso a suo tempo per la cattedra a Roma, come assicurato da Caglioti. Il professor Pesce conclude dicendo che seguirà sempre con simpatia la carriera di Ferroni.

Il 3 gennaio gli scrive infine anche il professor Caglioti: innanzitutto lo rassicura dicendo che saperlo finalmente sistemato gli fa piacere. Lo consiglia in ogni caso di tenere d'occhio la cattedra di chimica generale a Roma e gli conferma di poter continuare a contare sul suo appoggio.

Nonostante la sistemazione sicura a Cagliari, Ferroni infatti è sempre intenzionato a spostarsi dall'isola, verso Roma oppure verso Perugia. Qualcuno deve avergli fatto capire che il trasferimento è possibile, ben prima dei tre anni stabiliti.

In primavera di quello stesso anno, il 19 aprile 1962, il professor Natta gli assicura che alla prima occasione utile ne avrebbe parlato di nuovo con Caglioti e anche nella lettera del 6 luglio conclude con queste parole: «Spero di vedere entro il mese il Prof. Caglioti, e mi riprometto in tale occasione di ritornare sull'argomento che Le sta a cuore sulla attuabilità di un suo trasferimento a Perugia».

Le speranze di Ferroni però non si concretizzano. Il 30 novembre informa il professor Natta che la sua domanda a Perugia non è stata accolta; potrebbe fare ricorso ma così bloccherebbe ben due concorsi e non vuole ostacolare ingiustamente altre persone. Ha ritirato la sua candidatura anche dal concorso per Roma (forse quello per la cattedra di chimica generale di cui parlava Caglioti?) perché sapeva che avrebbe partecipato anche il dottor Raffaele Ercoli, collaboratore di Natta, e anche in questo caso non voleva essere inutilmente di ostacolo.

Lo stesso giorno, dopo l'incontro con il professor Bolli, Ferroni scrive ai colleghi perugini. A suo parere la facoltà ha voluto favorire il dottor Fava e il suo ricorso ne avrebbe invalidato la chiamata ma non avrebbe fatto spazio alla sua candidatura. Conclude dicendo che di Perugia gli rimarrà sempre il ricordo della loro amicizia e della amabilissima figura del professor Bolli.

Il 5 dicembre scrive a Ferroni il professor Giovanni Battista Bonino dell'istituto di chimica applicata dell'Università di Genova. Forse Ferroni sperava infine nella possibilità di un trasferimento a Genova, ma anche questa strada non è percorribile. Il professor Bonino ha l'impressione che Ferroni si sia mosso tardi se era interessato a una cattedra nella sua città, si augura in ogni caso che le sue aspirazioni per una sede definitiva più conforme ai suoi desideri saranno soddisfatte. Gli comunica inoltre che il comitato per la chimica del CNR ha

¹⁹ Si tratta di Antonio Giuseppe Nasini, collaboratore del professor Natta, figlio del chimico Raffaello Nasini e nipote di Giacomo Ciamician.

proposto a suo favore l'assegnazione di due milioni e mezzo di lire per il programma in corso, più una borsa di studio per un giovane. Si augura che questo sia soltanto l'inizio di concreti aiuti da parte del CNR.

Quindi per il momento la cattedra di Cagliari è per Ferroni l'unica sicurezza e la sola possibilità concreta di proseguire il suo lavoro.

Così comincia la sua attività di ricerca e di insegnamento in Sardegna che gli porterà in realtà discrete soddisfazioni e che in effetti lo tratterà lontano da Firenze solo per tre anni.

A Ferroni vengono affidati i corsi di chimica fisica e di chimica generale; il titolare della cattedra di chimica generale infatti, il professor Ferro, arriverà soltanto successivamente.

Nel 1964 Ferroni viene raggiunto a Cagliari da due assistenti fiorentini, il dottor Rovida e il dottor Tiezzi; il primo è incaricato dell'insegnamento di chimica macromolecolare e il secondo del corso di esercitazioni di chimica fisica.

Ferroni continua intanto a spostarsi tra Firenze e la Sardegna e quasi tutti i mesi si assenta da Cagliari almeno per una settimana per seguire direttamente le attività fiorentine e anche per mirate visite al Politecnico. Parallelamente cominciano anche nel suo istituto ricerche di strutturistica X, soprattutto sugli xantati (Carta *et al.*, 1964; Ferroni, Rovida, 1964). Viene condotto uno studio per la Monteponi, la società che produceva il piombo dalla galena. Per cercare di arricchire il minerale utile rispetto alla ganga vengono impiegati processi di flottazione utilizzando xantati. È un problema di tipo interfase che Ferroni riesce a risolvere brillantemente (Colli *et al.*, 2014).

Ricordano oggi i suoi collaboratori di allora che, partendo da Firenze in mattinata, riuscivano a imbarcarsi alle diciannove da Civitavecchia e arrivavano a Cagliari un po' prima delle nove del giorno seguente, in tempo per cominciare a fare gli esami. Fin dalle prime settimane Ferroni era in grado di descrivere accuratamente tutte le isole nel golfo di Cagliari: nei tempi vuoti della traversata si era studiato perfettamente e apparentemente senza sforzo, come era nel suo carattere, tutta la storia e la geografia della città (Colli *et al.*, 2014).

3.2 *La vincita del Nobel nell'autunno del 1963*

Nell'anno successivo rispetto a quello della chiamata di Ferroni a Cagliari il professor Giulio Natta verrà insignito del premio Nobel, il più alto riconoscimento scientifico per la chimica, attribuito quell'anno per la prima volta a un chimico italiano.

Il premio Nobel, con Karl Ziegler, viene loro assegnato per la messa a punto di catalizzatori capaci di orientare la stereochimica della reazione di polimerizzazione del propilene producendo polipropilene isotattico.

Si trattava del punto di approdo di una lunga serie di ricerche, che avevano impegnato il professor Natta e i suoi collaboratori fin dalla fine degli anni trenta. Già dal decennio precedente rispetto all'inizio dell'attività di Natta, il professor Hermann Staudinger (premio Nobel per la chimica nel 1953) aveva scoperto che molte 'macromolecole' esistenti in natura e da secoli utilizzate dall'uomo, come fibre cellulosiche o gomme naturali, contenevano un numero elevatissimo di piccole molecole uguali, a basso peso molecolare, chiamate unità monomeriche, che si concatenavano in modo regolare nello spazio. Sulla base di queste ricerche, il professor Karl Ziegler di Mulheim, lavorando sull'etilene a bassa pressione, era riuscito a mettere a punto dei catalizzatori che consentivano di ottenere macromo-

lecole lineari senza irregolarità di struttura a differenza di ciò che avveniva in precedenza allorché, sintetizzando per via radicalica, era impossibile impedire la formazione di ramificazioni. Il polietilene ottenuto dal professor Ziegler presentava in questo modo caratteristiche tecniche e meccaniche più favorevoli (ad esempio maggiore densità e più alta temperatura di fusione) (Natta, 1966). Il professor Natta e i suoi collaboratori, partendo dai catalizzatori di Ziegler, modificandoli e applicandoli alla polimerizzazione delle α -olefine e delle olefine, erano riusciti a produrre macromolecole in cui era possibile controllare la regolarità delle unità monomeriche nello spazio. Queste nuove macromolecole artificiali erano state definite 'isotattiche' se tutti gli atomi di carbonio avevano la medesima configurazione sterica e 'sindiotattiche' se, invece, atomi di carbonio con configurazione opposta si alternavano in modo regolare nello spazio (le macromolecole erano invece definite 'atattiche' se non presentavano alcuna regolarità).

Solo con la scoperta di questo tipo di polimerizzazione, definita 'stereospecifica', era stato possibile introdurre nuovi tipi di gomme con proprietà uguali o anche superiori alla gomma naturale. Si trattava quindi di una fondamentale scoperta scientifica, «l'avvenimento più importante sia da un punto di vista sia scientifico che tecnico dopo le scoperte di Staudinger nel campo delle macromolecole» (Natta, 1966). Questo perché, da un lato, era stato individuato il meccanismo che regolava la polimerizzazione di materiali come la gomma o le fibre cellulosiche, mentre dall'altro si prospettavano enormi potenzialità industriali per le sorprendenti caratteristiche presentate dalle molecole stereoregolari. Il professor Natta pensava addirittura che la sua 'gomma artificiale', da cui si sarebbero potute ricavare fibre tessili a basso costo, avrebbe consentito alle popolazioni più povere di acquistare beni altrimenti inaccessibili e al tempo stesso di emanciparsi dalla coltivazione forzata del cotone e della gomma naturale per scopi tecnici.

La comunicazione della vincita del Nobel si colloca alla fine dell'ottobre 1963. La signora Rosita Natta risponde a Ferroni il 21 novembre ringraziandolo del gradito regalo inaspettato dalla Sardegna, dei dolci e del piatto scolpito, che diverrà per loro ricordo di giornate così particolari e dense di avvenimenti. Dice a Ferroni che se sarà a Milano prima della loro partenza per Stoccolma (il professor Natta ritirerà il premio nella cerimonia del 12 dicembre 1963) saranno molto lieti di riceverlo nella loro casa. Il 5 dicembre risponde anche Giulio, ringraziandolo per la partecipazione alla loro gioia.

3.3 1965: Ferroni ordinario rientra infine a Firenze

Nel 1965 Enzo Ferroni, divenuto ordinario, riesce a concretizzare il tanto auspicato rientro a Firenze. Le lettere tra i due professori hanno assunto progressivamente un carattere più informale. Natta scrive il 22 aprile ringraziando Ferroni per quanto ha potuto fare nell'ambiente studentesco per appoggiare l'istituzione di una cattedra di chimica organica e industriale presso il suo ateneo. La signora Rosita Natta risponde il 12 maggio ringraziandolo a sua volta per la damigiana di vino inviata dalla Sardegna che dice «inaugureranno» insieme quando Ferroni andrà a trovarli a Milano. Parla poi brevemente del figlio, investito da un'automobile l'anno precedente nel periodo pasquale e che dovrà presto operarsi di appendicite. Ringrazia Ferroni anche per i bulbi di iris fiorentini che proprio in quei giorni sono in fiore, rallegrando la loro abitazione.

La settimana seguente, il 19 maggio, il professor Natta scrive a Ferroni perché il giorno successivo dovrà incontrare il professor Caglioti e gli è giunta voce che le persone che erano sfavorevoli alla sua chiamata a Firenze proporrebbero di affiancare alla cattedra di chimica fisica una di spettroscopia molecolare in modo da potersi avvalere sia di Ferroni che di un altro candidato.

È proprio quello che avviene: sul finire del 1965 Enzo Ferroni finalmente è chiamato dall'ateneo della sua città. I coniugi Natta inviano il 5 dicembre un telegramma di felicitazioni. La signora Rosita scrive il 12 gennaio esprimendo partecipazione per la gioia di Ferroni: l'aspettano per un brindisi perché finalmente anche lui è giunto al posto destinato e in questi dieci anni hanno «partecipato con cuore e amicizia alle sue ansie».

3.4 *L'alluvione del 1966*

Purtroppo per Enzo Ferroni l'anno seguente, il 1966, è di nuovo un periodo di grandi difficoltà. Sono passati solo dieci mesi dal rientro a Firenze quando il 4 novembre la città viene sconvolta dal drammatico evento dell'alluvione (Fig. 6).

Nei frenetici giorni che seguono l'esondazione dell'Arno, Ferroni, come ebbe modo di dire in diverse occasioni, sentì il dovere civico di adoperarsi in prima persona per il recupero delle opere d'arte gravemente compromesse dall'acqua. Insieme a Dino Dini, restauratore di grande esperienza e sensibile agli aspetti scientifici connessi al restauro, riuscì a mettere a punto un metodo per la de-solfatazione²⁰ e il consolidamento degli affreschi che oggi è conosciuto e applicato in tutto il mondo con il nome di 'metodo Ferroni-Dini' (duplice successiva applicazione di carbonato d'ammonio e idrossido di bario) (Dei, 2012).

Insieme a Dino Dini, Ferroni progettò anche la tecnica del 'tributilfosfato' per lo stacco dell'affresco dell'Ultima Cena di Taddeo Gaddi nel Cenacolo di Santa Croce; tecnica che dopo il brillante risultato ottenuto sarà poi diffusamente impiegata in numerosi casi. Per la Cappella Brancacci furono utilizzate per la prima volta le malte autogene e le microemulsioni (Ferroni, 1970, 1975, 1984, 1986).

Oggi la scuola di chimica dei beni culturali fondata dal professor Ferroni, proprio in conseguenza di questi drammatici eventi, ha raggiunto importantissimi obiettivi e sono numerosissime le linee di ricerca scaturite dalle sue intuizioni di cinquant'anni fa (Piqué *et al.*, 1992; Dei *et al.*, 1996, 1998 a, b; Baglioni *et al.*, 1997; Carretti *et al.*, 2001; Ambrosi *et al.*, 2001; Giorgi *et al.*, 2002, 2005). Il contributo di Ferroni nel corso degli anni è risultato determinante anche per l'evoluzione del concetto di restauro scientifico conducendolo nella direzione in cui oggi si muove. Nelle sue intenzioni l'approccio alle opere d'arte doveva configurarsi principalmente come conservazione preventiva condotta con il supporto di tutte le più indicate tecniche di indagine (Dei, 2012). Per questi motivi, il quotidiano inglese «The Independent» nell'Obituary del 2007 lo definì «leading art conservation scientist» (Meurig, Dei, 2007).

Il 15 novembre Giulio Natta scrive a Ferroni con preoccupazione, comunicandogli tra l'altro che nella riunione successiva del CNR proporrà un'assegnazione di fondi straordinari per

²⁰ La solfatazione degli affreschi è infatti una delle più gravi conseguenze dell'esposizione all'acqua e al fango.



Figura 6 – Piazza Santa Croce. [Foto di Adriano Bartolozzi, 5.XI.1966, Archivio fotografico di Restauro (AB.129.4), Biblioteca di scienze tecnologiche (Architettura), Università degli studi di Firenze]

il laboratorio del collega, al quale chiede intanto di inviare l'elenco completo dei danni subiti e in particolare di quelli attinenti alle attività che sta svolgendo per il CNR. Dice anche che nel frattempo sarebbe ben lieto di ospitare lo stesso Ferroni o qualcuno dei suoi collaboratori presso il suo istituto a Milano per non interrompere le ricerche già avviate.

Il 22 novembre Natta riscrive a Ferroni e lo sollecita a preparare un preventivo per l'installazione di nuove apparecchiature per le attività legate al Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole. Il 27 novembre scrive anche la signora Rosita, spiegando che sono stati molto in ansia per Ferroni e per la sua famiglia. Ha saputo dalle Dame della San Vincenzo

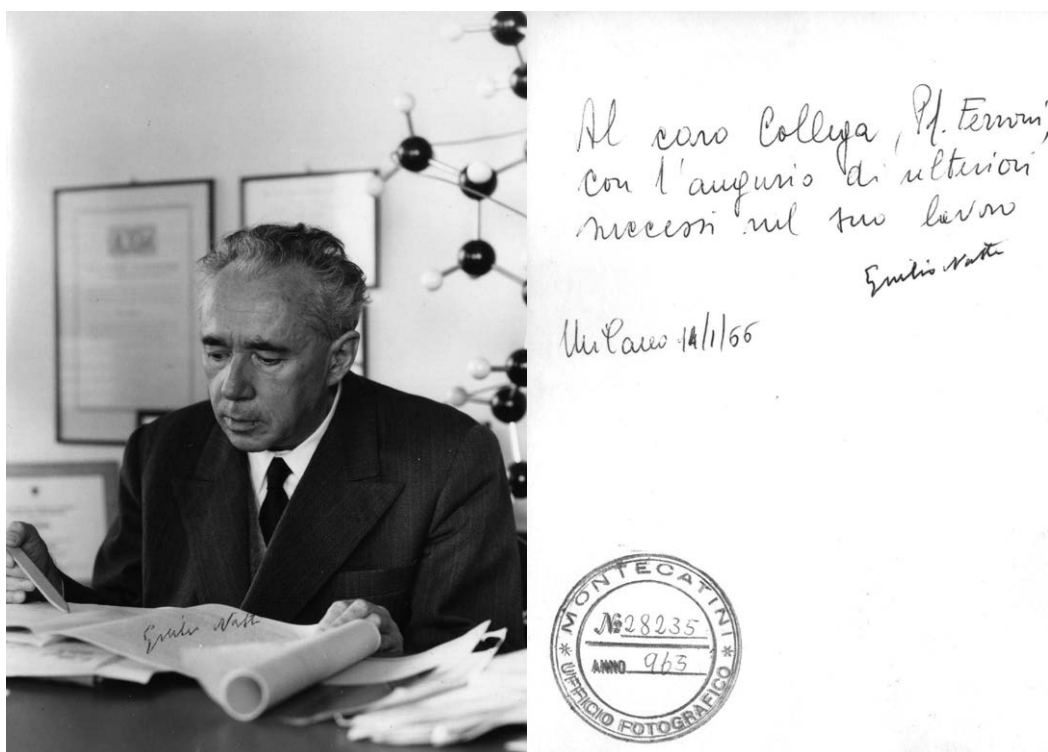


Figura 7 – Ritratto fotografico di Giulio Natta con firma e dedica autografa: «Al caro collega Prof. Ferroni, con l'augurio di ulteriori successi nel suo lavoro». Giulio Natta. Milano 14/1/66. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

che mancando un ordine preciso da Roma la Croce Rossa non ha distribuito tutto il materiale che è stato inviato a Firenze e chiede conferma di questo. Lei e Giulio hanno telefonato al ministero insieme al prefetto per sapere se gli aiuti inviati venissero erogati nel modo corretto e il motivo di questo ritardo.

Natta riscrive a Ferroni il 2 dicembre per comunicargli che il professor Caglioti ha stabilito di assegnare a Firenze cinquecento milioni di lire dai fondi del CNR e che non è possibile dare ulteriori contributi straordinari per i singoli istituti. Ciò che lui può fare purtroppo è solo rinnovare il contratto con il Centro di Chimica delle Macromolecole. Riscrive poi il 19 dicembre dicendosi sorpreso che Ferroni abbia ricevuto solo un milione. Sarà necessario capire se il rettorato ha avuto i cinquecento milioni stanziati dal CNR: forse si tratta di un'extra. Prega Ferroni di informarlo affinché possa «tornare alla carica» con Caglioti.

4. Epilogo (1966-1968)

La lettera seguente tra quelle conservate dalla Fondazione Ferroni (non si può escludere che ce ne siano altre depositate in altri archivi) è datata 31 agosto 1966: sono passati sei mesi

e Giulio Natta ringrazia Ferroni per il suo interessamento a proposito dell'istituzione di una cattedra di chimica organica a Cagliari. Anche la lettera del 4 ottobre successivo si occupa dello stesso tema, così come quella del 27 novembre.

Gli ultimi due documenti del carteggio sono una lettera del 7 ottobre 1968 e una foto autografata del professor Natta. Nella lettera Natta ringrazia Ferroni per il suo telegramma e per il ricordo costante che ha per lui²¹.

La fotografia è datata 14 gennaio 1966, ha una dedica scritta dalla signora Rosita ed è firmata dal professore: «Al caro collega, Prof. Ferroni, con l'augurio di ulteriori successi nel suo lavoro» (Fig. 7). L'immagine ha il timbro dell'Ufficio fotografico Montecatini ed è numerata N. 28235, Anno 965. Durante il riordino dell'archivio della Fondazione Ferroni, è stata ritrovata nell'agenda del professore, tra alcune delle sue cose più care.

²¹ A causa del progredire della malattia Natta a partire dal 1963 era stato affiancato da quattro collaboratori e poi dal figlio Giuseppe. Nel 1968 mancherà anche la moglie Rosita.

CORRISPONDENZA

1.

LA CORRISPONDENZA SCIENTIFICA (1959-1967)

Milano, 19 gennaio 1965

Relazione sull'attività del Prof. Enzo Ferroni nel campo macromolecolare

Nella mia veste di Presidente del Consiglio Direttivo del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del Consiglio Nazionale delle Ricerche e Direttore della Sezione I di tale Centro, ho affidato al Prof. Ferroni lo studio delle tensioni superficiali delle soluzioni di alti polimeri con tecniche sviluppate dallo stesso Ferroni nel campo delle sostanze a basso peso molecolare. In seguito ai brillanti ed originali risultati ottenuti dal Prof. Ferroni sull'argomento, ho stipulato con il Prof. Ferroni un contratto di lavoro a nome di questa Sezione, affinché il Professore potesse sviluppare in modo sistematico le ricerche iniziate.

Una serie di accurate misure e lo studio della loro interpretazione effettuati dal Prof. Ferroni e collaboratori hanno portato a dei risultati molto interessanti, in quanto permettono di osservare un comportamento singolare nelle curve della tensione superficiale in corrispondenza alle temperature di transizione che presenta il polimero allo stato massivo, sia per quanto riguarda la transizione di I ordine sia quelle di ordine superiore.

Particolare interesse presentano i risultati ottenuti nel caso di transizioni di I ordine per le quali lo studio termodinamico del fenomeno consente di stabilire anche la variazione di energia che accompagna la transizione, dovuta generalmente ad una variazione di conformazione della macromolecola.

I risultati ottenuti hanno portato ad una serie di pubblicazioni originali del Prof. Ferroni e collaboratori, una parte delle quali sono state da me presentate alla Accademia Nazionale dei Lincei per la loro pubblicazione sui Rendiconti della Accademia stessa, ed un'altra parte è pubblicata nel numero di Gennaio 1965 della rivista "La Chimica e l'Industria". Tali pubblicazioni consentono di apprezzare la notevole attività del Prof. Ferroni e la sua preparazione per affrontare problemi nuovi di chimica fisica e di chimica generale estendendoli in un campo così complesso quale è quello della Chimica Macromolecolare. L'interesse dei risultati ottenuti mi ha indotto a rinnovare il contratto di lavoro a nome di questa Sezione con il Prof. Ferroni anche per il 1965.

Prof. Giulio Natta

(FN 57)

*Consiglio Nazionale delle Ricerche
Centro Nazionale di Chimica delle macromolecole – sezione I*

FN 65

a Enzo Ferroni
31 gennaio 1958

Egregio Professor Ferroni la ringrazio della Sua gentile lettera del 18/12 e per quella successiva, alle quali appena ora trovo il tempo di rispondere.

Spero che Lei possa avere degli aiuti dagli Americani, ma le consiglio di accettare tali aiuti solo nel caso che siano veramente notevoli e tali non soltanto da consentire di avere dei collaboratori ben retribuiti, ma anche un compenso per Lei personalmente, che sia di una certa consistenza. Il suo Istituto, nel fare il contratto deve considerare pure Lei come ricercatore il cui lavoro, al di fuori di quello scolastico, venga compensato su fondi che riceverà dagli U.S.A. Si può prevedere ad esempio una percentuale sulle spese totali per il personale come sovrintendenza "overhead" delle ricerche. Non dimentichi che in America ogni chimico ricercatore nell'industria costa oltre 20.000 dollari, comprese le spese delle ricerche (di cui da 6.000 a 12.000 come stipendio, a seconda delle capacità e dell'anzianità). Quindi non credo eccessivo prevedere delle spese per le ricerche di almeno 3-4.000 \$ per persona addetta alle ricerche, comprese le spese generali dell'Istituto e le spese vive delle ricerche.

Ho letto poi le notizie che Lei ha voluto darmi sul Suo programma di lavoro e nel rallegrarmi con Lei della sua molteplice attività non posso nascondere che essa mi ha un poco preoccupato.

Le consiglieri di non disperdere la Sua attività in troppi campi disparati e di concentrarla in non più di due argomenti diversi. Altrimenti difficilmente potrà concludere qualcosa di veramente importante.

Il nostro Laboratorio ha raggiunto una certa notorietà nel mondo chimico internazionale perché, analogamente ai grandi laboratori tedeschi, tutta l'attività di ricerca di decine di ricercatori è concentrata su di un solo argomento.

Sento perciò una certa preoccupazione e responsabilità per averLa incoraggiata ad iniziare un nuovo campo di ricerche sui polimeri. Sebbene ritenga che tali ricerche, specialmente se seguite e discusse con il gruppo dei polimeristi del mio Istituto, possano portare a risultati di notevole importanza per una maggiore conoscenza di certi particolari processi e possa contribuire a risolvere certi problemi per noi di notevole interesse teorico, cionondimeno non vorrei che l'affrontarle con mezzi insufficienti non finisca per essere per Lei una fatica eccessiva senza possibilità di sviscerare il problema. Desidero perciò raccomandarLe di seguire l'indirizzo di ricerche che preferisce, e di non sacrificarlo per fare dei complimenti per noi.

Eventualmente potremmo montare qui a Milano nel mio Laboratorio un'apparecchiatura per tali misure, che volentieri potremmo iniziare, con la Sua collaborazione, se può dedicarmi un po' del Suo tempo.

Tutte le spese di viaggio e permanenza a Milano le verrebbero rimborsate con una certa larghezza. Nel caso invece che Lei si senta di svolgere le ricerche a Firenze, tanto meglio, non vorrei che ciò l'affaticasse troppo.

Potremo riesaminare la cosa se Lei ha la possibilità di fare una scappata a Milano.

I migliori saluti

Prof. G. Natta



ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Genova, 20. 8. 56

Caro Dottor Ferroni,

ho letto le Sue Note, che presenterò all'Accademia per la pubblicazione negli "Atti".
 Mi permetto di farle osservare che i fatti interessanti da Lei osservati assumerebbero un valore molto maggiore se fossero più numerosi: invece di brevi Note, sarebbe utile preparare il materiale per una Memoria, nella quale siano presi in considerazione numerosi solventi e numerosi soluti, così

Figura 1 – Prima pagina della lettera, del professor Rolla a Ferroni, catalogata con la sigla FN2. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

FN 2

a Enzo Ferroni
20 agosto 1956

Caro Dott. Ferroni,
ho letto la Sua Nota, che presenterò all'Accademia per la pubblicazione sugli "Atti". Mi permetto di farle osservare che i fatti interessanti da Lei osservati assumerebbero un valore molto maggiore se fossero più numerosi: invece di brevi note, sarebbe utile preparare il materiale per una Memoria, nella quale siano presi in considerazione numerosi solventi e numerosi soluti, così sarebbe possibile una sintesi, ossia l'enunciato di una legge. Però, nelle due Note di cui mi ha inviato il manoscritto, le soluzioni in esame sono le stesse che Montemartini e Losana hanno sottoposto a misure di densità, perciò, prima di inquadrarle con altre, è legittimo anticipare la pubblicazione dei risultati ottenuti. Saluti, auguri e cordialità,

aff. Luigi Rolla
 Genova, Accademia Nazionale dei Lincei

FN 22

Da Giulio Natta, Istituto di Chimica Industriale Politecnico di Milano
 a Enzo Ferroni, Istituto di Chimica Fisica, Via Gino Capponi
 e copia Cagliari
 2 febbraio 1962

Caro Prof. Ferroni,
ho rivisto tutti i risultati che ho potuto rintracciare, delle misure della tensione superficiale da Lei eseguite sui polimeri che Le avevo mandato in esame. Abbiamo cercato di interpretare il fenomeno ma molti suoi aspetti non appaiono del tutto chiari. Gradirei che Lei, nella prossima visita a Milano, portasse una copia di tutte le curve sperimentali ed inoltre le curve della tensione superficiale dei solventi da lei usati nei diversi casi per sciogliere i polimeri. Vorrei dedicare qualche ora alla discussione teorica del fenomeno, tenuto conto anche dei suoi aspetti termodinamici.
Lei ha esaminato il polibutadiene 1,4 cis ad alta purezza sterica trovando delle transizioni vicine a 0° C, che corrispondono a quelle da noi osservate per la fusione del polimero cristallino. Nell'impiego pratico del polibutadiene 1,4 cis si è osservato alla temperatura di 60-30 °C, sui mescolatori un fenomeno di incoerenza (sbriaciamento) di cui non si conoscono le cause. Gradirei sapere se Lei ha osservato a quelle temperature delle irregolarità nella curva delle tensioni superficiali.
Nel caso che Lei avesse dei dati di misure effettuate su soluzioni di uno stesso polimero caratterizzate da diverse concentrazioni, avrei piacere di conoscerli. Nel caso che Lei dovesse fare queste misure a concentrazioni diverse, Le consiglieri di prendere un polimero molto solubile, quale ad esempio un estratto etereo di polipropilene oppure un grado 20 di un politene ad alta tensione. Cordiali saluti

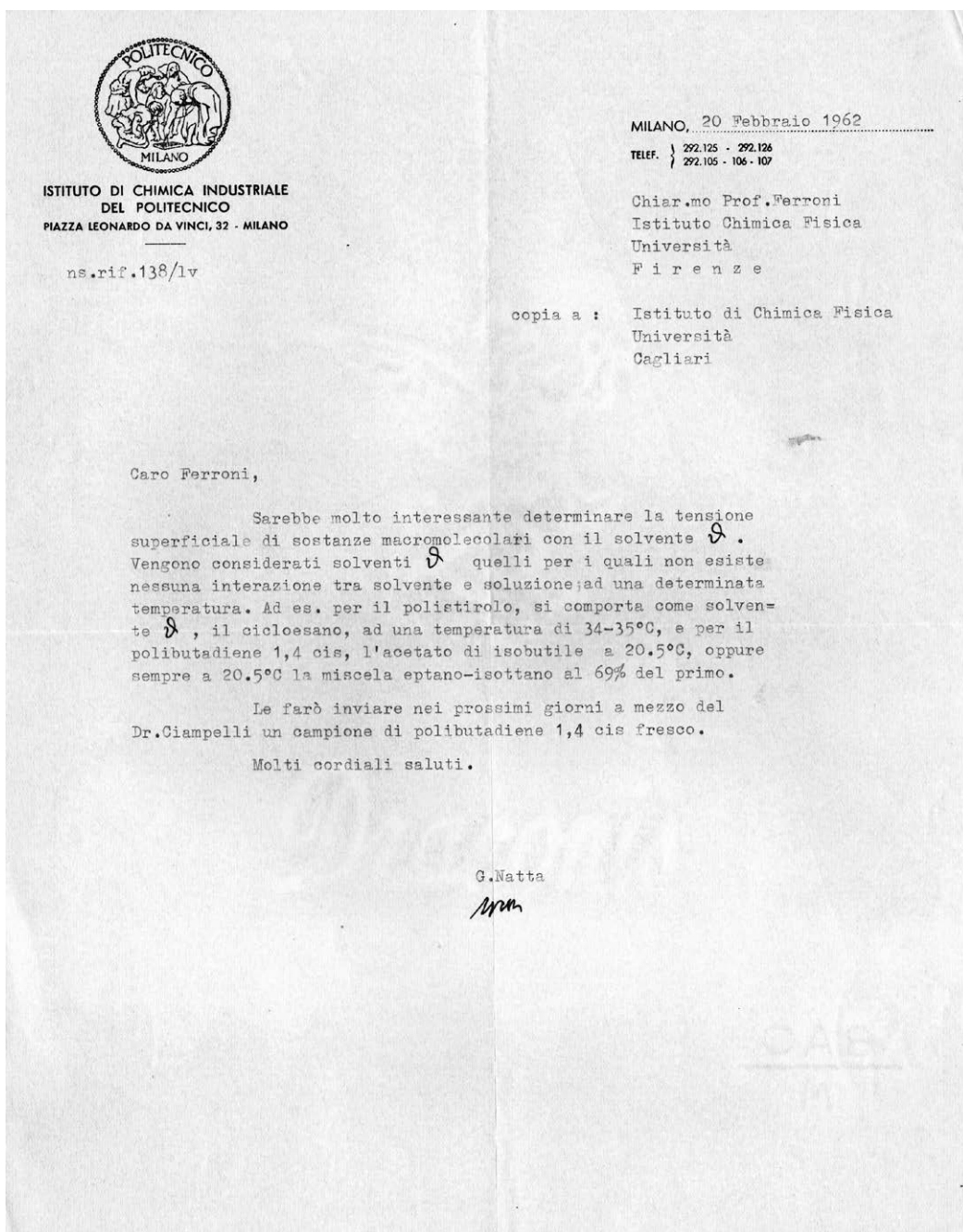


Figura 2 – La lettera di Natta catalogata con la sigla FN24. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

G. Natta

FN 23

a Giulio Natta
5 febbraio 1962

Chiarissimo Signor Professore,
l'attenzione che Lei ha voluto concedere ai risultati del mio lavoro rinnova i sensi della mia gratitudine e La prego pertanto di accogliere il mio più deferente ringraziamento.
Per quanto riguarda il polibutadiene 1,4 cis ho eseguito, a suo tempo, dietro Sua precisa disposizione, misurazioni a basse temperature, ricavando 2 punti significativi, uno a -31 °C ed uno a $+2,5$ °C. Negli ultimi polimeri portatimi dal Dr. Ciampelli ed aventi le sigle "Estratto esanico L 110-111-112" ed "Polimero ricotto" ho constatato, nelle curve tensione superficiale – temperatura 2 punti significativi, rispettivamente a 75 ° e $92,5$ ° ed a $74,5$ ° e $92,5$ °C.
Sto raccogliendo tutti i dati e i grafici relativi al fine di impostare con Lei ed i Suoi Collaboratori una discussione esauriente sull'argomento.
Potrei essere da Lei o Sabato 10 e Lunedì 12 o martedì 13. Mi ritengo a Sua disposizione e nell'attesa Le rinnovo il più deferente e cordiale saluto.

Enzo Ferroni

FN 24

a Enzo Ferroni
20 febbraio 1962

Caro Ferroni,
sarebbe molto interessante determinare la tensione superficiale di sostanze macromolecolari con solvente θ . Vengono considerati solventi θ quelli per i quali non esiste nessuna interazione tra solvente e soluzione ad una determinata temperatura. Ad es. per il polistirolo, si comporta come solvente θ , il cicloesano, ad una temperatura di $34-35$ °C, e per il polibutadiene 1,4 cis, l'acetato di isobutile a $20,5$ °C, oppure sempre a $20,5$ °C la miscela eptano-isottano al 69% del primo.
Le farò inviare nei prossimi giorni a mezzo del Dr. Ciampelli un campione di polibutadiene 1,4 cis fresco.
Molti cordiali saluti

G. Natta

FN 26

a Enzo Ferroni
24 marzo 1962

*Caro Ferroni,
ricevo la Sua lettera del 22 u.s. Avevo in programma di pubblicare, includendo il Suo nome, un lavoro di carattere generale dopo che un completamento della parte sperimentale con ulteriori misure (secondo il programma stabilito nella Sua venuta a Milano) avesse chiarito alcuni punti. Cionondimeno, se Lei desidera presentare a Suo nome qualcosa al Congresso di Napoli, io non ho, da parte mia, nulla in contrario.
Cordiali saluti.*

G. Natta

FN 27

a Enzo Ferroni
19 aprile 1962

*Caro Ferroni,
ricevo la Sua lettera del 18.4. Sarò lieto di leggere il lavoro che Lei sta scrivendo sul polipropilene. Ho ricevuto a suo tempo le Sue fatture e le ho inoltrate per il pagamento; spero che lo riceverà a giorni, se non lo ha ancora ricevuto.
Come Le ho già detto nella Sua ultima visita a Milano, avrei piacere che Lei facesse le misure di tensione superficiale con soluzioni a diversa concentrazione ed in particolare con quelle molto diluite. Tali misure possono essere utili per una migliore interpretazione del fenomeno.
I migliori saluti.*

G. Natta

FN 28

a Giulio Natta
4 maggio 1962

*Ch.mo Signor Professore,
le ho inviato una relazione dettagliata sui risultati ottenuti nell'esame della variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura delle soluzioni di polipropilene di basso P.M. e più precisamente di quei polimeri fornitimi – dietro Sua disposizione – dal Sig. Prof. Pasquon. Attendo un Suo giudizio in merito.
Nel mese di Aprile sono state condotte esperienze sul Cis-Butene 2-Etilene (alternato) cioè sui campioni CBE 18 e 19/23 fornitimi dal Dott. Dall'Asta. Si sta controllando i valori ottenuti e spero presto inviarLe una relazione in merito. Sono state inoltre iniziate le esperienze sulle soluzioni di Marlex allo scopo di verificare l'andamento della tensione superficiale con la temperatura al*

variare della concentrazione. Il lavoro è in corso. A Cagliari la Dott. Massacesi ha cominciato a lavorare e sta acquistando sufficiente dimestichezza con l'apparecchiatura e con la metodologia. Allego alla presente le fatture relative alla attività svolta nel mese di aprile. Come può constatare ho dovuto mantenere per me una quota elevata, purtroppo ciò è giustificato dal fatto che dal 15 Dicembre – data in cui sono stato nominato straordinario – non ho ricevuto dal Ministero alcun emolumento.

A proposito dei contratti temporanei di ricerca Le sarei particolarmente grato di un Suo intervento relativamente alle possibilità che possono delinearsi per il prossimo anno. Sono molto lieto di premetterLe che io mi rimetto pienamente a Lei, nel senso che a me sta bene quanto a lei è gradito. Desidererei evidentemente incrementare la mia attività e di seguitare a valermi dell'operosità dei miei collaboratori. Vorrei altresì farLe presente che da vari mesi sono in contatto epistolare con il Prof. Trillat del Centro francese di Belleuve. Egli ha costruito un'affinata apparecchiatura che gli permette di seguire la formazione e le modificazioni strutturali dei films di adsorbimento. Mi ha invitato a Belleuve ma, per ovvie ragioni, ho dilazionato la mia visita. Sarebbe per me particolarmente gradito poter disporre di un sì fatto apparecchio in modo da cimentare con altra metodica i problemi che da anni sto studiando. La prego di tener presente il mio desiderio di rimanere – di fatto – Suo collaboratore. Ciò premesso rimango in attesa delle Sue deliberazioni.

Colgo lieto l'occasione per rinnovarLe i miei più deferenti e riconoscenti Ossequi con la preghiera di estenderli alla Sua Gen.ma Signora

Enzo Ferroni

FN 30

a Giulio Natta
3 luglio 1962

Ch.mo Signor Professore, vivamente La prego di scusarmi per il ritardo con cui rispondo alla Sua ultima graditissima. In questo tempo ho avuto l'opportunità di fare un salto a Parigi al CNRS per accertarmi delle prestazioni di una nuova apparecchiatura per lo studio della cinetica di formazione degli strati interfacciali. Sono stato ricevuto dal Sig. Prof. J.J. Trillat che mi ha incaricato di presentarle tutte le sue cordialità pregandoLa di estenderle alla Sua Gen.ma Signora. Per quanto riguarda i risultati della mia missione a Parigi Le invierò una breve relazione.

Accludo alla presente il grafico relativo alla prova da Lei richiestami per il residuo metabolico dei polipropileni a basso P.M.. L'estensione a temperature più alte pone in evidenza un palier avente gli estremi 105-107,5 °C.

Colgo lieto l'occasione di rinnovarLe, insieme al più vivo ringraziamento, i sensi della mia deferenza e della mia affettuosa cordialità.

Enzo Ferroni

FN 31

a Enzo Ferroni
6 luglio 1962*Caro Professore,**ho ricevuto la Sua lettera del 3.7 con i dati relativi al polipropilene a basso peso molecolare, residuo dell'estrazione metabolica. Dal nuovo diagramma si osserva una zona singolare a temperatura più alta, come prevedevamo. Converrà ripetere le prove per l'estratto etero fino a 120 °C e per l'estratto pentanico fino a 130 °C.**I dati comunque non sono tutti facilmente interpretabili in base alle altre proprietà fisiche delle diverse frazioni. Ci ripromettiamo di fare dei frazionamenti molto più spinti di cui le invieremo i campioni per fare le misure su di essi direttamente e sulle loro miscele.**Le avevo chiesto in una mia precedente lettera dei dati relativi a misure fatte su soluzioni a diverse concentrazioni. Essi potrebbero aiutarci a comprendere meglio il fenomeno che è ancora molto oscuro e che richiede uno studio termodinamico approfondito.**Il complesso dei dati sui diversi polipropileni potrà essere utilizzato per una pubblicazione raffrontando i risultati con le altre proprietà fisiche e con i pesi molecolari delle diverse frazioni. Però senza un'interpretazione quantitativa del fenomeno, l'interesse risulterebbe ridotto.**A parte Le invio un campione di polipropilene sindiotattico avente una purezza sterica superiore di quelli da Lei già esaminati.**In attesa di Sue notizie Le invio molti cordiali saluti.*

Giulio Natta

FN 32

a Enzo Ferroni
16 novembre 1962*Caro Ferroni,**penso che sia utile discutere con Lei i lavori da Lei fatti per giungere a delle conclusioni di carattere generale sull'interesse che può avere la misura della tensione superficiale delle soluzioni di polimeri, ed eventualmente stabilire se lo studio merita di essere continuato.**Io sarò via da Milano per alcuni giorni nel periodo che va dal 5 al 10 dicembre. Se Lei può venire a Milano qualche momento al di fuori di tale periodo, avrò piacere di rivederla.**I migliori saluti.*

G. Natta

PS: la pregherei di portare con sé tutti i dati sperimentali da Lei raccolti, anche quelli di cui mi ha inviato copia.

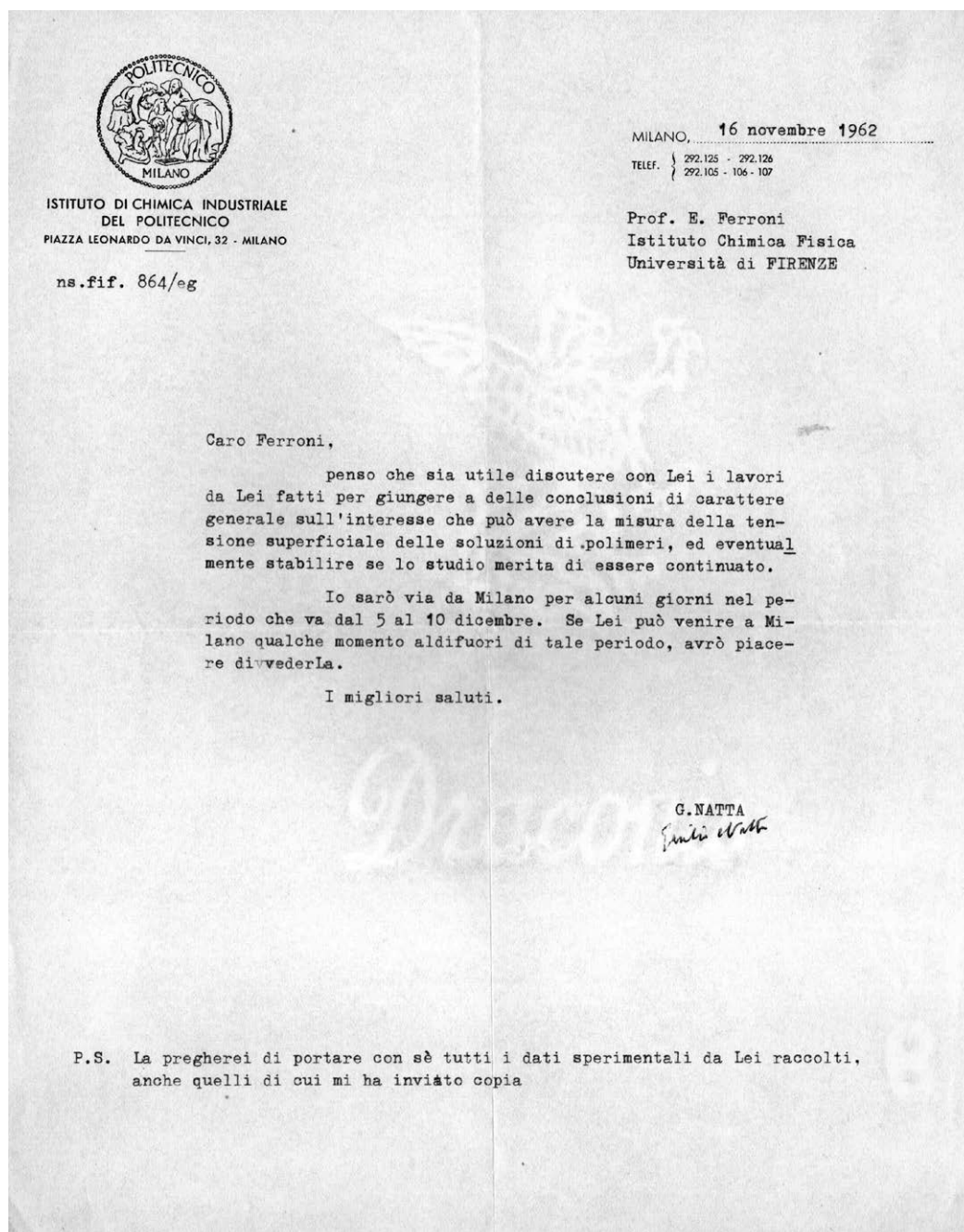


Figura 3 – La lettera di Natta catalogata con la sigla FN32. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

FN 33

a Giulio Natta
19 novembre 1962

Chiarissimo Signor Professore,
è molto tempo che non ho il piacere di salutarLa e di trarre dai Suoi consigli serenità ed entusiasmo a meglio operare. Le ho inviato, a parte, la relazione sulle soluzioni di polistirolo e le ultime fatture a esaurimento di quanto Lei gradì concedermi.

Con la Prof.ssa Gabrielli – prendendo spunto dall'andamento presentato dalle soluzioni diluite – stiamo conducendo uno studio che ho motivo di ritenere determinante per la spiegazione termodinamica dei fatti da tempo descritti.

Mi sarebbe particolarmente gradito illustrare a Lei ed ai Suoi Collaboratori i risultati di questo studio. Purtroppo il mio breve soggiorno fiorentino sta per terminare ed alla fine di questa settimana dovrò ritornare a Cagliari. Le sarò comunque grato se vorrà compiacersi di prefissare, nel periodo che Lei ritiene opportuno, un breve intervallo di tempo per ascoltarmi e per avere il piacere di non sentirmi, anche se temporaneamente isolato, un isolato.

Certo della Sua comprensione e grato dell'attenzione che ha voluto concedere al nostro modesto lavoro, mi permetto di pregarLa di voler provvedere – nella misura che Lei riterrà opportuno – a proseguimento di queste ricerche.

Colgo lieto l'occasione per presentarLe, unitamente a mia moglie, i più cordiali e deferenti saluti con la preghiera di estenderli alla Sua Gentil.ma Signora e alla Sua Famiglia.

E. Ferroni

FN 40

a Enzo Ferroni
10 maggio 1965

Caro Ferroni,
ricevo la Sua lettera del 5.5. Non ho ancora inviato l'errata corrige al Prof. Girelli perché desideravo sentire il Suo parere. Desidero farLe presente che non so se sia vantaggioso per Lei ritardare la pubblicazione dell'errata corrige, perché le osservazioni dei Suoi lavori, che Le avevo riferito, mi sono giunte da colleghi toscani e quindi sono convinto che ne sono al corrente anche i colleghi fiorentini. Comunque non ho nulla in contrario, se Lei lo desidera, di ritardare la pubblicazione.
Molti cordiali saluti

Giulio Natta

FN 44

a Enzo Ferroni
29 ottobre 1965

Caro Ferroni,

[...] Per quanto riguarda il suo lavoro, ho dato disposizioni nel mio Istituto perché Le preparino qualche campione di polietilene lineare a peso molecolare dell'ordine di grandezza delle migliaia. Nel frattempo avrei piacere che Lei esaminasse al più presto le miscele dei due polimeri fluorurati (solubili in dimetil-solfossido) che Le ho consegnato a Milano.

Molti cordiali saluti a Lei e signora.

Giulio Natta

FN 53

a Giulio Natta
11 ottobre 1967

Carissimo Professore,

come ebbi modo di dirLe nel colloquio che mi offrì recentemente a Milano, allego alla presente una relazione sul lavoro svolto su polimeri innestati (polisti stirolo – polibutene) teso a verificare il loro comportamento in relazione a quello presentato da componenti formanti cristalli misti. Le sarò grato di un Suo giudizio in merito.

Colgo l'occasione per rinnovarLe il mio ringraziamento per quanto riguarda il Suo autorevole parere sulla opportunità di proseguire gli studi programmati nell'ambito della Chimica delle Macromolecole. A proposito del Dott. Severini, mi ha già inviato campioni di copolimeri utili ad iniziare lo studio sulla verifica sperimentale della teoria emessa da Huggins sulla distribuzione e l'orientamento di macromolecole in film di spandimento.

Come ebbi modo di confermarLe, ho pregato l'editore "Scienza e Tecnica" di attendere il Suo manoscritto per avere il piacere di vedere edita la rivista nella sua nuova veste, con un articolo del Prof. Natta.

Vivamente La prego di accogliere – unitamente ai rinnovati ringraziamenti – i più cordiali e deferenti saluti da estendere alla Sua Gentil.ma Signora e alla Famiglia.

Suo dev.mo

E. Ferroni

2.

LA CORRISPONDENZA PRIVATA (1954-1966)

2.1

LA CARRIERA DEL GIOVANE FERRONI: L'«OPERAZIONE CHIAMATA A CAGLIARI – 1961»

FN 1

a Enzo Ferroni
6 agosto 1954*Caro Ferroni,**ho tardato a rispondere alla sua lettera; la ringrazio di avermi detto dei suoi programmi e della sua vita con tutta libertà e apertura d'animo.**So bene, perché me ne aveva parlato la Signora Bergamini, gli sforzi che lei ha compiuto e che va compiendo. Può contare sul mio appoggio. Io vorrei intanto che nel prossimo autunno lei venisse un giorno a Roma, per raccontarci, in un seminario, i risultati delle sue ricerche, facendone una opportuna messa a punto dell'argomento.**In tale occasione discuteremo degli ulteriori programmi, d'accordo naturalmente con il suo Direttore. Le faccio i miei migliori auguri e conti sul mio costante e affettuoso interessamento.*

Prof. V. Caglioti

FN 7

a Giulio Natta
7 settembre 1961*Chiarissimo Signor Professore,**vivamente la ringrazio ed estendo deferente il mio ringraziamento al Ch.mo Sig.r Prof. V. Caglioti per la proposta fattami che mi è particolarmente gradita, in attesa di una possibile chiamata a coprire una cattedra universitaria. Sono assai lieto di poter continuare gli studi a Firenze ed il Prof. Piccardi è altrettanto soddisfatto.**Mi ritengo a sua disposizione per definire la cosa e, pertanto potrò essere da Lei a Milano nel giorno e nell'ora che Lei mi vorrà indicare.**Con i più cordiali e deferenti saluti*

E. Ferroni

FN 6

a Vincenzo Caglioti
18 settembre 1961

Ch.mo Sig.r Professore,
 è da diverso tempo che so di essere nel limbo e Le assicuro che non ci sto bene. Beato chi non lo prova. Ho motivo di ritenere che I Suoi Colleghi fiorentini non abbiano verso di me prevenzione alcuna, ma come dice il Canneri uno alla volta, prima il Cozzi e poi a suo tempo toccherà anche a Lei! So che in Paradiso c'è qualche seggiola libera tenuta volutamente scoperta ed ho motivo di ritenere che se anche fosse disponibile ci vorrebbero troppi Santi dalla mia ed io non ho troppe candele. Tutti danno consigli inutili, tutti tirano l'acqua al suo mulino e omnia fluit! Peccato, perché io rimango quello di ieri e di domani cioè un silenzioso che vuol lavorare con le sue mani e pensare con la sua testa. Non so quello che mi riserva il futuro; spero in Lei, spero in Natta, spero in Perugia e soprattutto spero nella mia pazienza.
 Di quanto potrà fare per me La ringrazio... (non conclusa)

FN 10

a Enzo Ferroni
21 novembre 1961

Caro Ferroni,
 Come ti avevo promesso mi sono interessato delle tue questioni. Nella facoltà di Scienze a Cagliari c'è più di una cattedra vacante. Ho interpellato diversi ordinari che mi hanno promesso di sostenere le tue richieste a patto che tu faccia formale promessa di trattenerti a Cagliari almeno per un periodo di tre anni. Quindi fa pervenire al preside il più presto possibile la tua domanda per essere chiamato costi. Penso non faresti male a venire di persona per vedere come stanno le cose. Scrivi a stretto giro di posta, rispondendo, se lo credi, anche a me.
 Tante cose da
 Cordialità

Giovanni Cocco

FN 11

a Giorgio Piccardi
25 novembre 1961

Carissimo Signor Professore,
 il Professor Cocco, incaricato a Cagliari di Petrografia e ricercatore presso l'Istituto di Mineralogia di Firenze, mi ha inviato da Cagliari un espresso che Le trascrivo integralmente: [...]. Ho scritto al Prof. Cocco ringraziandolo prima di tutto e pregandolo di tenermi calda la cosa perché - come sempre - desidero il Suo sereno consiglio prima di prendere una decisione in merito. Evidentemente la promessa formale è un vincolo grave, grave soprattutto perché è in gioco la mia

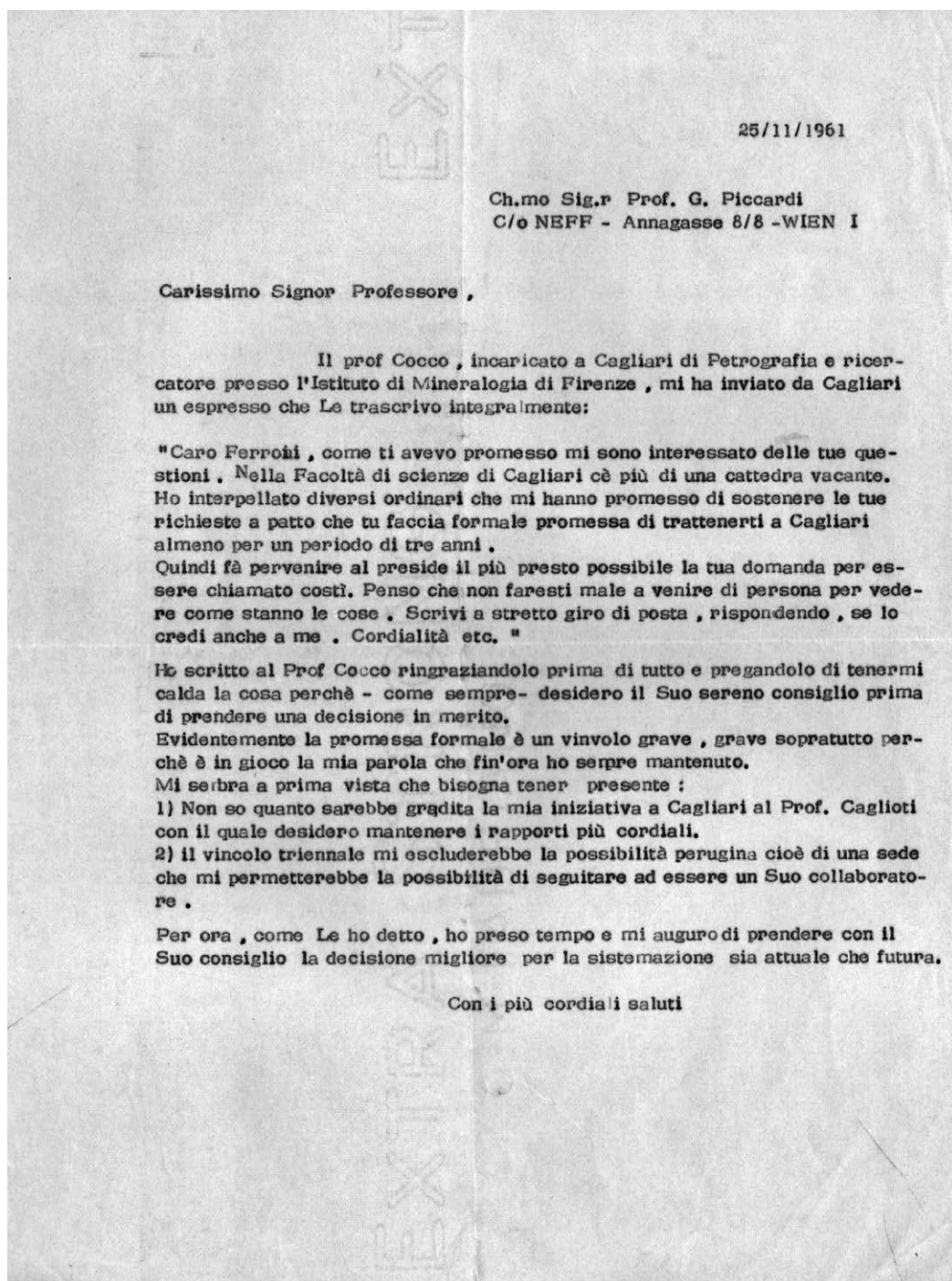



Figura 4 – La lettera di Ferroni a Piccardi in Austria catalogata con la sigla FN11. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]


 UNIVERSITÀ DI CAGLIARI
 ISTITUTO DI MINERALOGIA E PETROGRAFIA

CAGLIARI, 27/11/1961
 Via Sa Duchesse - Telef. 35.28 - 56.728

Caro Ferroni,

ho ricevuto il tuo espresso che ho fatto leggere al mio collega Rossetti (ordinario di Mineralogia) il quale aveva già fatto il tuo nome nell'ultima seduta di Facoltà.

Se la cosa ti interessa (è Rossetti che mi dice di scriverti in questo senso) devi scrivere immediatamente al Preside facendoti avanti e chiedendogli un appuntamento =

Puoi essere a Cagliari e rientrare a Firenze in giornata (Aere da Pisa o da Roma) =

È necessario che non lasci passare molto tempo perché la cosa potrebbe essere facilitata da qualche altra materia -

Questo è quanto =

cordialità Tante da
Giovanni Cocco

P.S. ↓↓

Figura 5 – La lettera di Giovanni Cocco del 27 novembre catalogata con la sigla FN12. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

parola che fin'ora ho sempre mantenuto. Mi sembra a prima vista che bisogna tener presente:

1) Non so quanto sarebbe gradita la mia iniziativa a Cagliari al Prof. Caglioti con il quale desidero mantenere i rapporti più cordiali.

2) il vincolo triennale mi escluderebbe la possibilità perugina cioè di una sede che mi permetterebbe la possibilità di seguire ad essere un Suo collaboratore.

Per ora, come Le ho detto, ho preso tempo e mi auguro di prendere con il Suo consiglio la decisione migliore per la sistemazione sia attuale che futura.

Con i più cordiali saluti.

E. Ferroni

FN 12

a Enzo Ferroni
27 novembre 1961

Caro Ferroni,

ho ricevuto il tuo espresso che ho fatto leggere al mio collega Rossetti (ordinario di mineralogia) il quale aveva già fatto il tuo nome nell'ultima seduta di Facoltà.

Se la cosa ti interessa (è Rossetti che dice di scriverti in questo senso) devi scrivere immediatamente al preside facendoti avanti e chiedendogli un appuntamento.

Puoi essere a Cagliari e rientrare a Firenze in giornata (aereo da Pisa o da Roma)

È necessario che non lasci passare molto tempo perché la cattedra potrebbe essere fagocitata da qualche altra materia.

Questo è quanto.

Cordialità tante da

Giovanni Cocco

Se mi informerai tempestivamente del tuo arrivo sarò a prelevarti all'arrivo e guidarti per le tue... peregrinazioni ed istruirti sul... carattere dei sardi.

Saluti ancora

G. Cocco

FN 13

a Enzo Ferroni
27 novembre 1961

Carissimo Ferroni, la notizia che Lei mi dà mi fa molto piacere. E la prima volta che Le viene fatto una proposta concreta e realizzabile. Fra la concretezza della proposta "Cagliari" e la possibilità futura di un completamento della Facoltà di Scienze di Perugia, della quale Lei a quanto pare non ha notizie recenti, io non esiterei: invierei la domanda e mi darei da fare affinché questa fosse accolta.

L'impegno dei tre anni, non è per nulla grave di fronte alla assunzione in cattedra. Dopo quattro anni vi può esser il ritorno a Firenze, senza contare altre eventuali possibilità che si presentassero allo scadere dei tre anni.

Del prof. Caglioti non mi preoccuperei affatto, non vi sono più cattedre vacanti a Cagliari? Lei di queste ne occuperà una, le altre resteranno libere per le solite manipolazioni romane. Qualora Lei fosse in cattedra la Sua situazione cambierebbe anche di fronte ai "grandi" di oggi.

Il mio consiglio sarebbe dunque il seguente: Scriva subito al Prof. Cocco, magari facendo precedere la lettera da un telegramma che annunzia la sua decisione, ed invii la domanda al Preside della Facoltà. Compia cioè il primo passo ufficiale. La Facoltà dovrà poi esaminare la situazione, discuterla etc etc. Lei avrà così un punto fermo sul quale appoggiarsi.

Per ultima cosa tratto il problema della Sua collaborazione con me. Vi sarò sempre modo di organizzare qualche cosa dal punto di vista scientifico. Mi piacerebbe immensamente averLa qui vicino come collaboratore, ma la Sua cattedra è cosa infinitamente più importante per Lei (e quindi per me) della nostra collaborazione. Dopo potremo fare tantissime cose, ma dopo!

Si abbia caro Ferroni tante cose affettuose e tanti saluti per tutti dal Suo

Giorgio Piccardi

FN 14

a Enzo Ferroni
29 novembre 1961

*Caro Prof. Ferroni,
anche se non ho risposto subito alla Sua del 1° corrente non l'ho mai dimenticata ed in varie occasioni con alcuni colleghi ho cercato di convincerli che era un dovere trovarLe una sistemazione al più presto. Non credo che Roma e Napoli, per ora, si decidano per un chimico fisico, se mi viene riferito il vero. Il Consiglio Superiore si riunirà il giorno 11 ma non mi è pervenuto ancora l'ordine del giorno e non so se vi sarà anche la richiesta di Perugia; la terrò informata.*

La ringrazio tanto delle espressioni gentili ed affettuose, in occasione del mio collocamento fuori ruolo. Spero che il nuovo anno accademico sia per Lei felice e l'augurio è accompagnato dalla mia vigile attenzione affinché non si commettano altre ingiustizie.

Ossequi alla Signora e saluti affettuosi a Lei,

Remo de Fazi

FN 15

a C. Guareschi, Preside della facoltà di Scienze
30 novembre 1961

Vivamente La prego di concedermi la Sua benevola attenzione. È noto che la Facoltà che Ella si onora di presiedere – attualmente- è mancante della cattedra di Chimica fisica e vivamente spero – vista la disponibilità – che la Facoltà voglia prendere in considerazione l'istituzione di detta cattedra.

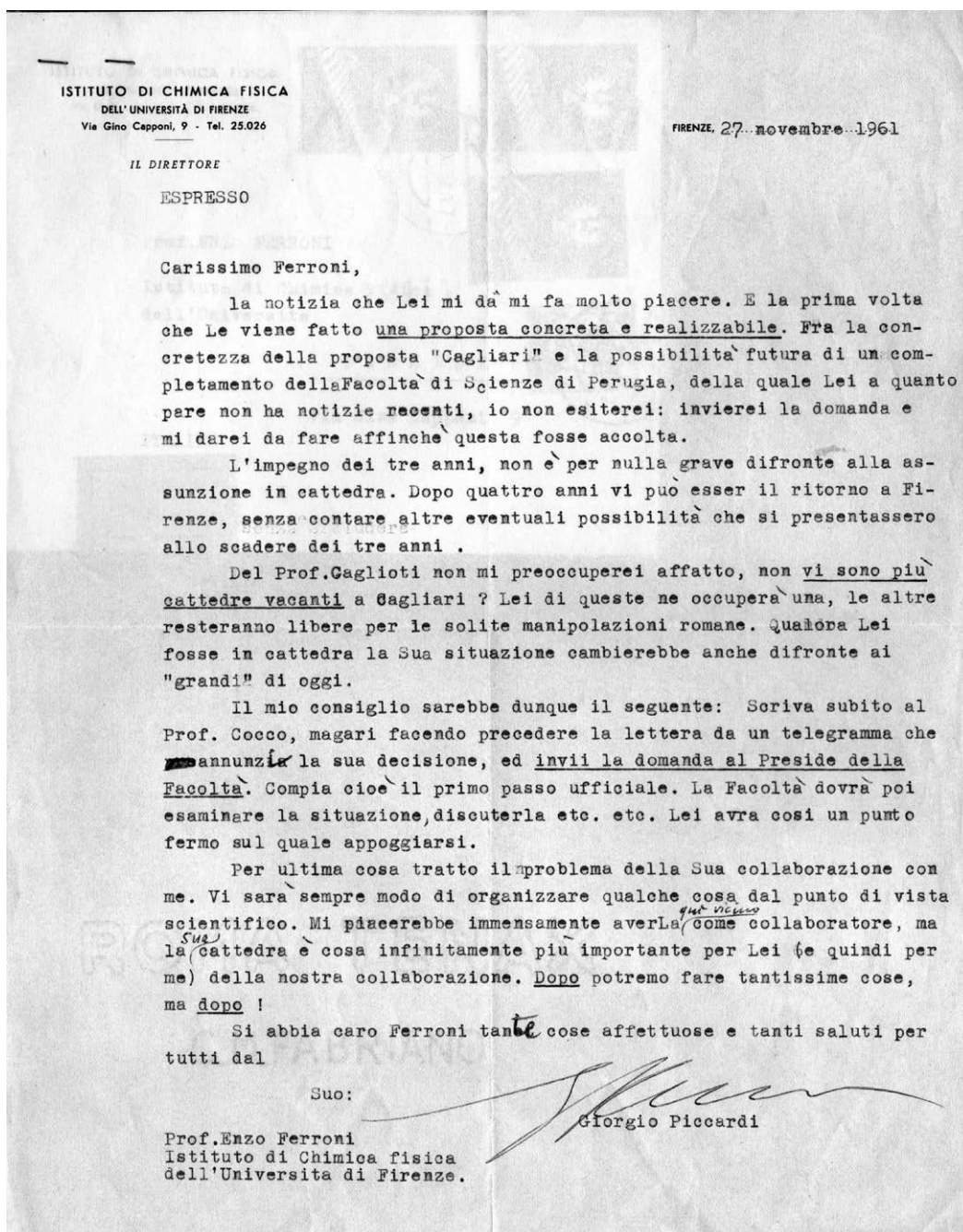


Figura 6 – La risposta di Piccardi a Ferroni a proposito della lettera di Cocco, catalogata con la sigla FN13. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

Ciò mi ha indotto a stendere formale domanda affinché Lei ed i Sig.ri Ordinari della facoltà prendano una decisione in merito.

Ho giusti motivi di ritenere particolarmente gradito ed utile un sereno colloquio. Pertanto mi ritengo a Sua disposizione, pregandoLa di convocarmi (magari telegraficamente) nel giorno e nell'ora che Lei presceglierà.

Con i più deferenti e cordiali saluti

Prof. Enzo Ferroni

FN 17

a Enzo Ferroni
5 dicembre 1961

Gent.mo Prof. Ferroni,

ho ricevuto la Sua lettera del 30/11 e La ringrazio per la cortesia che Lei mi ha voluto usare informandomi sullo svolgimento della nota pratica. Io non conosco i vari particolari ai quali Lei fa riferimento, ma da tutto l'insieme ho la sensazione che Lei si sia mosso un po' tardi. Ad ogni modo prendo atto di quanto Lei mi scrive e Le porgo gli Auguri più fervidi perché le Sue aspirazioni possano a suo tempo essere soddisfatte per una sede definitiva quale può essere nei suoi desideri.

Ho il piacere di informarla che il Comitato per la chimica del CNR nella seduta dell'altro giorno ha proposto a suo favore l'assegnazione di due milioni e mezzo di lire per il programma di ricerche che Lei ha in corso. In più è stato proposto di mettere a sua disposizione una borsa di studio per un giovane. Posso assicurarla che nella discussione sono intervenuto a favore delle Sue richieste dato che la situazione di bilancio, tutt'altro che florida, ha obbligato il Comitato a fare tagli e riduzioni non piccoli. Io mi auguro che questa assegnazione debba essere soltanto l'inizio di concreti aiuti che il CNR voglia mettere a Sua disposizione per lo sviluppo del programma di Ricerca che Lei sta organizzando nella Sua nuova Sede.

Mi è gradita l'occasione per porgerLe i miei saluti e l'espressione deferente della mia sincera considerazione e della mia viva cordialità.

Mi creda Suo dev.mo

C.B. Bonino

FN 16

a Enzo Ferroni
19 dicembre 1961

Egregio Professore,

ho saputo ieri dal Prof. Nasini e ne ho avuto notizia oggi da una gentile lettera del Prof. Piccardi, della Sua chiamata all'Università di Cagliari.

La cosa mi ha fatto molto piacere e sono molto lieto che Lei abbia la sistemazione che si merita. Il mio allievo, Prof. Corradini, è stato un anno a Cagliari e ha trovato un ottimo ambiente.

Per quanto riguarda la mia lettera de 14.12, essa è superata dagli avvenimenti, comunque se Lei ha interesse a continuare i lavori potrò esaminare la possibilità di fare un contratto di ricerca per coprire le spese del Suo Istituto per le ricerche che vorrà fare.

Molti rallegramenti e cordiali saluti

G. Natta

FN 20

a Enzo Ferroni
3 gennaio 1962

Caro Ferroni,

ti ringrazio tanto della tua lettera del 22 u.s. Sono veramente contento della tua chiamata alla Chimica fisica di Cagliari e ti faccio con tutto il cuore i miei più cari auguri. Tu sai con quanto interesse e affetto abbia sempre seguito le tue vicende e saperti finalmente sistemato mi fa veramente piacere.

È inutile raccomandarti di tenere d'occhio la cattedra di Chimica Generale e ti sarò molto grato se farai in modo di accelerare i tempi!

Conta pure su di me per qualsiasi consiglio o appoggio: sarò sempre lieto di offrirne.

Ti rinnovo i miei più cari auguri anche per il nuovo Anno e abbiti affettuosi saluti

V. Caglioti
Aff.mo V. Caglioti

FN 27

a Enzo Ferroni
19 aprile 1962

Caro Ferroni,

[...] Per quanto riguarda la cattedra di Perugia, mi riprometto di riparlarne con Caglioti alla prima occasione che avrò di incontrarlo. Ricambio insieme a mia moglie i più cordiali auguri a lei e a Sua moglie.

I migliori saluti.

G. Natta

FN 31

a Enzo Ferroni
6 luglio 1962

Caro Professore,

[...]

P.S. Spero di vedere entro il mese il Prof. Caglioti, e mi riprometto in tale occasione di ritornare sull'argomento che Lei sta a cuore sulla attuabilità di un suo trasferimento a Perugia.

Giulio Natta

FN 34

a Giulio Natta
30 novembre 1962*Ch.mo Signor Professore,**Lei ben conosce la storia della cattedra di Perugia. I primi favori romani (a Lei noti) alimentarono le mie speranze; poi – a mia completa insaputa – la possibilità di un concorso fu il prezzo dello scambio. Quando ho presentato – candidamente – la mia domanda di trasferimento niente sapevo circa gli accordi far i Proff. Fava e Illuminati ambedue cattedratici di chimica generale “pabili” a Perugia rispettivamente alla Chimica Fisica ed alla Chimica Organica. È evidente che l'intruso non può avere molto sorrisi ed a me non piace andare in Paradiso a dispetto dei Santi! Potevo fare legittimo ricorso ma questo avrebbe fra l'altro bloccato ben due concorsi. So quanto è amaro attendere ed essere volutamente e inutilmente ostacolato.**Ho saputo a Roma che anche Lei è giustamente interessato al Concorso di Generale per il bravo Ercoli.**Ho ritirato la mi legittima candidatura e sono lieto di dirle che mi ritengo a disposizione per le future votazioni.**La domanda di trasferimento era giustificata – oltre che dalla evidente legittimità – da una complessa situazione familiare aggravata dalla notevole distanza e dai disagiati viaggi.**Ciò premesso rispondo alla Sua gentilissima del 10 novembre. Parto per Cagliari per rientrare a Firenze verosimilmente verso il 10 Dicembre. Come sempre mi ritengo a sua disposizione per venire da Lei nel giorno che Lei cortesemente varrà prefissare. Spero, in quella occasione (come già Le ho scritto) di esporre a Lei e magari ai Suoi Coll.ri i progressi raggiunti in uno studio condotto appunto per dare alla fenomenologia descrittiva, una spiegazione esauriente.**Mia moglie si associa a me nell'inviare a Lei e Famiglia o sensi della nostra devozione.**Suo*

E. Ferroni

FN 35

a Istituto Chimica di Perugia
30 novembre 1962*Carissimi Amici,**è inutile dirVi la fine della Storia! La conversazione con il carissimo Prof. Bolli mi ha reso evidente che:**– la Facoltà avrebbe comunque chiamato Fava giustificando il trasferimento con i programmi di studio concertati con altri e quindi... nell'interesse della facoltà.**– Il mio legittimo ricorso avrebbe portato al massimo ad invalidare quella chiamata, ma mai avrebbe potuto infirmare la mia candidatura.**Ho ritirato la mia candidatura e delle promesse fattemi non ne faccio nessun conto.*

Di Perugia mi rimane il calore della Vostra sincera amicizia e il ricordo della amabilissima figura del Prof. Bolli.

A Tutti Voi sono grato e a Tutti Voi – insieme a Paola – invio tanti, tanti cordiali saluti

E. Ferroni

2.2

LA VINCITA DEL NOBEL NELL'AUTUNNO DEL 1963

FN 36

a Enzo Ferroni
21 novembre 1963

Caro Prof. Ferroni,

non le so dire quanto abbiamo gradito il loro gentile omaggio inviatoci dalla Sardegna, così festoso con tutti quegli ottimi dolci e così inaspettato! Con Giulio La ringrazio per il gentile pensiero e incarico Lei di ringraziare tutti quanti.

Il bellissimo piatto scolpito sarà un caro ricordo di queste giornate così dense di avvenimenti e di emozioni. Ne siamo ancora un po' storditi, ma Giulio va riprendendo la sua normale serenità.

So che Lei verrà a Milano forse prima della nostra partenza per Stoccolma e saremo tanto lieti di rivederla a casa nostra per ripeterle tutta la nostra gratitudine.

Con molta amicizia mi creda sua

Dev Rosita Natta

FN 37

a Enzo Ferroni
5 dicembre 1963

Egregio Professore,

desidero rinnovarLe i miei più vivi ringraziamenti per la Sua partecipazione alla nostra gioia, e La prego vivamente di trasmetterli a tutti quanti i Suoi collaboratori dell'Istituto di Cagliari

Molti cordiali saluti

Giulio Natta

21 Nov 63

Caro Prof Ferroni,

non Lee so dire
 quanto abbiamo pradi-to
 il loro pent:le omaggio invi-to,
 dalla Sardegna, cor-festoso,
 con tutti: puepli ottimi: dolci
 e cor-inaspettato! Con filio
 Lee ringraziamento per il pent:le
 pensiero e incarico Lee di
 ringraziare tutt: quanto -
 Il bellissimo piatto
 scolpito sarè un caro ricordo
 di queste giornate cor-
 dense di avvenimenti e
 di emozioni - Ne siamo
 ancora un po' storditi;

Figura 7 - La prima pagina della lettera della signora Rosita Natta, catalogata con la sigla FN36.
 [Archivio Ferroni - Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

2.3

1965: FERRONI ORDINARIO RIENTRA INFINE A FIRENZE

FN 39

a Enzo Ferroni
22 aprile 1965*Caro Ferroni,**La ringrazio per la Sua gentile lettera da Firenze, e per quanto Lei ha fatto anche nell'ambiente studentesco per appoggiare l'istituzione di una Cattedra convenzionata di Chimica Organica Industriale presso l'Università di Cagliari.**Le faccio anche i più vivi rallegramenti per la sua conferma a professore ordinario e per la bella relazione fatta da eminenti colleghi.**Molti cordiali saluti e auguri*

Giulio Natta

FN 41

a Enzo Ferroni
12 maggio 1965*Caro Professore,**ci scusi se non l'abbiamo ancora ringraziata della damigiana che ci ha mandato dalla Sardegna. L'apriremo quando Lei verrà a Milano per inaugurarla insieme. È stato veramente gentile a pensare ancora a noi e non sappiamo davvero come ricambiare questa sua cortesia.**Non le abbiamo ancora scritto perché la Pasqua rappresenta per noi già da alcuni anni, un periodo di ansia: l'anno passato abbiamo avuto il guaio dell'investimento di nostro figlio, quest'anno l'operazione urgente della sua appendicite. Ora però sta bene e... fino alla prossima Pasqua speriamo di stare tranquilli.**Beato Lei che non ha di queste preoccupazioni non avendo figlioli!**Indirizzo in Sardegna ma mi auguro rivederla presto a Milano: mi piacerebbe lei potesse venire in questo periodo quanto sono belli gli iris dei bulbi fiorentini! In questi giorni la mia casa è in fiore, per merito suo. Grazie ancora e molti cordiali saluti anche da Giulio*

Rosita Natta

FN 42

a Enzo Ferroni
5 dicembre 1965

*Caro Ferroni,
ho visto l'altro ieri Pino con il quale si è parlato di Lei e della situazione fiorentina. Pino Le ha scritto o Le scriverà nei prossimi giorni per quanto riguarda un consiglio relativo alla prosecuzione dei Suoi lavori sui clorati.*

Questa sera vado a Roma e domani vedo Caglioti: parlerò anche con lui riguardo alle Sue aspirazioni fiorentine.

Mi è giunta voce che a Firenze qualcuna delle persone che erano sfavorevoli alla Sua chiamata proporrebbero di attendere un anno e chiamare contemporaneamente Lei per la Chimica Fisica ed un altro per la cattedra di Spettroscopia Molecolare. Si accontenterebbero così tutti.

Per quanto riguarda l'errata corregge per il lavoro sui Lincei e sulla Chimica e l'Industria, tutti sono del parere che convenga presentarla al più presto. Perciò se Lei non mi comunica nulla in contrario, penserei di farlo nella prossima settimana al mio ritorno da Roma.

Cordiali saluti

Giulio Natta

FN 43

a Enzo Ferroni
12 ottobre 1965

*Rallegramenti vivissimi et auguri
Giulio Rosita Natta*

FN 45

a Enzo Ferroni
12 gennaio 1966

*Caro Prof. Ferroni,
la su vernaccia è giunta oggi e la ringrazio con Giulio di cuore per il pensiero gentile che ha avuto per noi. È qui che l'aspetta presto per un bel brindisi perché finalmente anche lei è giunto al posto desiderato e sapevo quanta gioia questa notizia ha dato anche a noi che abbiamo seguito tutte le sue peripezie partecipando con cuore ed amicizia alle sue ansie. Penso perciò che il nuovo anno inizia per loro con una certa serenità e auguro a Lei e alla Signora giorni sempre più sereni. Anche a nome di Giulio un affettuoso saluto e mi ricordi in modo particolare a sua moglie.*

Rosita Natta

MODULARIO
Telegr. - 41

INDICAZIONI
D'URGENZA

Ricevuto il

Pel circuito N.

Qualifica

DESTINAZIONE

159 FIRENZ

978 TELEGRAMMA

di recapito. Rimesso al fattorino alle ore ...

Nella e durata al fattorino ...

Il tasso simete
to di una ricezione.

1835

FAMIGLIA FERRONI

VIALEDUSE 29 FIRENZE

CT 29

no numero
telegramma,
minuti della

IONE

inuti

Via e indicazioni
eventuali d'ufficio

40

Roma - Ist. Poligr. Stato v.G.

RALLEGRAMENTI VIVISSIMI ET AUGURI GIULIO ROSITA NATTA +

Figura 8 – Il telegramma catalogato con la sigla FN43: Ferroni rientra a Firenze. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

2.4
L'ALLUVIONE DEL 1966

FN 46

a Enzo Ferroni
15 novembre 1966

*Caro Ferroni,
ho pensato molto a Lei in queste ultime settimane e avrei telefonato, se fosse stato possibile.
Appena ieri ho avuto notizie da un Suo amico che ha parlato per telefono con mia moglie, e della Sua lettera dell'11.
Immagino come sarà desolato per i danni al Suo Istituto e per la necessità di interrompere, spero per breve tempo, i lavori scientifici.
Alla prossima riunione del Comitato per la Chimica del CNR proporrò un'assegnazione di aiuti straordinari. Sarebbe bene che mi inviassi l'elenco dei danni ed in particolare di quelli attinenti al lavoro che stava svolgendo per il CNR. Penso che, oltre ai contributi del Ministero, altri verranno dal Comune e dalla Provincia di Firenze.
Nel caso che qualcuno dei Suoi assistenti, o Lei stesso volesse lavorare in questo Istituto, in attesa della riattivazione del Suo, sarò ben lieto di ospitarli. Le faccio tanti auguri per una rapida sistemazione dell'Istituto e di una rapida ripresa del lavoro didattico e di ricerca.
Spero che non abbia subito danni gravi nella Sua abitazione e che sia ormai tranquillo anche per quel parente di cui mi parla. Mia moglie partecipa al mio dispiacere per i guai che Le sono capitati e si unisce a me nell'inviare a Lei e alla Signora molti cordiali saluti.*

Giulio Natta

FN 47

a Enzo Ferroni
22 novembre 1966

*Caro Ferroni,
ho appreso con vivo dispiacere le notizie relative al Suo Istituto.
Come Le ho già scritto, gradirei che Lei facesse un preventivo per la installazione di nuove apparecchiature in sostituzione di quelle distrutte e che Le occorrono per riprendere i lavori che aveva in corso per il Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole. Tale preventivo mi serve per richiedere un contributo al CNR indipendentemente dai contributi che potranno essere dati per la risistemazione del Suo Istituto.*



ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
DEL POLITECNICO
PIAZZA LEONARDO DA VINCI 32 - MILANO

ESPRESSO

MILANO, 15.11.1966

TELEF. { 292.125 - 292.126
292.105 - 106 - 107

ns. rif. N. 590/r1

Chiar.mo Prof. E. FERRONI
Istituto di Chimica Fisica
Università degli Studi

Firenze - Via G. Capponi 9

Caro Ferroni,

ho pensato molto a Lei in queste ultime settimane e avrei telefonato, se fosse stato possibile.

Appena ieri ho avuto notizie da un Suo amico che ha parlato per telefono con mia moglie, e dalla Sua lettera dell'11.

Immagino come sarà desolato per i danni al Suo Istituto e per la necessità di interrompere, spero per breve tempo, i lavori scientifici.

Alla prossima riunione del Comitato per la Chimica del CNR proporrò una assegnazione di aiuti straordinari. Sarebbe bene che mi inviassi l'elenco dei danni ed in particolare di quelli attinenti al lavoro che stava svolgendo per il CNR. Penso che, oltre ai contributi del Ministero, altri verranno dal Comune e dalla Provincia di Firenze.

Nel caso che qualcuno dei Suoi assistenti, o Lei stesso volesse lavorare in questo Istituto, in attesa della riattivazione del Suo, sarò ben lieto di ospitarla. Le faccio tanti auguri per una rapida sistemazione dell'Istituto e di una rapida ripresa del lavoro didattico e di ricerca.

Spero che non abbia subito danni gravi nella Sua abitazione e che sia ormai tranquillo anche per quel parente di cui mi parla. Mia moglie partecipa al mio dispiacere per i guai che Le sono capitati e si unisce a me nell'inviare a Lei e alla Signora molti cordiali saluti.

Giulio Natta
Giulio Natta

Figura 9 – La lettera di Natta catalogata con la sigla FN46. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

La ringrazio del Suo interessamento per la Cattedra di Cagliari, che non ha dimenticato malgrado i Suoi guai.

Molti cordiali saluti e auguri

Giulio Natta
*National Research Council – Conseil National de Recherches,
Ottawa 2, Canada*

FN 48

a Enzo Ferroni
27 novembre 1966

Caro Ferroni,

non le ho scritto prima perché ho immaginato che non avesse nemmeno il tempo per leggere una lettera, impegnato a difendere e salvare dal naufragio il suo povero laboratorio. Visto dai documenti fotografici che ci ha mandato fa veramente pietà! Ora penso che il periodo peggiore sia passato e desidero dirle che li abbiamo tanto pensati in quei giorni e siamo stati molto in ansia per loro, sapendo sua suocera inferma.

La sua lettera ci ha tranquillizzati e siamo lieti che siano fra il numero dei fortunati che almeno in casa non hanno subito danni. Deve essere stata una cosa spaventosa, proprio da diluvio universale e forse i danni non sono ancora calcolabili.

Ci auguriamo che finalmente siano riusciti a ristabilire un po' di organizzazione nella loro città e che gli aiuti siano giunti e servano a qualcosa e a qualcuno.

Vorrei tanto sapere da lei se la Croce Rossa distribuisce tutto il materiale che è stato inviato a Firenze, perché mi risulta che sino a ieri non era giunto l'ordine da Roma di procedere a consegnare il materiale accumulato nei magazzini di Firenze. Da Milano abbiamo direttamente telefonato a Roma (a mezzo prefetto) per sapere le ragioni per le quali si aspettava a dare gli aiuti inviati, ma non siamo venuti a capo di nulla.

Le posso assicurare che la Croce Rossa ha inviato costì ogni ben di Dio, ma ci risulta (attraverso le Dame della San Vincenzo) che la roba non viene consegnata a nessuno. È mai possibile??

Con la nostra burocrazia tutto è possibile, è vero, ma sarebbe assurdo non aiutare con indumenti o viveri coloro che ne hanno bisogno subito potendo disporre di molta merce inviata allo scopo che fosse subito utilizzata per i primi soccorsi.

Sto partendo per Roma con Giulio, ma saremo presto di ritorno, appena sistemato il concorso.

Le auguro, caro Ferroni, che dopo questa catastrofe trovino finalmente il modo di farle un nuovo laboratorio, più funzionale e moderno e che almeno non tutto il male sia venuto per nuocere soltanto.

Mi ricordi a sua moglie e si abbia molti saluti amichevoli.

Rosita Natta

27/4/56

Caro Ferroni

non le ho scritto
 prima perché ho immaginato
 che non avesse nemmeno il
 tempo per leggere una lettera,
 impegnato a difendere e salvare
 dal naufragio il suo povero
 laboratorio - visto dai docu-
 menti fotografici che ci ha
 mandato fa veramente
 pietà! Ora penso che il pericolo
 peggiore sia passato e desidero
 dirle che ci li abbiamo
 tanto pensati in precedenza
 e siamo stati molto ci-
 ansiosi per loro, sapendo
 che suocera in ferma -
 ha due lettere e ha frangip-
 lizzati e siamo lieti che
 siano fra il numero dei

Figura 10 – Prima pagina della lettera della signora Rosita catalogata con la sigla FN48. [Archivio Ferroni – Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus]

FN 49

a Enzo Ferroni
2 dicembre 1966

Caro Ferroni,
 sono tornato ieri l'altro presente da Roma dove ho parlato di lei con Caglioti. Questi mi ha detto di avere assegnato all'Università di Firenze 500 milioni da parte del CNR, perciò, data l'entità della cifra è impossibile far avere ulteriori contributi straordinari ai singoli Istituti fiorentini. Mi spiace che quello che pensavo non sia attuabile. L'unica cosa che potrò fare è rinnovare il contratto con il Centro di Chimica delle Macromolecole.
 La ringrazio per il Suo interessamento a Cagliari.
 Molti cordiali saluti ed auguri per una rapida sistemazione dell'Istituto.

Giulio Natta

FN 50

a Enzo Ferroni
19 dicembre 1966
Espresso

Caro Ferroni,
 Mi spiace di non aver potuto parlare con Lei con più calma questa mattina al Politecnico.
 La ringrazio per il suo interessamento per la Cattedra di Chimica Industriale Organica. Per ora non ho ancora ricevuto nessuna notizia diretta da Cagliari. In caso dovessi riceverla mi farò premura di chiedere al Prof. Corradini quanto lei mi suggerisce.
 Per quanto riguarda i contributi al suo Istituto, ho parlato telefonicamente con il Prof. Caglioti, che mi ha detto di aver destinato all'Università di Firenze ben 500 milioni per gli Istituti che lavorano per il C.N.R. e che non intende fare altre assegnazioni.
 Mi sorprende il fatto che Lei abbia ricevuto solo un milione: oggi stesso ho scritto un espresso a Caglioti informandolo di quanto Lei mi dice. Dovrebbe interessarsi presso il Rettorato dell'Università di Firenze per sentire se ha ricevuto la somma di 500 milioni e come intende distribuir-la se non l'ha ancora fatto. Mi informi della cosa appena possibile, affinché io abbia elementi, se sarà necessario, per ritornare alla carica con il Prof. Caglioti.
 Non ho potuto partecipare all'ultima riunione del Comitato della Chimica del C.N.R.; probabilmente la somma di un milione proviene da una qualche proposta inoltrata al Comitato della Chimica e non ha nulla a che fare con l'assegnazione dei 500 milioni di cui Caglioti mi parla.
 In attesa di notizie, invio molti cordiali saluti.

Giulio Natta

3.
EPILOGO (1966-1968)

FN 54

a Enzo Ferroni
27 ottobre 1967

*Caro Ferroni,
ricevo la Sua lettera del 25 u.s. e Le allego copia della lettera che ho scritto all'Onorevole Latte,
secondo il Suo suggerimento.
Grazie per il Suo continuo interessamento e molti cordiali saluti,*

Giulio Natta

FN 57

a On. Latte. Assessore
Igiene e Sanità
Governo Regionale della Sardegna

*Onorevole,
ritengo che Lei sia già stato informato dal Prof. Ferroni sul problema della istituzione di un
Cattedra di Chimica Organica Industriale nella Facoltà di Scienze dell'Università di Cagliari.
Sono pienamente convinto che l'istituzione di tale cattedra potrà portare un valido contributo alla
Università ed alla Regione, nel clima del piano Rinascita. Come Capo di una Scuola che ha già dato
alla Università italiana tanti cattedratici, e che ancora annovera numerosi e calorosi allievi, riterrei
opportuno che uno di questi potesse venire a sostare a Cagliari, fornendo così a possibilità di formare
una Scuola attiva, utile ad una specifica preparazione degli studenti sardi nell'ambito della Chimica
Organica Industriale. Se ciò, come mi auguro, si verificherà, sarò ben lieto di fornire al nuovo cattedra-
tico ogni appoggio ed ogni consiglio per la risoluzione di problemi interessanti la Università e la Regione.
RingraziandoLa per il Suo interessamento ed il Suo appoggio Le invio molti cordiali saluti.*

Giulio Natta

FN 55

a Enzo Ferroni
7 ottobre 1968

*Caro Ferroni,
la ringrazio per il suo gentile telegramma e per il continuo ricordo che ha per me.*

Giulio Natta

LE RICERCHE

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVI

1959

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXVI, 1° sem., fasc. 2 - Febbraio 1959



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1959

Laura Colli, University of Florence, Italy, lauracolli2015@gmail.com

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

Laura Colli, *Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato. Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni dal 1954 al 1968*, © 2020 Author(s), content CC BY 4.0 International, metadata CC0 1.0 Universal, published by Firenze University Press (www.fupress.com), ISSN 2704-6001 (online), ISBN 978-88-5518-101-3 (PDF), DOI 10.36253/978-88-5518-101-3

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
 (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
 serie VIII, vol. XXVI, fasc. 2 - Febbraio 1959

Chimica. — *Soluzioni solide Benzolo-Tiofene e attività capillare delle loro soluzioni esaniche in funzione della temperatura*^(*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

La tensione superficiale di un liquido puro decresce linearmente con la temperatura (eccetto in vicinanza dei limiti di esistenza della fase liquida). Ciò è noto.

La numerosità e la riproducibilità delle nostre esperienze ha reso significativo un altro fatto sperimentale: la tensione superficiale (misurata con il metodo dell'anello) di una soluzione di un composto (non ionico) decresce linearmente con la temperatura fino in prossimità del punto di fusione (o di trasformazione) del soluto; quindi risale e raggiunge un valore massimo per tale punto; poi torna a decrescere regolarmente.

Abbiamo motivo di ritenere, come precedentemente sottolineato ⁽¹⁾ che tale fenomenologia sia conseguente ad aver considerato non una grandezza massiva quale ad esempio la viscosità o la densità, ma bensì una grandezza capillare connessa, com'è noto, a quel particolare ordinamento bidimensionale che largamente si discosta dalla casuale distribuzione della soluzione.

L'anomala variazione della tensione superficiale nell'intorno della temperatura corrispondente ad una transizione di fase non può essere giustificata, come abbiamo posto in evidenza ⁽²⁾, dalla interpretazione avanzata da S. Urasovskii ⁽³⁾, ma abbiamo motivo di ritenere che una interpretazione coerente debba essere connessa con l'energia e la struttura dello strato d'adsorbimento tenendo presente l'ordinamento reciproco all'interfase e la probabilità di nucleazione di germi bidimensionali stabili.

Fin'ora abbiamo considerato soluzioni di un composto definito in un appropriato solvente. L'andamento tensione superficiale-temperatura ci ha rivelato le temperature di fusione o di trasformazione polimorfa del soluto ⁽³⁾.

Si è voluto estendere la nostra indagine considerando le soluzioni di due componenti (in diverso rapporto molare) in un appropriato solvente. Più precisamente si è prescelto Benzolo e Tiofene come soluti ed esano come solvente.

Come fin'ora fatto su questo argomento, riferiamo solo sui risultati sperimentali, cioè sui fatti riproducibili osservati in attesa di inquadrarli in una coerente interpretazione.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica della Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 14 febbraio 1959.

(1) ENZO FERRONI, « Annali di Chimica », 46, 947 (1956).

(2) « Uspekhi Khim. », 21, 836 (1952).

(3) E. FERRONI e G. GABRIELLI, « Annali di Chimica », 46, 950 (1956); 47, 833 (1957); « Rend. Accad. Lincei », 21, 96 (1956); 21, 100 (1956).

Com'è noto, Benzolo e Tiofene formano un sistema binario particolarmente semplice e da tempo studiato. Gli studi iniziati da E. Paternò ⁽⁴⁾ e ripresi successivamente da J. H. van 't Hoff ⁽⁵⁾ e da E. Beckmann ⁽⁶⁾ posero in evidenza la formazione di soluzioni solide in ogni rapporto, fra i due componenti. Le misure crioscopiche eseguite da D. T. Tsakalotos e A. Guye ⁽⁷⁾ confermarono l'interpretazione precedentemente avanzata. La indagine X, focalizzò l'analogue strutturali fra le celle elementari dei due composti, ponendo in evidenza il loro isodimorfismo ⁽⁸⁾.

Recentemente gli studi di F. S. Fowlett e H. E. Rasmussen ⁽⁹⁾ e di U. M. Kravchenko ⁽¹⁰⁾ hanno ancora una volta confermato, con accurate misure, l'andamento continuo presentato dalla curva di congelamento del sistema Benzolo-Tiofene, anche se questa leggermente si discosta dalla linearità teoricamente prevista nel caso di miscele ideali.

La tensione superficiale è stata misurata con il metodo dell'anello usufruendo del tensiometro bifilare di elevata sensibilità: 0,01 dine/cm. ⁽¹¹⁾. Sul piattello del tensiometro era appropriatamente disposta la vaschetta (contenente la soluzione) nella cui intercapedine circolava il liquido di un ultratermostato. La temperatura era controllata anche per misura diretta nella soluzione.

Si è prescelto l'esano come solvente in quanto questo, com'è noto, non presenta nessun fenomeno associativo con i componenti e in quanto nell'intervallo di temperatura studiato (+ 15 — 40) l'andamento tensione superficiale-temperatura è regolare.

Gli andamenti tensione superficiale-temperatura, più volte registrati in serie distinte di misure, mostrano:

a) nel caso delle soluzioni dei singoli componenti (Benzolo in esano, Tiofene in esano) una diminuzione regolare della tensione superficiale all'aumentare della temperatura eccetto nell'intorno della temperatura di fusione del soluto (5°C nel caso del Benzolo, —38°C nel caso del Tiofene) fig. 1, A e B;

b) nel caso delle soluzioni in esano contenenti Benzolo e Tiofene in definiti rapporti molari, una variazione dalla normale linearità nell'intorno sia dei punti di fusione dei singoli componenti (5°C e —38°C) sia nell'intorno di una temperatura, che varia al variare del rapporto molare fra i due componenti e che coincide con la temperatura di fusione della soluzione solida relativa al rapporto molare considerato, fig. 1, C.

(4) « Gazz. chim. ital. », 19, 666 (1889).

(5) « Z. phys. Chem. », 5, 322 (1890).

(6) « Z. phys. Chem. », 22, 612 (1897).

(7) « J. chim. phys. », 8, 340 (1910).

(8) G. BRUNI e G. NATTA, « Rec. trav. chim. », 48, 860 (1929); « Rend. Accad. Lincei », 11, 929, 1058 (1930).

(9) « J. Am. Chem. Soc. », 67, 1705 (1945).

(10) « Doklady Akad. Nauk. SSSR », 79, 443 (1951).

(11) G. PICCARDI, Brev. Ital. n. 462316, 18 febbraio 1950, 9 marzo 1951.

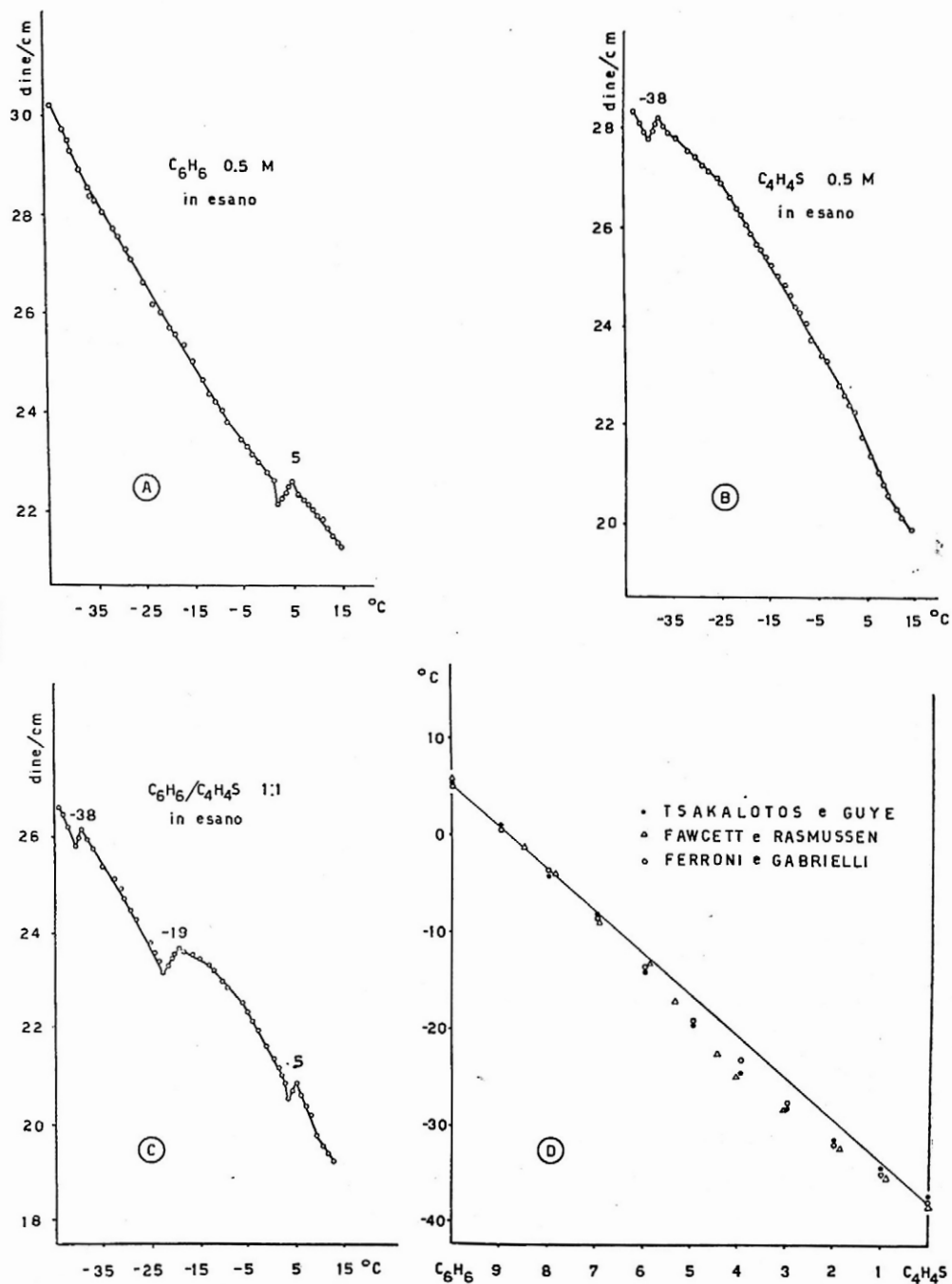


Fig. 1. - Tensione superficiale in funzione della temperatura.

A) Benzolo 0,5 M in esano; B) Tiofene 0,5 M in esano; C) Benzolo/Tiofene 1:1 in esano; D) Temperature di fusione delle soluzioni solide Benzolo/Tiofene al variare del rapporto molare.

Nella Tabella I si riportano le temperature corrispondenti ai massimi della tensione superficiale che si sono registrati nell'andamento decrescente di questa grandezza con l'aumentare della temperatura, per soluzioni in esano contenenti Benzolo e Tiofene in diverso rapporto molare.

TABELLA I.

Rapporto C_6H_6 0,5 M	Molare C_4H_4S 0,5 M	Temperature °C		
10	—	+ 5,0	—	—
9	1	+ 5,0	+ 0,5	— 38,0
8	2	+ 5,0	— 4,0	— 38,0
7	3	+ 5,0	— 8,0	— 38,0
6	4	+ 5,0	— 13,5	— 38,0
5	5	+ 5,0	— 19,0	— 38,0
4	6	+ 5,0	— 23,0	— 38,0
3	7	+ 5,0	— 27,5	— 38,0
2	8	+ 5,0	— 32,0	— 38,0
1	9	+ 5,0	— 35,0	— 38,0
—	10	—	—	— 38,0

Nella fig. 1 D, si riportano in funzione dei diversi rapporti molari Benzolo: Tiofene, le temperature ricavate dai precedenti autori^(7,9) e quelle da noi osservate in questa indagine (Tabella I).

L'accordo ci sembra soddisfacente e degno di nota. Sono in corso numerose altre serie di esperienze su altri sistemi sui cui risultati riferiremo in Note future.

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo Sig. prof. G. Natta per i preziosi consigli dati.

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. 6 - Giugno 1959



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1959

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
 (Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
 serie VIII, vol. XXVI, fasc. 6 – Giugno 1959

Chimica. — *Un nuovo metodo per la determinazione della temperatura di transizione del 2° ordine di alti polimeri*^(*). Nota di ENZO FERRONI, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

La riproducibilità di numerose esperienze ha dimostrato l'esistenza di un fatto sperimentale, degno di nota. Se, si misura la tensione superficiale di una soluzione di un composto non ionico, in funzione della temperatura (durante l'uniforme riscaldamento o raffreddamento della soluzione) si può agevolmente constatare: La tensione superficiale della soluzione decresce linearmente con la temperatura fino ad un certo punto oltre il quale aumenta, raggiunge un valore massimo per una definita temperatura e poi torna a decrescere regolarmente.

A seconda dell'intervallo di temperatura considerato, si possono constatare talvolta uno o più massimi. Le temperature a questi corrispondenti risultano indipendenti dalla concentrazione della soluzione, dalla natura del solvente, dal gradiente di temperatura prescelto nel riscaldamento o nel raffreddamento della soluzione.

Si può facilmente constatare che le temperature individuate da detti massimi corrispondono, con sorprendente accordo, alla temperatura di fusione o di transizione di fase del soluto⁽¹⁾.

Si ha motivo di ritenere che la singolare fenomenologia osservata sia conseguente alla grandezza prescelta e alle modalità di operazione. La tensione superficiale è misurata con il metodo dell'anello con un tensiometro di elevata sensibilità (0,01 dine/cm)⁽²⁾. Sul piattello del tensiometro è posta la vaschetta contenente la soluzione del composto in esame. Nell'intercapedine della vaschetta circola l'adatto liquido qualora si voglia misurare la tensione superficiale delle soluzioni ad una definita temperatura. Nel caso invece che si voglia misurare la tensione superficiale delle soluzioni durante l'omogeneo riscaldamento o raffreddamento, la vaschetta viene posta in un adatto forno verticale (posto sul piattello del tensiometro). La variazione continua di adatte resistenze permette di operare con un gradiente termico definito.

Il volume della soluzione è circa 1/5 del volume utile della vaschetta. Ciò ci assicura il minimo gradiente termico fra la fase liquida e quella gas-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 1° giugno 1959.

(1) E. FERRONI, « Annali di Chimica », 46, 947 (1956); E. FERRONI e G. GABRIELLI, « Annali di Chimica », 46, 950 (1956); 47, 833 (1957); « Rend. Accad. Lincei », 21, 96, 100 (1956).

(2) G. PICCARDI, « Brev. Ital. », N. 462316, 18 febbraio 1950, 9 marzo 1951.

sosa sovrastante. La temperatura della soluzione è misurata per lettura diretta di un termometro al decimo, immerso nella soluzione.

I dati sperimentali sono numerosi e forse già sufficienti per impostare una coerente spiegazione, sulla quale riferiremo in seguito.

Si è ritenuto opportuno estendere il campo di indagine e considerare le soluzioni degli alti polimeri per le seguenti considerazioni.

Come è noto, transizioni del 2° ordine trovano sede negli alti polimeri ed è altresì noto che la determinazione delle temperature (o dell'intervallo di temperatura) di tali transizioni richiede metodi talvolta laboriosi. I risultati dipendono spesso dal metodo impiegato come si può osservare facilmente confrontando i dati ricavati da metodi diversi.

Si riportano i risultati di uno studio condotto su soluzioni di polistirolo in solventi diversi. Il polistirolo usato (P.M. circa 25.000) fornitomi dall'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, è costituito da una frazione atattica amorfa, ottenuta per estrazione di un polistirolo greggio preparato con catalizzatori metallorganici, contenenti metalli di transizione.

I solventi usati sono: toluolo, xilolo, cicloesano e decalina. Prima di cimentare le soluzioni si è misurata la variazione della tensione superficiale dei vari solventi con la temperatura. Tale dipendenza si è dimostrata perfettamente lineare.

Nel grafico si riportano i valori della tensione superficiale (valore medio su 5 serie di esperienze distinte) in funzione della temperatura. Tutte le soluzioni sono al 2% in peso.

L'errore medio massimo risulta 0,03 dine/cm.

Dall'aspetto formale dei grafici riportati, si può constatare: L'andamento della tensione superficiale in funzione della temperatura riproduce esattamente la fenomenologia descritta.

Indipendentemente dalla natura del solvente il massimo (evidentissimo) della tensione superficiale si trova in corrispondenza della temperatura di 90°C.

Com'è noto, dai lavori di E. Jenckel e K. Ueberreiter⁽³⁾, T. G. Fox e P. J. Flory⁽⁴⁾, W. Heller e A. C. Thompson⁽⁵⁾, G. S. Parks e W. A. Gilkey⁽⁶⁾ ed altri autori, nell'intorno della temperatura di 90°C, il polistirolo presenta una transizione del 2° ordine.

Altre considerazioni si possono trarre dall'aspetto formale dei grafici ma si ritiene opportuno tralasciarle per sottolineare quanto detto e più precisamente: la temperatura di transione del 2° ordine del polistirolo è individuata con particolare evidenza dalla variazione della tensione superficiale delle soluzioni con la temperatura, qualora si usi la metodica descritta.

Visto il risultato ottenuto si ha motivo di ritenere che una estensione di questa ricerca potrà convalidare un nuovo metodo di misura delle temperature di transizione negli alti polimeri.

(3) « Z. phys. Chem. », A 182, 361 (1938).

(4) « J. Applied Phys. », 21, 581 (1950).

(5) « J. Coll. Science », 6, 57 (1951).

(6) « J. Phys. Chem. », 33, 1428 (1929).

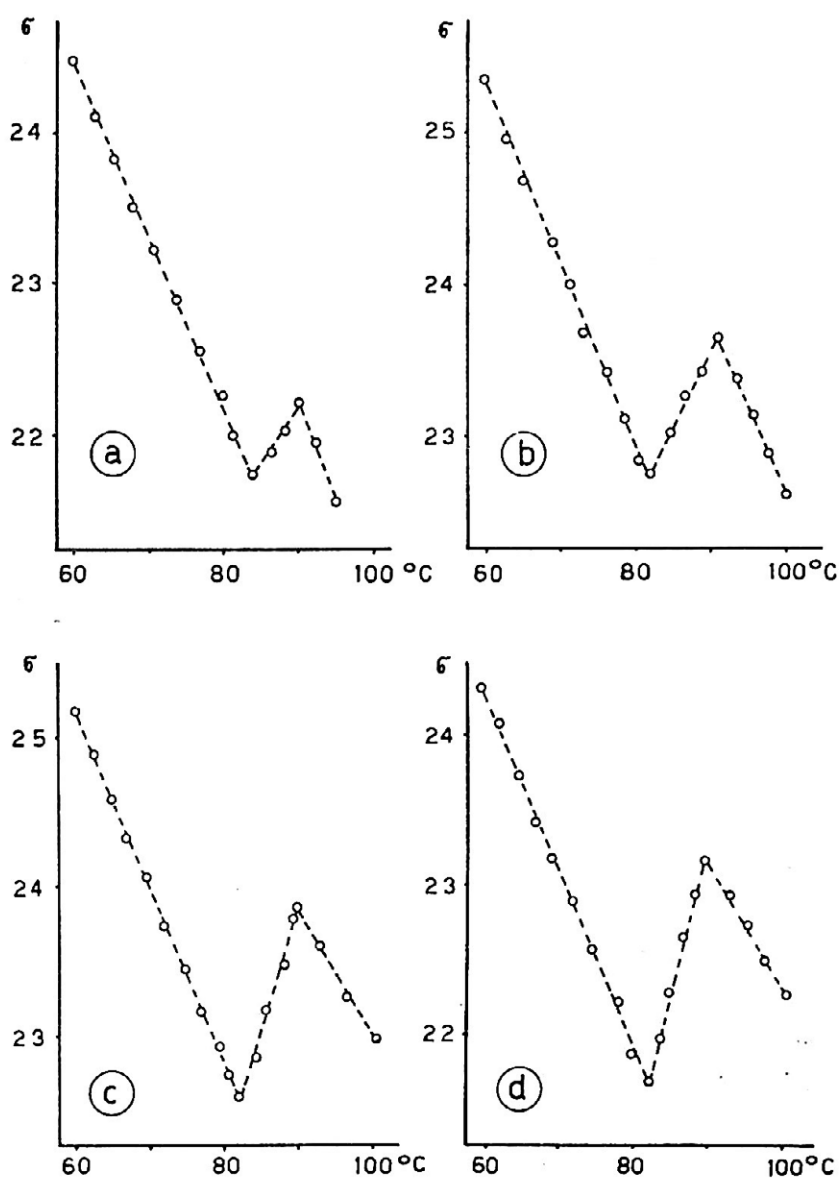


Fig. 1. — Variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di soluzioni al 2% di polistirolo in *a*) toluolo, *b*) xilolo, *c*) decalina, *d*) cicloesano.

Una estensione della ricerca coopererà altresì ad aumentare il numero dei risultati sperimentali necessari per convalidare la giustezza di una interpretazione teorica di questa singolare fenomenologia.

L'interesse dimostrato dal prof. G. Natta e Coll.ri a questa ricerca ci offre la possibilità di estendere questi studi. Al Ch.mo Sig. prof. G. Natta il più vivo ringraziamento per i preziosi consigli dati.

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. 3 - Marzo 1960



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1960

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol. XXVIII, fasc. 3. — Marzo 1960.

Chimica. — *Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni*⁽¹⁾. Nota⁽²⁾ di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata dal Socio G. NATTA.

Gli studi compiuti da diversi anni sull'andamento della tensione superficiale in funzione della temperatura ci hanno condotto recentemente a riferire su un nuovo metodo per la determinazione della temperatura di transizione del secondo ordine di alti polimeri amorfi⁽³⁾.

In particolare, se si misura, con il metodo dell'anello la tensione superficiale di una soluzione di un alto polimero in funzione della temperatura (nell'uniforme riscaldamento o raffreddamento della soluzione) si può constatare nell'andamento decrescente la presenza di un massimo che coincide con la temperatura di transizione del soluto, sperimentalmente determinata con altri metodi

Se pur riferito in Note precedenti⁽²⁾ sarà utile di nuovo sottolineare come la presenza del massimo descritto risulti indipendente dalla concentrazione della soluzione e dalla natura del solvente usato. Si è accennato anche e di nuovo più estesamente sottolineiamo che la fenomenologia descritta può trovare giustificazione nella tensioattività dei polimeri e quindi nella formazione e nella struttura di film di adsorbimento. Infatti, la tensione superficiale delle soluzioni risulta sempre inferiore a quella del solvente usato; dimostrando pertanto la formazione di uno strato di adsorbimento. In corrispondenza alla temperatura di transizione verosimilmente ha luogo un diverso orientamento e una diversa distribuzione delle molecole adsorbite rivelabile da una anomalia significativa nell'andamento della tensione superficiale in funzione della temperatura.

Da quanto sopra detto risulta conseguente, com'era altresì prevedibile, che detta fenomenologia è necessariamente relativa alle grandezze connesse con l'energia superficiale e non può quindi essere offerta considerando la variazione di grandezze massive delle soluzioni.

Si riferisce nella presente Nota sui risultati sperimentali conseguiti studiando il comportamento di soluzioni di alcuni polietileni, estendendo le ricerche precedentemente fatte su polimeri amorfi a quelli cristallini.

Più precisamente sono stati esaminati i seguenti polimeri:

a) Polietilene lineare a bassa pressione ad alto peso molecolare ed alta cristallinità (preparato da α -TiCl₃ e Al(C₂H₅)₃. T.F. 137-138° C⁽³⁾;

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica della Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 26, 774 (1959).

(2) « Annali di Chimica », 46, 947 (1956); 46, 950 (1956); 47, 833 (1957); « Rend. Accad. Naz. Lincei », 21, 96, 100 (1956); 26, 231 (1959).

(3) G. NATTA, Brev. It. 547.315 (9 dicembre 1955).

- b*) Polietilene a bassa pressione, alto peso molecolare, poco ramificato (preparato con il processo ZIEGLER da TiCl_4 ed $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, T.F. circa 130°C ⁽⁴⁾);
c) Polietilene ad alta pressione (Fertene Montecatini grado 2°);
d) Polietilene ad alta pressione molto ramificato (Fertene Montecatini grado 20);
e) Polietilene lineare a basso peso molecolare ottenuto per frazionamento di polietileni ottenuti da $\alpha\text{-TiCl}_3$ e $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ frazione solubile in eptano insolubile in etere. T.F. = 125°C ⁽⁵⁾.

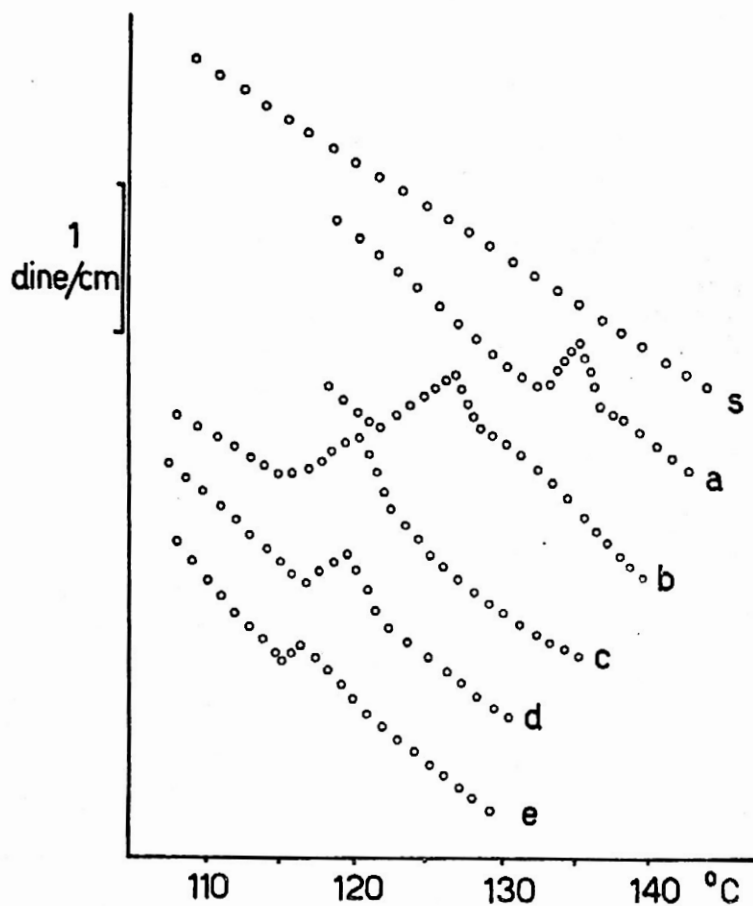


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di: *s*) solvente (Olio di vaselina), *a-e*) soluzioni di diversi polietileni.

Tutti i polimeri esaminati ci sono stati forniti dall'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Le temperature segnalate per le loro transizioni sono state determinate al microscopio polarizzatore (velocità di riscaldamento $0,3^\circ\text{C}$ al minuto).

(4) K. ZIEGLER, Brev. Belga 533.362 (priorità 16 novembre 1953).

(5) G. NATTA, G. MAZZANTI, «Tetrahedron» (1960).

Si è scelto come solvente olio di vasellina sia per il suo potere solvente che per la sua bassa tensione di vapore.

La solubilizzazione dei polimeri e le misure sulle loro soluzioni sono state effettuate sotto continua corrente di N_2 purissimo.

Si è ritenuto opportuno come gradiente termico di riscaldamento $1^\circ C$ al minuto primo per sfruttare al massimo l'alta sensibilità del tensiometro usato ⁽⁶⁾.

La vaschetta contenente la soluzione in cui è immerso un termometro al decimo e su cui affiora il tubo di efflusso dell'azoto, trova perfetto alloggiamento in una adatta fornace verticale, disposta sul piattello del tensiometro. Resistenze variabili, connesse con gli elementi riscaldanti della fornace, permettono di variare l'intensità di corrente in modo da imporre costantemente alla soluzione il gradiente di temperatura prescelto. Una soluzione campione è usata per ricavare la dipendenza dell'intensità di corrente in funzione della temperatura per garantire, per quella soluzione, il gradiente termico, di $1^\circ C$ al minuto primo.

TABELLA I.

Polietilene	Temperatura
Lineare a bassa pressione, alto P.M. alta cristallinità. T.F. $137-138^\circ C$.	$136^\circ C$
Poco ramificato, bassa pressione, alto P.M. T.F. circa $130^\circ C$. . .	$127,5^\circ C$
Alta pressione (Fertene Montecatini grado 2)	$121^\circ C$
Alta pressione, molto ramificato (Fertene Montecatini-grado 20) . . .	$120^\circ C$
Lineare, basso P.M., estratto eptanico T.F. $125^\circ C$	$116,5^\circ C$

La temperatura raggiunta, in corrispondenza dello sforzo massimo di trazione dell'anello, è controllata anche per misura diretta del termometro al decimo.

Il volume della soluzione è circa $1/5$ del volume utile della vaschetta. Ciò ci assicura il minimo gradiente termico fra la fase liquida e quella gassosa sovrastante.

I valori sperimentali, ricavati in numerose serie di esperienze, sono riportati nella fig. 1; nei cui diagrammi si riporta in ascisse la temperatura ed in ordinate, per evitare sovrapposizioni, la sola unità di misura. L'ordine dei diagrammi è casuale, in quanto come si è detto, questi rientrano tutti nello stesso intervallo di valori di tensione superficiale.

Più precisamente nella fig. 1 si riportano gli andamenti della tensione superficiale in funzione della temperatura (nell'intervallo $100-150^\circ C$) di:

(6) G. Piccardi, Brev. It. 462316 (18 dicembre 1950).

s) solvente puro (Olio di vaselina); *a-e*) soluzioni dei polimeri precedentemente descritti.

Nella Tabella I si riportano i valori relativi ai massimi di tensione superficiale.

Per le considerazioni fatte e l'esperienza acquisita, si ha motivo di ritenere che in corrispondenza di dette temperature esista una definita transizione nei polietileni esaminati.

Infatti, le temperature segnalate dall'andamento della tensione superficiale con la temperatura, si accordano soddisfacentemente con quelle ricavate al microscopio polarizzatore.

Al Ch.mo sig. prof. G. Natta ed ai Suoi valorosi Collaboratori il nostro più vivo deferente ringraziamento per il valido aiuto datoci nello svolgimento della presente ricerca.

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

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. — *Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans* ⁽¹⁾. Nota ^(**) di ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI e CARLO BORRI, presentata dal Socio G. NATTA.

In diverse Note ⁽¹⁾ si è descritto un singolare fatto sperimentale che la numerosità e la riproducibilità delle esperienze ci ha permesso di convalidare: se si misura la tensione superficiale (con il metodo dell'anello) di una soluzione di un composto (non ionico) in funzione della temperatura (nell'uniforme riscaldamento o raffreddamento della soluzione) si può constatare quanto segue: la tensione superficiale decresce regolarmente con l'aumentare della temperatura fino in prossimità del punto di transizione del 1° e del 2° ordine del soluto, quindi risale per raggiungere un valore massimo in corrispondenza di detto punto, per poi riprendere a decrescere regolarmente.

Tale fenomenologia è stata riscontrata per soluzioni di composti fra i più diversi, comprese le soluzioni di alti polimeri. In particolare per questi abbiamo messo a punto una metodica per la determinazione della temperatura di transizione del 2° ordine ⁽²⁾.

Già nei primi lavori si era avanzata l'ipotesi che la fenomenologia descritta fosse relativa alla grandezza considerata in quanto questa è, come è noto, connessa con l'energia libera superficiale. In particolare da tempo si è ammesso l'esistenza di un film di adsorbimento nel quale, come è noto, le molecole acquistano un ordinamento relativo non dissimile da quello che esse presentano in fase solida.

Nelle Note precedenti si è riferito sulla generalità del fenomeno; nella Nota presente si dimostra la validità dell'ipotesi avanzata.

Come è noto gli studi condotti da G. Natta e G. Bruni ⁽³⁾, C. W. Bunn ⁽⁴⁾, G. A. Jeffrey ⁽⁵⁾ hanno esaurientemente definito la struttura del poliisoprene trans nelle varie forme polimorfe. D'altra parte i lavori di G. J. van Amerongen ⁽⁶⁾, e C. W. Bunn ⁽⁴⁾ hanno definito la temperatura di fusione della fase β (65-66° C) nonché il meccanismo di questa transizione nei confronti di quella della gomma naturale. La numerosità delle informazioni sulla struttura e le proprietà della guttaperca è stata essenziale alla definizione del nostro compito.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Firenze.

(**) Pervehuta all'Accademia il 7 luglio 1961.

(1) « Annali di Chimica », 46, 947 (1956); 46, 950 (1956); 47, 833 (1957); « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 21, 96 (1956); 21, 100 (1956); 26, 231 (1959).

(2) « Rend. Accad. Naz. Lincei », 26, 1 (1959); 28, 371 (1960).

(3) « Atti Accad. Naz. Lincei », 19, 206 (1934).

(4) « Proc. Roy. Soc. », A 180, 40 (1942).

(5) « Trans. Faraday Soc. », 40, 517 (1944).

(6) « J. Pol. Sci. », 6, 471 (1950).

I lavori di H. L. Dinsmore e D. C. Smith ⁽⁷⁾, di L. Mandelkern, F. A. Quinn e D. E. Roberts ⁽⁸⁾, e di H. L. Wagner e J. Flory ⁽⁹⁾ ci hanno suggerito le metodiche più affinate di purificazione.

Misure di viscosità (effettuate con l'apparecchio di Ostwald a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$) su soluzioni di guttaperca in toluolo a varie concentrazioni sul solvente puro, ci hanno permesso di risalire alla viscosità specifica e da questa alla viscosità intrinseca che, come è noto, è connessa al peso molecolare dalla relazione: $[\eta] = K.M^\alpha$.

Scelti per K ed α rispettivamente i valori di $5,02 \cdot 10^{-4}$ e $0,67$, il peso molecolare medio del campione di guttaperca esaminato risulta di 141.000 in soddisfacente accordo con i valori ricavati da H. L. Wagner e J. Flory ⁽⁹⁾ per la guttaperca purificata con lo stesso metodo da noi usato. Il grado di polimerizzazione risulta quindi di circa 2070.

Nella fig. 1 si riportano i grafici relativi alla variazione della tensione superficiale delle soluzioni di guttaperca (0,5 %) in toluolo, xilolo, acetato di amile, acetato di butile in funzione della temperatura. La misurazione della tensione superficiale è stata eseguita con il metodo dell'anello, durante il riscaldamento della soluzione al gradiente di 1°C al minuto primo e in atmosfera di azoto. In queste condizioni si è altresì misurata la variazione della tensione superficiale al variare della temperatura dei solventi puri (diagramma superiore).

Dai grafici riportati nella fig. 1 si può constatare:

a) il decremento della tensione superficiale dei solventi all'aumentare della temperatura è lineare, come previsto dalle leggi che regolano tale dipendenza;

b) la variazione della tensione superficiale delle soluzioni di guttaperca all'aumentare della temperatura presenta il fenomeno riscontrato e descritto in altri casi: la tensione superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura fino a circa 62°C , quindi raggiunge un valore massimo (a $66,5^\circ\text{C}$ per la soluzione in toluolo, a $66,6^\circ\text{C}$ per quella in xilolo, a $66,4^\circ\text{C}$ per quella in acetato di amile e a $65,4^\circ\text{C}$ per quella in acetato di butile) oltre il quale torna a decrescere regolarmente.

Le temperature relative ai massimi della tensione superficiale sono in soddisfacente accordo con la temperatura di fusione della guttaperca determinata da altri Autori con metodiche diverse;

c) la soluzione in toluolo presenta (nei confronti delle soluzioni in altri solventi) la diminuzione maggiore della tensione superficiale rispetto a quella del solvente puro alla stessa temperatura. Ne consegue che la guttaperca presenta una tensioattività maggiore in toluolo e questo giustifica la scelta di questo solvente;

d) l'assenza di altri punti singolari nell'andamento tensione superficiale-temperatura ci fa ritenere che solo la forma β sia presente alla interfase.

(7) *Anal. Chem.*, 20, 11, (1948).

(8) *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 926 (1956).

(9) *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 195 (1952).

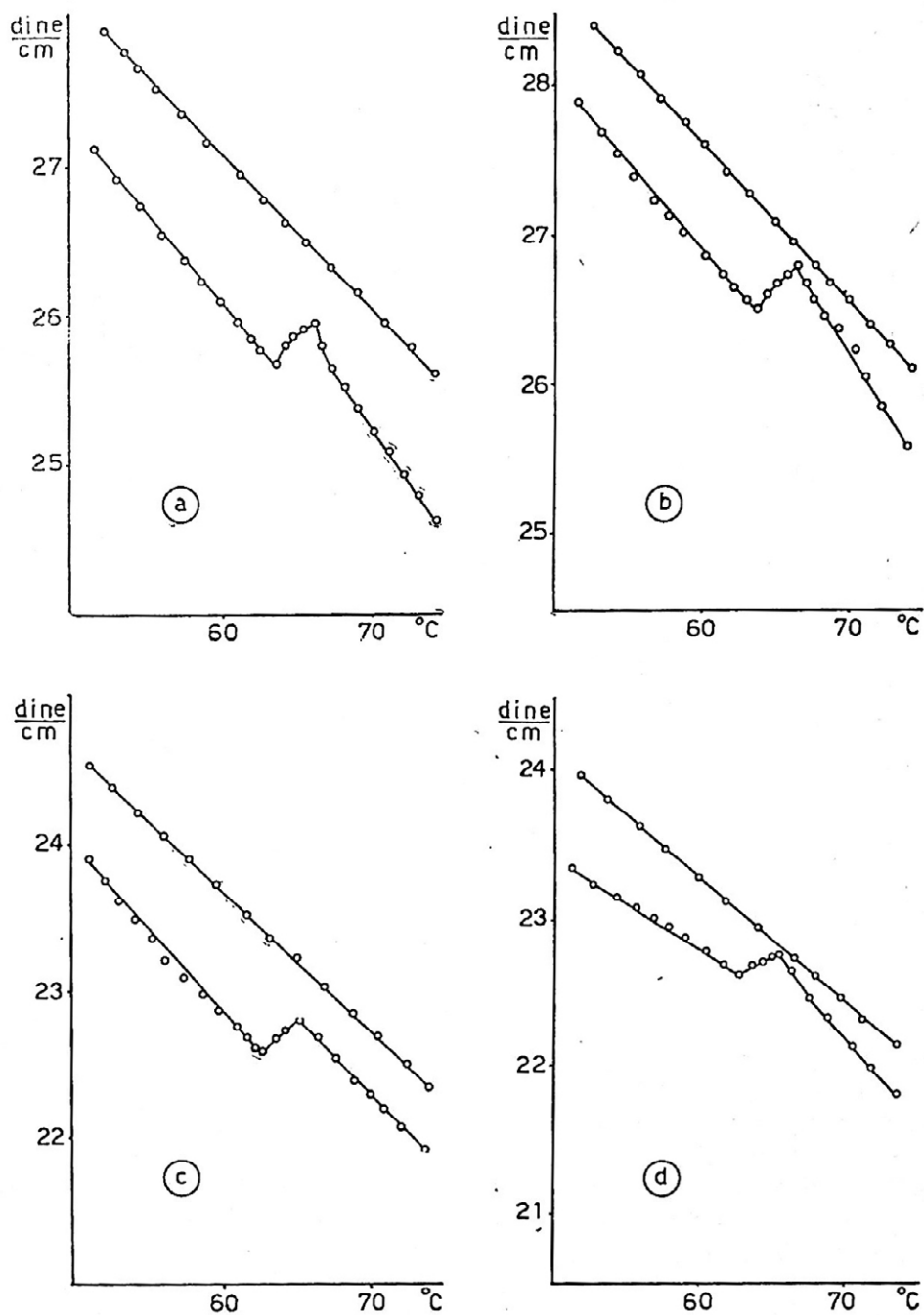


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale ($\frac{\text{dine}}{\text{cm}}$) in funzione della temperatura ($^{\circ}\text{C}$) di soluzioni di gutta-perca in: a) Toluolo; b) Xilolo; c) Acetato di amile; d) Acetato di butile.

Ciò constatato, siamo passati allo studio delle isoterme di diluizione e da queste, secondo il procedimento indicato da N. L. Jarvis e W. A. Zismann ⁽¹⁰⁾ alle isoterme di adsorbimento.

La soluzione in toluolo era posta in una vaschetta a doppia intercapedine e in quest'ultima circolava il liquido di un ultratermostato che garantiva la costanza della temperatura nell'intervallo $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Le misurazioni sono

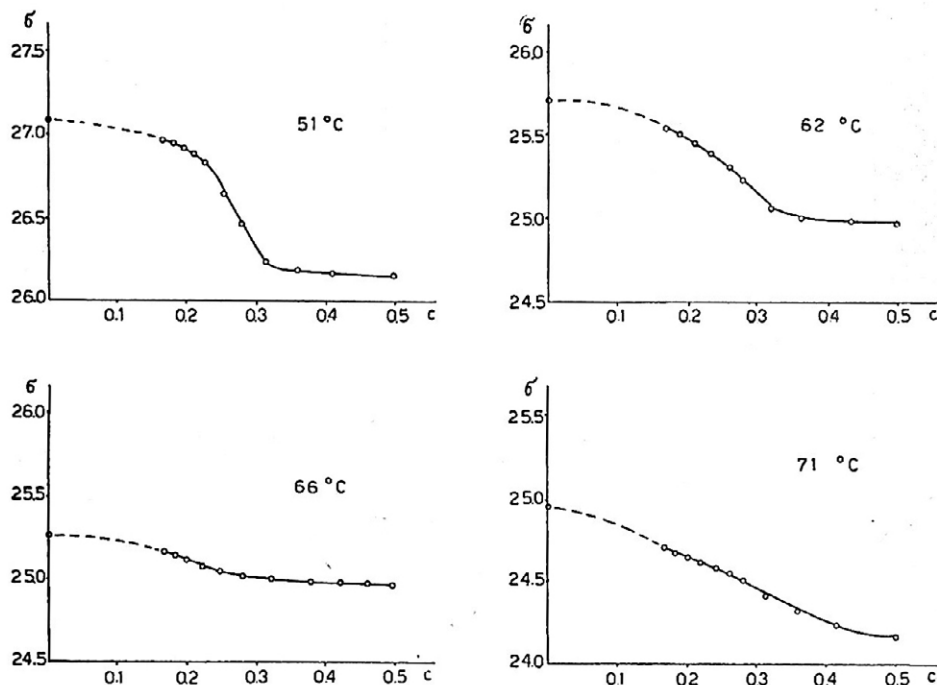


Fig. 2. - Isoterme di diluizione della guttaperca in toluolo: variazione della tensione superficiale ($\sigma = \text{dine/cm}$) in funzione della concentrazione ($c = \text{grammi/100 ml}$) a 51°C , 62°C , 66°C , 71°C .

state eseguite sempre con il metodo dell'anello ed in atmosfera di azoto. La diluizione veniva condotta per aggiunta di aliquote successive di solvente.

Le isoterme di diluizione sono state condotte alle temperature di 51°C , 62°C , 66°C e 71°C cioè al di sotto, in corrispondenza e al di sopra del punto di fusione della guttaperca (rilevato dal massimo nell'andamento decrescente della tensione superficiale con l'aumentare della temperatura). I risultati sono diagrammati nella fig. 2. Come si può notare, il grafico tensione superficiale-concentrazione non è dissimile da quello che si verifica normalmente per sostanze attive in fase inorganica (acqua) con la differenza che, nel nostro caso, l'abbassamento massimo della soluzione è di una sola dine/cm.

L'alta diluizione della soluzione ci ha permesso di passare dalle isoterme di diluizione a quelle di adsorbimento usufruendo della ben nota formula

(10) * J. Phys. Chem., 64, 150 (1960).

(integrata) di Gibbs:

$$a = - 1/RT (\Delta\sigma/\Delta \ln c)$$

essendo $\Delta\sigma$ espresso in dine/cm e c in mole/litro, a risulta espresso in mole/cm². Tale valore moltiplicato per N (numero di Avogadro) e per 10^{-16} ci dà a in numero di molecole per A².

L'aspetto formale delle isoterme di diluizione è tale che in corrispondenza del « flesso », per applicazione della formula di Gibbs, si ricavano delle isoterme di adsorbimento a « massimo ».

Ciò dimostra esaurientemente l'esistenza di un film di adsorbimento di guttaperca all'interfase soluzione toluenica-azoto.

Solo precise informazioni sull'ordinamento acquisito dalle molecole del soluto all'interfase potrebbero garantirci la validità della legge di Gibbs per soluzioni di alti polimeri; ma, tali informazioni non sono necessarie per assicurare l'esistenza di un film di poliisoprene trans all'interfase poiché già le isoterme di adsorbimento, sperimentalmente ricavate, ne rappresentano una dimostrazione esauriente.

CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI SPERIMENTALI.

Per giungere ad una valutazione semi-quantitativa ammettiamo - per il momento - valida la legge di Gibbs. In tal caso, il numero delle molecole adsorbite alla superficie per A², in corrispondenza dei massimi di adsorbimento rispettivamente per l'isoterma di 51°C e di 71°C (cioè al di sotto e al di sopra della temperatura di fusione) risulta $4,2 \cdot 10^{-3}$ e $2,0 \cdot 10^{-3}$.

Le dimensioni dell'ingombro molecolare del poliisoprene trans si possono facilmente dedurre dai dati strutturali noti della guttaperca. La cella ortorombica ha per dimensioni $a = 7,78$ A, $b = 11,78$ A e $c = 4,72$ A e contiene 4 unità monomeriche. L'asse delle catene molecolari è parallelo all'asse c . Il piano normale a tale asse ha un'area di 91,65 A² e quindi l'area competente alla sezione normale di ciascuna catena è di 22,9 A². Pertanto la dimensione media dell'ingombro delle macromolecole nella sezione normale all'asse della catena risulta 5,4 A.

L'area della sezione del monomero isoprenico parallela all'asse c risulta di 27,8 A².

Ciò premesso - tenendo presente che l'area interfase, cioè in pratica la sezione del recipiente usato è circa $34 \cdot 10^{16}$ A², consideriamo due ipotesi limiti - ovvero, consideriamo le catene, nel film, orientate o normalmente o parallelamente alla interfase. 1) Nell'ipotesi che nel film le catene siano orientate normalmente alla superficie, considerati i valori dell'area interfase ($34 \cdot 10^{16}$ A²) e dell'area sezione normale della catena (22,9 A²) nell'ipotesi che il film sia in stato condensato (cioè avente la stessa densità della fase solida β) prenderebbero posto sulla superficie circa $1,5 \cdot 10^{16}$ molecole.

Come si è visto, a 51°C il numero delle molecole adsorbite è di $4,2 \cdot 10^{-3}$ per A² ovvero $1,4 \cdot 10^{15}$ rispetto all'area totale della interfase.

Pertanto - nei limiti di validità delle ipotesi avanzate - in tal caso, il film sarebbe monomolecolare non condensato ed avrebbe per spessore la lunghezza della catena polimerica, cioè 2070 volte la lunghezza del monomero isoprenico.

L'elevato spessore di questo film e l'assenza di una liofilia orientante fa ritenere poco probabile questo ordinamento.

2) Nell'ipotesi che nel film le catene siano orientate parallelamente alla superficie, la dimensione media dell'ingombro delle macromolecole nella sezione normale all'asse della catena (5,4 Å) rappresenterebbe lo spessore del film. Questo considerato monomolecolare avrebbe un volume di $1,8 \cdot 10^{18} \text{ Å}^3$.

Tenuti presenti i valori dell'area sezione del monomero isoprenico parallela all'asse della catena ($27,8 \text{ Å}^2$) ed il grado di polimerizzazione (2070), le molecole adsorbite a 51°C ($1,4 \cdot 10^{15}$) occuperebbero un'area di circa $8 \cdot 10^{19} \text{ Å}^2$ e quindi un volume di $4,3 \cdot 10^{20} \text{ Å}^3$.

Pertanto - nei limiti di validità delle ipotesi avanzate - in tal caso, il film avrebbe uno spessore di circa 240 volte quelle competente al film monomolecolare.

Risultati analoghi si ritrovano per le altre isoterme.

Ambedue le valutazioni fatte debbono essere ritenute puramente indicative.

Da questo studio risulta pertanto confermato:

a) nelle soluzioni di guttaperca in solventi organici quali il toluolo esiste un film di adsorbimento;

b) tale film risulta più probabilmente plurimolecolare.

In altri casi ⁽¹¹⁾ e soprattutto per soluzioni di composti ad alto peso molecolare ⁽¹²⁾ è stata ammessa la esistenza di films di adsorbimento plurimolecolare.

Pertanto l'ipotesi da tempo avanzata riceve da questi fatti sperimentali una esauriente conferma. L'ordinamento che le molecole acquistano nel film è simile a quello presentato nella fase solida e pertanto la fenomenologia descritta e riscontrata in tanti casi trova nell'esistenza di tale ordinamento la sua più consona interpretazione.

Si è sempre parlato di film di adsorbimento per la sola ragione che misure di adsorbimento rivelano l'esistenza del film. Però questo è verosimilmente diverso da quelli che si verificano per esempio alla superficie di soluzione di alcoli, acidi, etc. cioè di sostanze aventi gruppi polari e presentanti pertanto una liofilia determinante il loro orientamento. Sarebbe opportuno distinguere questi due tipi di film. Ciò è una questione puramente formale che pensiamo di rimandare quando potremo avere più precise notizie sull'effettivo ordinamento nei film di alti polimeri alla superficie interfase delle soluzioni.

Al Ch.mo Si.r prof. G. Natta, i nostri più vivi ringraziamenti per i preziosi consigli datici.

(11) YING FU e F. E. BARTELL, « J. Phys. & Coll. Chem. », 54, 537 (1950); J. W. BREITENBACH e H. EDELHAUSER, « Monatsch. Chem. », 84, 385 (1953).

(12) J. POURADIER, « J. Chim. Phys. », 46, 627 (1949); J. POURADIER e M. ABRIBAT, *Congrès de Physique Superficielle, Bordeaux* (1947), Surface Chemistry, p. 135.

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLX

1963

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXIV, 1° sem., fasc. 2 - Febbraio 1963



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1963

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol. XXXIV, fasc. 2. - Febbraio 1963

Chimica. — *Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano* ⁽¹⁾. Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata ⁽²⁾ dal Socio G. NATTA.

Numerose esperienze condotte su soluzioni di composti di diversa natura hanno permesso di accertare un fatto sperimentale: all'aumentare della temperatura la tensione superficiale di soluzioni di composti polimorfi decresce regolarmente, poi presenta un « anomalo » incremento per ritornare a decrescere regolarmente, dopo aver raggiunto un valore massimo; ovvero, al diminuire della temperatura, la tensione superficiale aumenta regolarmente fino ad un particolare valore della temperatura, oltre il quale decresce per poi tornare ad aumentare regolarmente ⁽¹⁾.

Il valore massimo raggiunto nell' « anomalo » incremento della tensione superficiale all'aumentare della temperatura (ovvero il valore della tensione superficiale oltre il quale – al diminuire della temperatura – si ha un « anomalo » decremento) coincide con la temperatura di transizione del soluto polimorfo.

Un aumento di concentrazione può rendere più appariscente questo andamento ma non sposta il valore della temperatura in corrispondenza della quale la tensione superficiale all'aumentare della temperatura torna a diminuire dopo un « anomalo » incremento (ovvero, al diminuire della temperatura inizia una « anomala » diminuzione, dopo un regolare incremento).

Abbiamo ritenuto interessante focalizzare l'attenzione nel campo delle basse concentrazioni; campo fin'ora volutamente trascurato in quanto occupati ad estendere la casistica per avvalorare la generalità dei fatti descritti.

Si è prescelto come soluto polimorfo l'esacloroetano. La numerosità degli studi condotti su questo composto permette di conoscere i valori di molte grandezze strutturali e termodinamiche connesse alla transizione ortorombica-triclinica (circa 43° C). Si è ritenuto opportuno effettuare misurazioni di tensione interfacciale (Acqua-Soluzioni tolueniche di esacloroetano) anziché – come per il passato ⁽²⁾ – di tensione superficiale, in quanto in questo caso si ottiene una diminuzione del gradiente termico all'interfase senza modificare sostanzialmente la struttura del film di adsorbimento, in quanto, com'è noto, l'esacloroetano è insolubile in acqua.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Univ. di Firenze con il contributo della Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 febbraio 1963.

(1) « Annali di Chimica » 46, 947 (1956); 47, 833 (1957); « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 21, 96 (1956); 21, 100 (1956); 26, 231 (1959); 26, 774 (1959); 28, 371 (1960).

(2) « Annali di Chimica », 46, 950 (1956).

TABELLA I.

Tensione Interfaciale dine/cm.

Temperatura °C	Concentrazione Mole/litro					
	0	$105,6 \cdot 10^{-3}$	$42,2 \cdot 10^{-3}$	$21,1 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
35,0	36,06	33,36	34,40	34,90	35,06	35,26
36,0	36,01	33,28	34,35	34,85	35,02	35,20
37,0	35,96	33,22	34,30	34,80	34,97	35,10
38,0	35,90	33,15	34,22	34,73	34,92	35,03
39,0	35,86	33,05	34,18	34,62	34,88	34,96
40,0	35,81	32,95	34,12	34,56	34,83	34,89
40,5	35,78	32,86	34,06	34,52	34,80	34,85
41,0	35,76	32,95	34,18	34,54	34,82	34,81
42,0	35,71	33,00	34,24	34,56	34,86	34,85
42,5	35,68	33,05	34,26	34,57	34,90	34,86
43,0	35,66	32,90	34,14	34,50	34,83	34,83
44,0	35,61	32,85	34,08	34,44	34,75	34,79
45,0	35,56	32,80	34,00	34,36	34,66	34,72
46,0	35,51	32,75	33,92	34,30	34,60	34,69
47,0	35,46	32,65	33,86	34,20	34,52	34,64
48,0	35,41	32,55	33,78	34,12	34,46	34,59
49,0	35,37	32,45	33,70	34,06	34,42	34,54
50,0	35,32	32,35	33,65	34,00	34,36	34,50
	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$
35,0	35,44	35,55	35,67	35,85	35,90	35,94
36,0	35,36	35,50	35,61	35,78	35,84	35,86
37,0	35,26	35,43	35,55	35,70	35,76	35,80
38,0	35,18	35,35	35,48	35,63	35,68	35,74
39,0	35,08	35,28	35,42	35,57	35,64	35,68
39,5	35,04	35,25	35,37	35,55	35,61	35,65
40,0	34,98	35,22	35,33	35,52	35,61	35,61
40,5	34,94	35,20	35,31	35,52	35,61	35,58
41,0	34,87	35,18	35,31	35,52	35,56	35,54
41,5	34,83	35,18	35,31	35,46	35,54	35,51
42,0	34,82	35,18	35,31	35,42	35,52	35,48
42,5	34,82	35,18	35,31	35,38	35,49	35,45
43,0	34,75	35,13	35,27	35,35	35,47	35,42
44,0	34,66	35,06	35,17	35,27	35,41	35,36
45,0	34,58	35,00	35,08	35,20	35,36	35,32
46,0	34,52	34,93	35,00	35,13	35,30	35,26
48,0	34,43	34,78	34,85	35,00	35,20	35,18
50,0	34,32	34,67	34,72	34,90	35,10	35,08

Sul piattello del tensiometro (metodo dell'anello) si è posta una vaschetta a doppia parete; nella intercapedine circolava l'acqua di un ultratermostato. Quest'ultimo era regolato ad una temperatura assai più alta (circa 70°C) del punto di transizione (circa 43°C) e pertanto le misurazioni sono state effettuate durante il riscaldamento. La temperatura relativa alle misurazioni di tensione interfacciale era letta su un termometro il cui bulbo attraversava l'interfaccia. Non si è usufruito, come nelle ricerche precedenti di un fornello riscaldante avente un incremento di temperatura programmato ad un gradiente termico definito (1°C al minuto primo), in quanto nella misurazione della tensione interfacciale è opportuno controllare visualmente la posizione

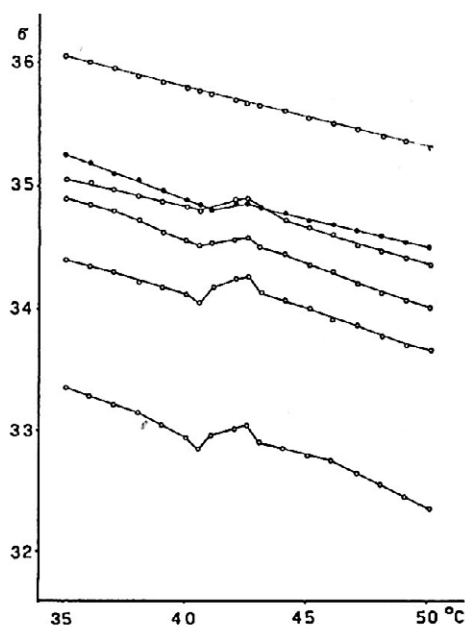


Grafico n. 1. - Tensione interfacciale in funzione della temperatura di soluzioni di esacloroetano in toluolo, rispetto all'acqua, per concentrazioni superiori a $4 \cdot 10^{-3}$ M (come in Tabella I).

dell'anello del tensiometro all'interfaccia, avendo cura di cogliere il limite dello sforzo di tensione facendo sì che l'anello rimanga sempre bagnato da una sola fase.

Nella Tabella I si riportano i valori della tensione interfacciale in funzione della temperatura al variare della concentrazione delle soluzioni di esacloroetano in toluolo. I valori riportati sono approssimati a $\pm 0,02$ dine/cm.

Nel grafico n. 1 sono diagrammati i valori della tensione interfacciale in funzione della temperatura per concentrazioni superiori a circa $4 \cdot 10^{-3}$ M; nel grafico n. 2 sono invece diagrammati i valori relativi alle soluzioni di concentrazione inferiore a circa $4 \cdot 10^{-3}$ M. Tale distinzione non è solo suggerita dalla opportunità di un mutamento dell'ampiezza delle ordinate per visualizzare i diagrammi, quanto per evidenziare l'esistenza di due andamenti

distinti che sembrano separati appunto da una concentrazione definita: circa $4 \cdot 10^{-3} M$. Più precisamente, al di sopra di detta concentrazione (grafico n. 1) si ritrova quanto accertato e descritto fin'ora per la tensione superficiale: la tensione interfacciale diminuisce all'aumentare della temperatura finché, nell'intorno della temperatura di transizione del soluto, aumenta per tornare a diminuire regolarmente una volta raggiunto un valore massimo (ovvero, al diminuire della temperatura, la tensione interfacciale aumenta fino ad un definito valore della temperatura da cui inizia un « anomalo » decremento, superato il quale riprende ad aumentare regolarmente). Nel campo delle concentrazioni superiori a circa $4 \cdot 10^{-3} M$, la temperatura corri-

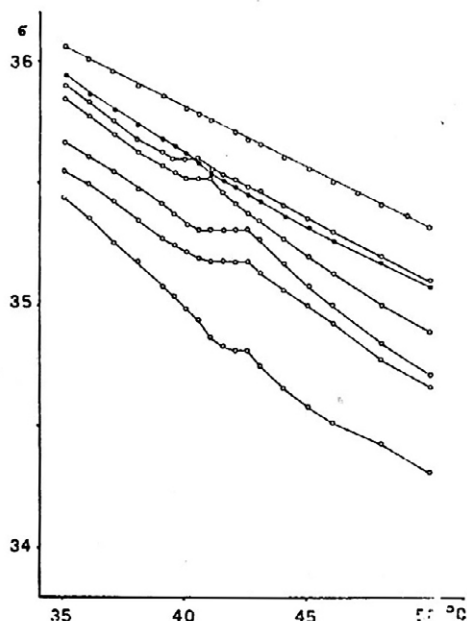


Grafico n. 2. - Tensione interfacciale in funzione della temperatura di soluzioni di esacloroetano in toluolo, rispetto all'acqua, per concentrazioni inferiori a $4 \cdot 10^{-3} M$ (come in Tabella I).

spondente al massimo nella curva della tensione interfacciale risulta invariante con la concentrazione.

Al di sotto di detta concentrazione, l'andamento tensione interfacciale-temperatura è notevolmente diverso, sempre s'intende nell'intorno del punto di transizione in quanto al di fuori di questo intervallo, la tensione interfacciale decresce regolarmente all'aumentare della temperatura. Anziché un « anomalo » incremento (o decremento) della tensione interfacciale all'aumentare (o al diminuire) della temperatura si osserva invece un « gradino » il cui estremo (cioè la temperatura corrispondente alla fine del « gradino ») coincide per concentrazioni moderatamente alte, con la temperatura di transizione dell'esacloroetano. È significativo sottolineare che la temperatura

corrispondente all'inizio del gradino si sposta verso valori inferiori al diminuire della concentrazione.

Per concentrazioni inferiori a $2 \cdot 10^{-3} M$ l'andamento non rivela - nell'ambito degli errori sperimentali - variazioni di pendenza significative.

I valori delle tensioni interfaciali acqua-soluzioni tolueniche di esaclo-roetano, in tutti i casi, sono inferiori ai valori delle tensioni interfaciali acqua-toluolo puro. Ciò dimostra l'esistenza di un adsorbimento positivo. La fenomenologia descritta deve pertanto - come da tempo sottolineato - essere inquadrata nelle variazioni energetiche dei film di adsorbimento.

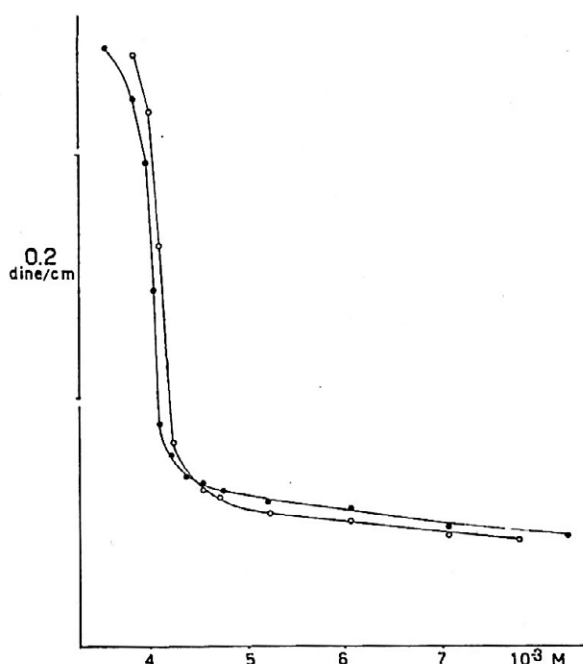


Grafico n. 3. - Isoterme di adsorbimento del C_2Cl_6 all'interfaccia soluzioni tolueniche-acqua, a $36^\circ C$ (o) e a $50^\circ C$ (●). (Per comodità di rappresentazione, le due curve sono reciprocamente traslate, per cui - in ordinata - anziché i valori assoluti della tensione superficiale è riportato un segmento equivalente ad $1/5$ di dine/cm).

Era evidente l'opportunità di acquisire - con opportune esperienze - il significato da attribuire alla concentrazione (circa $4 \cdot 10^{-3} M$) che distingue nettamente le caratteristiche degli andamenti. Per questo si sono effettuate misurazioni di tensione interfaciale in funzione della concentrazione a temperatura costante, ovvero si sono studiate le isoterme di adsorbimento: una a $36^\circ C$ e una a $50^\circ C$; una al di sotto e l'altra al di sopra del punto di transizione del C_2Cl_6 . Nel grafico n. 3 si riportano gli andamenti delle due isoterme che - per comodità di rappresentazione - sono stati reciprocamente traslati per cui in ordinata, anziché i valori assoluti della tensione superficiale, è riportato un segmento che rappresenta $1/5$ di dine/cm. I due andamenti

sono simili: per lo stesso intervallo di concentrazione ΔC ($4,14 \cdot 10^{-3}$ - $4,06 \cdot 10^{-3} M$), la derivata seconda acquista un valore massimo. La variazione della tensione superficiale corrispondente a ΔC è: per l'isoterma a $36^\circ C$ 0,16 dine/cm, per l'isoterma a $50^\circ C$ 0,10 dine/cm.

Com'è noto, l'intervallo di concentrazione suddetto delimita uno stato particolare del film d'adsorbimento e più precisamente quello di un film monomolecolare. Si possono trarre pertanto le seguenti conclusioni: al di sotto di $4 \cdot 10^{-3} M$ il film è monomolecolare, mentre al di sopra di detta concentrazione è plurimolecolare. Ne consegue che il campo di concentrazioni superiori, pur ben individuando la temperatura di transizione, non si presta per trarre ulteriori informazioni sulle modificazioni strutturali del film.

Al di sotto di $2 \cdot 10^{-3} M$ non si osserva alcun punto singolare nell'andamento tensione interfacciale-temperatura. Ciò verosimilmente è dovuto al fatto che il film monomolecolare esiste (come dimostrato dai più bassi valori della tensione interfacciale rispetto a quelli relativi all'interfaccia fra i liquidi puri) però, essendo espanso, non risente delle modificazioni strutturali relative alla transizione di fase.

TABELLA II.

c	T_e	π_e
$4,22 \cdot 10^{-3} M$. . .	42,25	0,87
$3,80 \cdot 10^{-3} M$. . .	41,75	0,55
$3,38 \cdot 10^{-3} M$. . .	41,50	0,43
$2,95 \cdot 10^{-3} M$. . .	41,25	0,23
$2,53 \cdot 10^{-3} M$. . .	41,00	0,15

A nostro avviso l'esistenza del « gradino » sta a significare la coesistenza fra le 2 fasi polimorfe in equilibrio. Lo spostamento dell'estremo del gradino verso temperature inferiori - che si verifica al diminuire della concentrazione - è correlabile con la variazione delle temperature di transizione per effetto della pressione.

Si è valutata la temperatura di equilibrio T_e facendo la media aritmetica fra la temperatura relativa all'inizio del « gradino » e la temperatura di transizione ($42,5^\circ C$); procedimento già usato da J. Glazer ⁽³⁾ in caso analogo. D'altra parte, com'è noto, la differenza fra la tensione interfacciale acqua-toluolo puro ed acqua-soluzioni tolueniche (ovvero la pressione superficiale) relativa ai vari « gradini » per la temperatura di equilibrio ci fornisce i valori della pressione superficiale di equilibrio al variare della concentrazione: π_e . Nella Tabella II si riportano: le concentrazioni c per le quali le soluzioni di

(3) *Changement de Phases*, Presses Universitaires, Paris (1952), 468.

C_2Cl_6 presentano nell'andamento tensione interfacciale-temperatura il « gradino », le temperature di equilibrio T_e e le pressioni superficiali di equilibrio π_e .

Il soddisfacente allineamento dei valori ci permette di ritenere esteso a tutto l'intervallo studiato il valore della pendenza che assume il significato di $d\pi_e/dT_e$. Tale valore risulta, con soddisfacente approssimazione $0,58 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ grado}^{-1}$. È possibile stendere a questo equilibrio l'equazione di Clapeyron valevole per le transizioni in stato bidimensionale:

$$(1) \quad \frac{d\pi_e}{dT_e} = \frac{\lambda}{T(\Delta A)}$$

essendo λ la variazione di energia e ΔA la variazione di area molare connesse alla transizione.

Il valore di ΔA può essere valutato dall'isoterme di adsorbimento (eseguite appunto una a temperatura inferiore e l'altra superiore al punto di transizione) usufruendo della nota espressione di Gibbs:

$$(2) \quad a = \frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta \ln C} \right)$$

$\Delta \ln C$, per quanto si è detto, è identico per le 2 isoterme ed è uguale a $0,00837$.

Per la isoterma a 36°C ($\Delta\sigma = 0,16$) risulta $a = 19,6 \cdot 10^{-3} \text{ mole}/\text{\AA}^2$, da cui $A_{36^\circ} = 1/a = 51 \text{ \AA}^2$; per la isoterma a 50°C ($\Delta\sigma = 0,10$) risulta $a = 11,73 \cdot 10^{-3} \text{ mole}/\text{\AA}^2$, da cui $A_{50^\circ} = 1/a = 85,5 \text{ \AA}^2$. Dalla struttura della fase ortorombica ⁽⁴⁾ è facile constatare che la proiezione dell'ingombro massimo della molecola C_2Cl_6 è inscrivibile in un cerchio avente un'area di $51,7 \text{ \AA}^2$. La differenza $\Delta A = A_{50^\circ} - A_{36^\circ} = 34,5 \text{ \AA}^2$. Sostituendo nella (1) si ricava $\lambda = 38.259 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} = \text{circa } 9100 \text{ cal/mole}$.

Secondo D. H. Swinck, J. L. Karle e J. Karle ⁽⁵⁾ all'energia relativa alla barriera rotazionale del C_2Cl_6 deve essere attribuito il valore minimo di $7 \pm 1 \text{ Kcal/mole}$; secondo N. W. Luft ⁽⁶⁾ $12 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$; secondo E. A. Mason e M. M. Kreevoy ⁽⁷⁾ $9,19 \text{ Kcal/mole}$ (valore calcolato), 7 ± 1 (valore sperimentale) ed infine secondo Y. Morino e E. Hirota ⁽⁸⁾ $10,8 \text{ Kcal/mole}$. Il valore ricavato per λ (circa 9 Kcal/mole) si accorda soddisfacentemente con il valore attribuito all'energia rotazionale del C_2Cl_6 .

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta per l'incoaggiamento ed i preziosi consigli.

(4) J. SASADA e M. ATOJI, « J. Chem. phys. », 21, 145 (1953).

(5) « J. Chem. phys. », 22, 1242 (1954).

(6) « J. Phys. Chem. », 59, 92 (1955).

(7) « J. Am. Chem. Soc. », 77, 5808 (1955).

(8) « J. Chem. phys. », 28, 185 (1958).

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLXI

1964

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXVI, 1° sem., fasc. 3 - Marzo 1964



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1964

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

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

Serie VIII, vol XXXVI, fasc. 3. - Marzo 1964

Chimica. — *Transizione di fase nei film di adsorbimento di paraffina* ^(*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

Allo scopo di convalidare sperimentalmente la possibilità di valutare la tonalità termica che accompagna una transizione di fase in film di adsorbimento, si è condotto uno studio su soluzioni di una paraffina commerciale (Riedel de Haën, p. f. 62°C) in olio di vaselina, cioè su soluzioni di un composto apolare di basso P.M. in solvente pure apolare.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello in quanto questo metodo ci permette di misurare, con soddisfacente riproducibilità, la tensione superficiale statica. Come vedremo, le tensioni superficiali delle soluzioni hanno valori più bassi della tensione superficiale del solvente puro; il che significa che all'interfase si ha la formazione di un film di adsorbimento.

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPO.

L'alta viscosità delle soluzioni e l'ingombro relativamente alto delle molecole solute giustificano la cinetica di adsorbimento e quindi il tempo necessario al raggiungimento della tensione superficiale statica. Riportiamo, a titolo di esempio, la variazione della tensione superficiale nel tempo di una soluzione (0,1 gr %) della paraffina in olio di vaselina a 124°C. Nonostante la relativamente alta temperatura, l'equilibrio superficiale è raggiunto praticamente dopo circa 6 minuti primi. Il lento raggiungimento dell'equilibrio superficiale giustifica, fra l'altro, la inidoneità dei metodi dinamici di misura quale ad esempio il metodo della goccia pendente ⁽¹⁾ e l'opportunità di non « strappare » con l'anello il menisco per non alterare l'equilibrio superficiale lentamente raggiunto ⁽²⁾.

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPERATURA.

Le soluzioni sono poste in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola il liquido di un ultratermostato. Si è scelto come liquido termostattizzante lo stesso olio di vaselina usato per le soluzioni in modo

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Univ. di Cagliari con il contributo della Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 marzo 1964.

(1) R. G. MEISENHEIMER e T. F. SCHATZKI, « J. Polymer Sci. », 52, 113 (1962).

(2) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 26, 774 (1959); 28, 371 (1960); « J. Polymer Sci. » (in corso di stampa).

da evitare nell'ambiente vapori di altre sostanze che potrebbero inquinare, per adsorbimento, l'interfase soluzione-aria. Una volta raggiunta la temperatura del termostato, si è atteso un tempo (circa 10 minuti primi) superiore a quello necessario per il raggiungimento dell'equilibrio superficiale, prima di iniziare le misure.

Nel grafico n. 2 si riportano gli andamenti tensione superficiale - temperatura per le seguenti soluzioni della paraffina in olio: 0,2 - 0,1 - 0,082 - 0,075 - 0,071 - 0,067 - 0,066 gr %. Ogni valore diagrammato risulta dalla

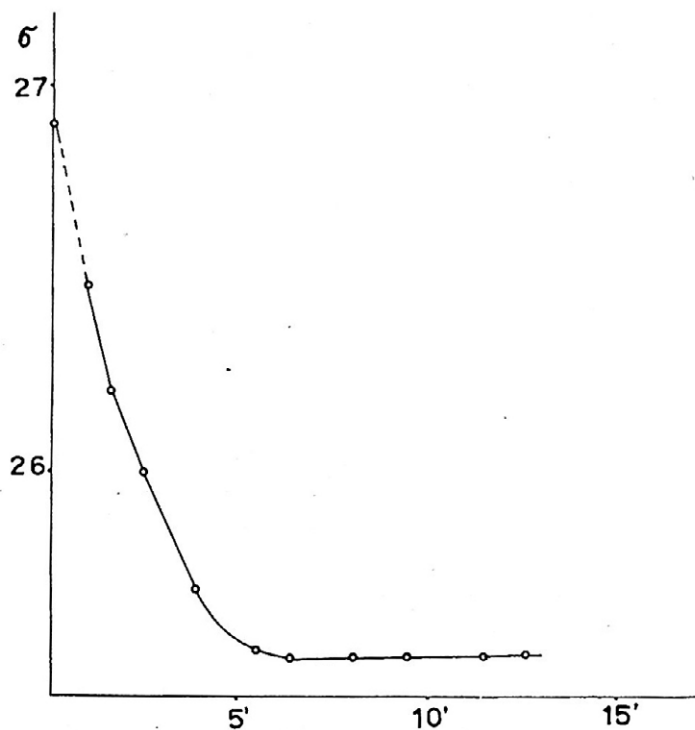


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) in funzione del tempo (minuti primi) di una soluzione (0,1 gr %) di una paraffina commerciale (P.F. 62°C) in olio di vaselina, a 124°C.

media di una serie di misure di tensione superficiale effettuate a temperatura costante e con quegli accorgimenti necessari per non alterare, con la misurazione, l'equilibrio superficiale. Come si può constatare dalla figura mentre per le soluzioni più concentrate (0,2 - 0,082 gr %) la curva mostra un massimo relativo in corrispondenza di 61,8°C (temperatura di fusione della paraffina 62°C), la curva - per le soluzioni più diluite - presenta invece un gradino, il cui estremo inferiore si sposta verso temperature più basse, al diminuire della concentrazione. Più precisamente, le temperature relative agli inizi dei gradini variano al variare della concentrazione, come mostrato nella Tabella I.

Lo spostamento dell'inizio del gradino verso temperature più basse al diminuire della concentrazione ovvero al diminuire della pressione superficiale π ($\pi = \sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$) è perfettamente giustificabile - in analogia a quanto avviene nello stato massivo sulla temperatura di equilibrio per effetto della pressione quando la fusione è accompagnata (come in questo caso) da un incremento di volume - in quanto, verosimilmente, nello strato di adsorbimento la transizione di fase avviene con incremento di area e pertanto una

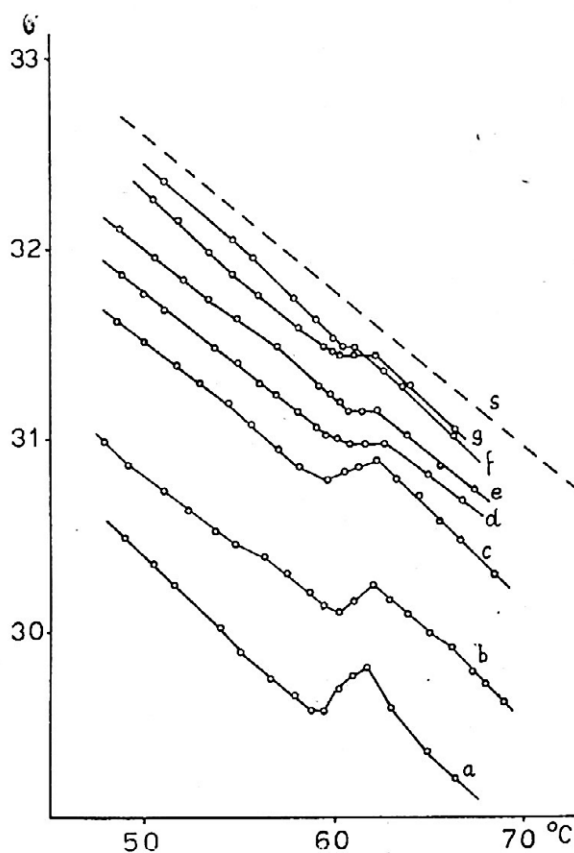


Fig. 2. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) con la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) di soluzioni di paraffina in olio di vaselina: *a* 0,2; *b* 0,1; *c* 0,082; *d* 0,075; *e* 0,071; *f* 0,067; *g* 0,066 gr/o. La linea *s* tratteggiata dà l'andamento del solvente puro.

diminuzione della pressione superficiale favorisce lo spostamento dell'equilibrio verso temperature più basse.

In corrispondenza delle temperature relative agli inizi dei gradini, assunte come temperature di equilibrio (T_e), si valuta la pressione superficiale di equilibrio (π_e) dalla differenza: $\sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$. La curva di π_e in funzione di T_e è riportata nel grafico n. 3. L'allineamento dei valori permette di valutare la pendenza, ossia il valore di $d\pi_e/dT_e$, che risulta uguale a $0,936 \text{ dine} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{grado}^{-1}$.

TABELLA I.

Concentrazione (gr %)	Temp. (°C) inizio del gradino
0,075	60,8
0,071	60,6
0,067	60,3
0,066	60,2

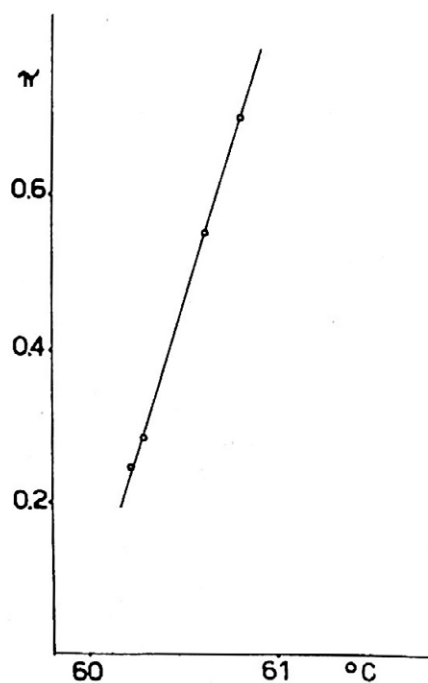


Fig. 3. - Dipendenza della pressione superficiale (dine/cm) di equilibrio dalla temperatura (°C).

TENSIONE SUPERFICIALE - CONCENTRAZIONE.

La variazione della tensione superficiale delle soluzioni esaminate in funzione della temperatura mostra un fatto sperimentale degno di nota, più volte constatato in altre esperienze similari: per soluzioni di concentrazione superiore a 0,082 gr %, la curva presenta un massimo relativo; invece,

per soluzioni di concentrazione inferiore, la curva presenta un gradino. La giustificazione di questo diverso comportamento ci è fornita dai risultati delle esperienze condotte sulla dipendenza tensione superficiale-concentrazione a temperatura costante ovvero dalle isoterme di adsorbimento.

Più precisamente, la variazione della tensione superficiale al variare della concentrazione è stata studiata a due temperature distinte: a temperatura inferiore (51°C) e a temperatura superiore (66°C) al punto di transizione del soluto (62°C).

Nella Tabella II si riportano, per le diverse concentrazioni, i valori della tensione superficiale misurati rispettivamente a 51°C e a 66°C .

TABELLA II.

Concentrazione (gr%)	Tensione superficiale (dine/cm)	
	51°C	66°C
0,0884	31,36	30,36
0,0841	31,36	30,36
0,0825	31,36	30,36
0,0810	31,37	30,365
0,0795	31,43	30,40
0,0780	31,61	30,52
0,0753	31,67	30,60
0,0728	31,79	30,67
0,0709	31,89	30,72

I valori della Tabella II sono diagrammati nella Figura n. 4.

Come si può constatare dalla figura, la tensione superficiale decresce all'aumentare della concentrazione (adsorbimento positivo) per rimanere poi costante (nell'intervallo considerato) una volta superata la concentrazione di circa 0,08 gr %. Questo comportamento, com'è noto, suggerisce che al di sopra di detta concentrazione il film di adsorbimento è plurimolecolare. Ne consegue che il campo delle più basse concentrazioni (andamento a gradino) è quello che rispecchia la fenomenologia delle transizioni di fase e quindi l'effetto della pressione superficiale sulla temperatura di equilibrio.

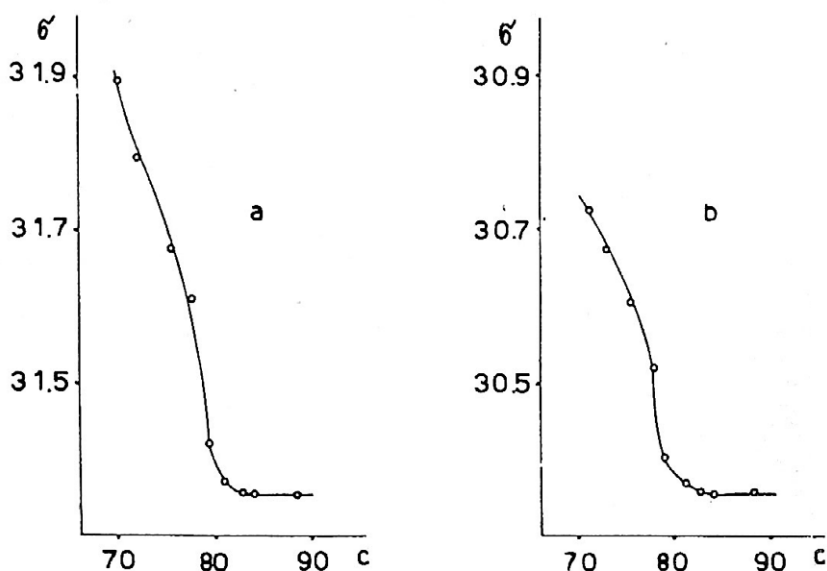


Fig. 4. - Variazione della tensione superficiale (dine/cm) in funzione della concentrazione c (mgr %) di soluzioni di paraffina in Olio di vaselina: a a 51°C ; b a 66°C .

VALUTAZIONE DELL'ENTALPIA DI TRANSIZIONE.

Per la valutazione dell'entalpia connessa alle transizioni del 1° ordine nei monostrati, si può usufruire della nota equazione di Clausius-Clapeyron valida per gli strati bidimensionali:

$$(1) \quad \frac{d\pi_c}{dT_c} = \frac{\Delta H}{T(\Delta A)}$$

Il valore di $d\pi_c/dT_c$ si è già ricavato in base ai valori sperimentali della tensione superficiale in funzione della temperatura. Si può esplicitare il valore di ΔH una volta noto il valore ΔA cioè della variazione di area molecolare che accompagna la transizione. Il valore di ΔA può essere desunto dalle isoterme di adsorbimento. Esperienze condotte da Autori diversi⁽³⁾ hanno dimostrato la validità della legge di Gibbs anche per l'adsorbimento di sostanze di alto peso molecolare e perfino di macromolecole. Pertanto, anche per le soluzioni della paraffina considerata, si può ricavare l'adsorbimento specifico (numero di moli per unità di area) α , in base alla nota espressione:

$$(2) \quad \alpha = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \ln C} \right)$$

(3) I. R. MILLER, « J. Phys. Chem. », 64, 1790 (1960); « Trans. Faraday Soc. », 57, 301 (1961); A. SILBERBERG, « J. Phys. Chem. », 66, 1884 (1962); L. TERMINASSIAN-SARAGA, « J. Chim. Phys. », 52, 99 (1955).

In particolare interessa ricavare α in corrispondenza della formazione dello strato di adsorbimento monomolecolare compatto.

Dai valori della Tabella II, si può constatare che per lo stesso intervallo di concentrazione ΔC (0,0795-0,0780 gr %) la derivata seconda acquista un valore massimo. Più precisamente, la variazione di tensione superficiale ($\Delta\sigma$) corrispondente a ΔC , risulta 0,18 dine/cm per l'isoterma a 51°C ed 0,12 dine/cm per l'isoterma a 66°C. Il Peso Molecolare medio della paraffina, determinato per via crioscopica in benzene, risulta 334.

Questi dati sono sufficienti per ricavare l'adsorbimento α e ciò che più interessa il suo reciproco $1/\alpha = A$ cioè l'area molecolare.

Dal calcolo si hanno i seguenti risultati:

a 51°C, cioè prima della transizione, l'area competente ad ogni singola molecola nel film monomolecolare compatto risulta 47 Å²;

a 66°C, cioè dopo la transizione, l'area molecolare risulta invece 73,7 Å².

Ne consegue che ΔA risulta 26,7 Å². Applicando l'equazione (1) si ricava per l'entalpia di fusione il valore di circa 12100 calorie/mol.

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta ed i Suoi Collaboratori per la preziosa guida offertaci nello svolgimento del presente lavoro.

ATTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLXI

1964

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

ESTRATTO

dal vol. XXXVI, 1° sem., fasc. 6 - Giugno 1964



ROMA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
1964

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Estratto dai *Rendiconti della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali*
Serie VIII, vol. XXXVI, fasc. 6. - Giugno 1964

Chimica. — *Transizione di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare* (*). Nota di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente (1) si sono illustrati i risultati sperimentali di uno studio condotto sulla transizione di fase (fusione) di una paraffina commerciale (p.f. 62°C) in film di adsorbimento. Allo scopo di trarre ulteriori risultati sulle proprietà e la struttura di film di sostanze macromolecolari (2) si è ritenuto opportuno condurre uno studio sulle proprietà superficiali di soluzioni di polietilene lineare (Marlex 50) sempre in olio di vasellina, cioè su soluzioni di macromolecole idrocarburiche apolari in solventi pure idrocarburici.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello in quanto, come si è avuto modo di sottolineare più volte, tale metodo ci permette di seguire, con soddisfacente riproducibilità, la variazione della tensione superficiale al variare dei suoi parametri (tempo, temperatura).

Le tensioni superficiali delle soluzioni di Marlex in olio di vaselina hanno valori più bassi della tensione superficiale del solvente puro. Questo fatto conferma sperimentalmente l'adsorbimento positivo del soluto e quindi l'esistenza di film di adsorbimento alla interfase.

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPO.

Com'era da attendersi per l'alta viscosità delle soluzioni e per il notevole ingombro delle molecole solute; la cinetica di formazione del film di adsorbimento è lenta ed assai più lenta di quella relativa alla formazione del film di adsorbimento di una paraffina di basso peso molecolare. A titolo di esempio riportiamo nella fig. 1 le variazioni della tensione superficiale nel tempo di una soluzione (0,1 gr %) di Marlex 50 e di una soluzione di paraffina p. f. 62°C della stessa concentrazione, nello stesso solvente (Olio di paraffina) ed alla stessa temperatura (124°C). Come si può constatare, il raggiungimento dell'equilibrio superficiale (ovvero della tensione superficiale statica) è assai più lento per le soluzioni di Marlex cioè per le soluzioni di macromolecole lineari di più alto peso molecolare. Più precisamente la tensione super-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Univ. di Cagliari con il contributo della Sezione I del Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole del C.N.R.

(**) Nella seduta del 10 giugno 1964.

(1) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei » (in corso di stampa).

(2) « Rendiconti Accad. Naz. Lincei », 26, 774, (1959); 28, 371, (1960).

ficiale statica è raggiunta dopo circa 6 minuti primi a partire dall'immissione del liquido nella vaschetta di misura per le soluzioni di paraffina e dopo circa 15 minuti primi per le soluzioni di polietilene.

Questo fatto giustifica pienamente la necessità di non alterare, con la misurazione, l'equilibrio superficiale lentamente raggiunto nel tempo e quindi la opportunità di seguire la variazione della tensione superficiale con un

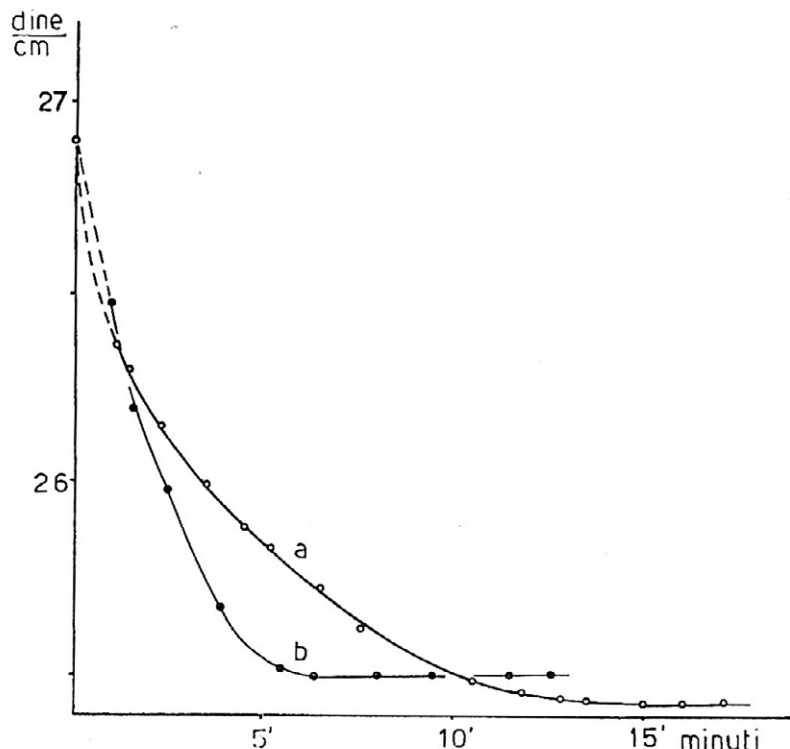


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale, in funzione del tempo di soluzioni 0,1 gr % di: a) Marlex (50), b) Paraffina commerciale (PF 60-62°C) in olio di vaselina, a 124°C.

metodo, come quello dell'anello; che (se si ha l'accorgimento di non strappare con l'anello il menisco) non altera sensibilmente l'equilibrio superficiale e l'inidoneità dei metodi dinamici di misura, quale il metodo della goccia pendente⁽³⁾. La lenta cinetica d'adsorbimento giustifica altresì l'accorgimento di attendere (con l'anello immerso) il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio superficiale prima di iniziare le misure di tensione superficiale al variare per esempio della temperatura e di attendere lo stesso tempo se, per caso nella trazione dell'anello, si verifica lo strappamento del menisco e quindi la rottura improvvisa dell'equilibrio di adsorbimento.

(3) R. G. MEISENHEIMER e T. F. SCHATZKI, « J. Polymer Sci. », 52, S 113 (1962); E. FERRONI e G. GABRIELLI, « J. Polymer Sci. », 53, 51, (1964).

TENSIONE SUPERFICIALE - TEMPERATURA.

Le soluzioni sono poste in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola, come liquido termostattante, lo stesso olio di vasellina usato per le soluzioni. Ciò evita la formazione nell'ambiente di vapori estranei che potrebbero inquinare, per adsorbimento, l'interfase soluzione-aria.

Nella Tabella I si riportano i valori della tensione superficiale delle soluzioni di Marlex delle seguenti concentrazioni: 0,0453, 0,0415, 0,0400, 0,0380,

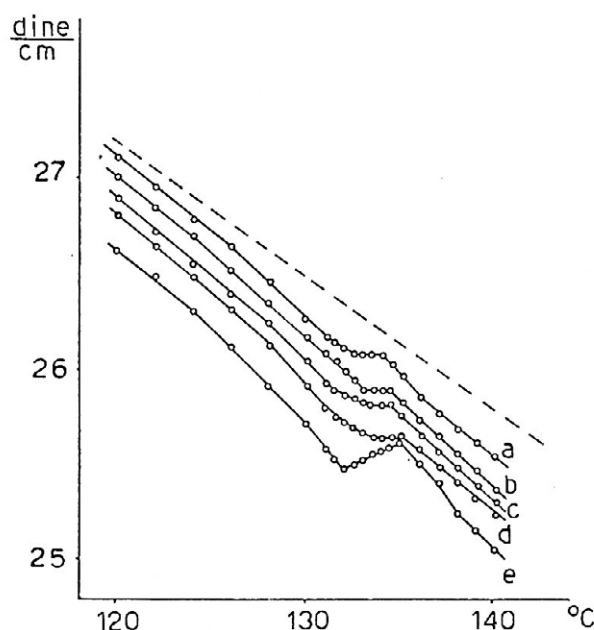


Fig. 2. - Variazione della tensione superficiale, in funzione della temperatura, di soluzioni di Polietilene (Marlex 50) in Olio di vasellina delle seguenti concentrazioni: *a*) 0,0453, *b*) 0,0415, *c*) 0,0400, *d*) 0,0380, *e*) 0,0360 gr %. La linea tratteggiata rappresenta la dipendenza tensione superficiale - temperatura del solvente puro.

0,0360 gr %. Ogni valore riportato è la media di una serie di misure effettuate a temperatura costante, dopo aver atteso il raggiungimento dell'equilibrio superficiale, alla temperatura del termostato. Gli scarti nella misura della tensione superficiale sono compresi tra $\pm 0,01$ dine/cm. I valori riportati non sono corretti con i fattori di W. Hardins e H. Jordan⁽⁴⁾ in quanto l'applicazione di tali fattori è valida solo nel caso di liquidi puri. I valori della Tabella I sono diagrammati nella fig. 2.

(4) « J. Am. Chem. Soc. », 52, 1751 (1930).

TABELLA I.

Temperatura °C	Concentrazione gr %				
	0,0453	0,0415	0,0400	0,0380	0,0360
	Tensione superficiale dine/cm				
120,0	26,63	26,80	26,90	27,00	27,11
122,0	26,50	26,65	26,73	26,85	26,96
114,0	26,30	26,50	26,56	26,71	26,80
126,0	26,12	26,33	26,40	26,53	26,65
128,0	25,92	26,14	26,24	26,38	26,46
130,0	25,73	25,92	26,05	26,20	26,28
131,0	25,60	25,81	25,94	26,10	26,20
131,5	25,54	25,78	25,90	26,06	26,16
132,0	25,50	25,74	25,87	26,00	26,14
132,5	25,51	25,71	25,85	25,95	26,10
133,0	25,53	25,70	25,84	25,90	26,10
133,2	—	—	25,81	—	—
133,5	25,55	25,65	25,81	25,90	26,10
134,0	25,57	25,65	25,81	25,90	26,10
134,5	25,60	25,65	25,81	25,90	26,04
135,0	25,62	25,65	25,76	25,84	25,97
136,0	25,52	25,60	25,66	25,74	25,87
137,0	25,42	25,50	25,57	25,66	25,78
138,0	25,25	25,42	25,50	25,57	25,70
139,0	25,17	25,34	25,40	25,48	25,63
140,0	25,05	25,26	25,30	25,38	25,56

Come si può constatare dalla figura, l'andamento relativo alla soluzione più concentrata mostra un massimo relativo alla temperatura di 135°C, in buon accordo con la temperatura di fusione del Marlex misurata da altri Autori con metodi diversi ⁽⁵⁾. Gli andamenti relativi alle soluzioni più diluite

(5) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, W. GHIGLIA, L. MOTTA e G. TALAMINI, « La Chimica e l'Industria », 41, 748 (1959).

invece mostrano un « gradino » il cui estremo inferiore si sposta verso temperature più basse al diminuire della concentrazione. Più precisamente le temperature relative agli inizi dei « gradini » variano al variare della concentrazione, come mostrato in Tabella II.

TABELLA II.

Temperatura « gradino » °C	Concentrazione gr %
133,5	0,0415
133,2	0,0400
133,0	0,0380
132,5	0,0360

TABELLA III.

π_s ($\Delta\sigma$) dine/cm	T_s °C
0,60	133,5
0,45	133,2
0,38	133,0
0,18	132,5

Com'è noto, per soluzioni diluite, la differenza fra il valore della tensione superficiale del solvente puro e quello della soluzione individua la pressione superficiale π . I valori sperimentali dimostrano pertanto che la temperatura relativa agli inizi dei « gradini » si sposta verso temperature più basse al diminuire della pressione superficiale. In analogia a quanto avviene nello stato massivo sulla temperatura di equilibrio per effetto della pressione quando la fusione è accompagnata (come nel caso del Marlex) da un incremento di volume; nel film di adsorbimento, in quanto ad una diminuzione della pressione superficiale corrisponde uno spostamento della temperatura di fusione verso temperature più basse, verosimilmente la transizione di fase (fusione) avviene con incremento di area.

Dai dati sperimentali si può valutare il valore di $d\pi_e/dT_e$ essendo π_e la pressione superficiale di equilibrio, cioè la differenza $\sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{soluzione}}$ misurata in corrispondenza delle temperature relative agli inizi dei « gradini », assunte come temperature di equilibrio T_e .

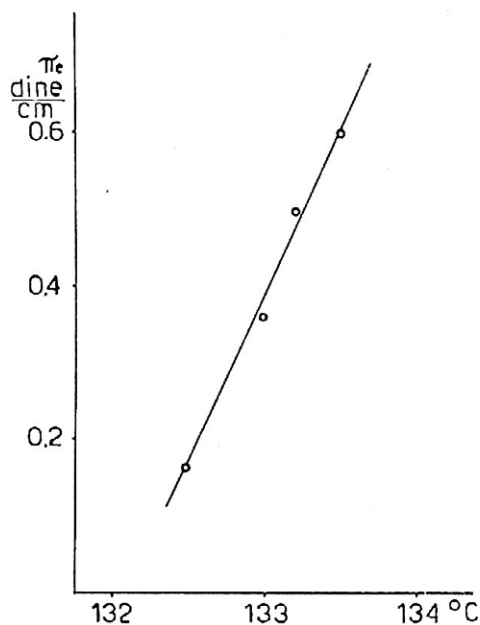


Fig. 3. - Dipendenza della pressione superficiale π_e dalla temperatura di equilibrio T_e .

Nella Tabella III si riportano i valori di π_e ($\Delta\sigma$) e di T_e la cui dipendenza, con soddisfacente approssimazione, si dimostra lineare (fig. 3). L'allineamento dei valori permette di calcolare la pendenza ossia il valore di $d\pi_e/dT_e$ che risulta uguale a $0,46 \text{ dine}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{grado}^{-1}$.

VALUTAZIONE DELL'ENTALPIA DI FUSIONE.

La possibilità di calcolare l'entalpia di fusione per unità monomerica (ΔH_u) per la transizione del Marlex in film di adsorbimento, in base alla nota equazione di Clausius-Clapeyron valida per gli stati bidimensionali:

$$\frac{d\pi_e}{dT_e} = \frac{\Delta H_u}{T(\Delta A)}$$

è vincolata al valore di ΔA (variazione di area molecolare che accompagna la transizione).

Nel caso di film di adsorbimento di paraffina (P.M. 340), il valore di ΔA è stato desunto dalle isoterme di adsorbimento effettuate a temperature

inferiori e superiori a quella di fusione del soluto (62°C) applicando la nota equazione di Gibbs. In questo caso però non si è ritenuto opportuno seguire questo metodo per il relativamente alto valore della temperatura di fusione (135°C) e la conseguente difficoltà di riprodurre una rigorosa termostattizzazione e per l'alto valore della tensione di vapore delle soluzioni nell'intorno di tale temperatura.

Il valore di ΔA è valutabile in base ai dati volumetrici del polietilene, qualora si consideri verosimile che nello strato di adsorbimento superficiale le macromolecole lineari del polietilene siano ripiegate su sé stesse (in modo analogo a quanto si verifica nel polietilene solido cristallino) con l'asse dei singoli tratti di catena normali all'interfase. Com'è noto per gli alti polimeri lineari, in generale la lunghezza della catena resta praticamente la stessa prima e dopo la fusione mentre variano le dimensioni normalmente alla catena principale.

Il valore di ΔV è noto: per il polietilene secondo J. B. Jackson, P. J. Flory e R. Chiang ⁽⁶⁾, $\Delta V = 0,381 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ed $\Delta H = 1940 \text{ calorie/u. m.}$ Com'è noto, la cella elementare del polietilene contiene due catene (cioè 4 metilene) ed ha per dimensioni $a = 7,4$, $b = 4,93$ e $c = 2,53 \text{ \AA}$ essendo c l'asse della catena e gli angoli tra a , b e c tutti retti ⁽⁷⁾. Pertanto, nella validità dell'ipotesi che i tratti di catena nel film di adsorbimento risultino normali all'interfase, il valore di ΔA sarà uguale a $\Delta V/2,53$, ovvero $6,95 \text{ \AA}^2$.

Per applicazione dell'equazione sopra scritta, l'entalpia di fusione per unità monomerica, ΔH_u , del Marlex 50 in strato di adsorbimento, risulta uguale a circa $1,9 \text{ Kcal/u. m.}$, il valore da noi ricavato è da ritenersi pienamente attendibile. Ciò convalida l'ipotesi avanzata sull'orientamento dei tratti di catena nel film di adsorbimento.

Gli Autori vivamente ringraziano il Ch.mo sig. prof. G. Natta ed i Suoi Collaboratori per la preziosa guida offertaci nello svolgimento del presente lavoro.

(6) « Trans. Faraday Soc. », 59, 1906 (1963).

(7) A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Ed. Consultants Bureau, New York 1961, p. 321.

G. NATTA, E. FERRONI, G. GABRIELLI

Proprietà e fenomeni di transizione
dei film di adsorbimento superficiale
nelle soluzioni di alti polimeri

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA"

ANNO 47 - GENNAIO 1965 - pag. 1

GIULIO NATTA, ENZO FERRONI, GABRIELLA GABRIELLI

Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri

I metodi statici di misura della tensione superficiale (σ) di soluzioni di polimeri idrocarburici, in funzione della temperatura (t), consentono di mettere in evidenza le variazioni di stato e di conformazione delle macromolecole che si trovano nello strato di adsorbimento.

Le curve $\sigma-t$ delle soluzioni dei polimeri presentano andamento circa parallelo a quello del solvente puro e valori inferiori: ciò dimostra che le macromolecole hanno nello strato superficiale una concentrazione maggiore che nella soluzione.

In corrispondenza alle temperature di transizione di primo ordine del polimero massivo, si osservano massimi relativi di σ se le soluzioni sono abbastanza concentrate, o gradini se le soluzioni sono molto diluite. Si passa da un gradino a un massimo quando si passa da un film superficiale monomolecolare a uno strato plurimolecolare.

In soluzione diluita la temperatura di inizio del gradino è funzione della concentrazione: applicando alle σ dedotte con le precedenti osservazioni l'equazione di CLAPEYRON valida per gli strati bidimensionali si ricava il ΔH della transizione se è nota la variazione di area molecolare ΔA ; noto ΔH si può ricavare invece ΔA e arrivare a interessanti conclusioni sulla conformazione delle macromolecole nello strato superficiale.

Anche le temperature di transizione del secondo ordine vengono rivelate da massimi di σ .

E' noto come lo studio delle proprietà fisiche delle soluzioni di sostanze macromolecolari abbia apportato un contributo fondamentale alla conoscenza della struttura delle macromolecole lineari. Relativamente scarsi sono però i lavori sulle proprietà superficiali di tali soluzioni. E' noto che, analogamente a quanto succede per le sostanze polari a basso peso molecolare, pure quelle macromolecolari polari si orientano sulla superficie del liquido disponendo la loro parte liofila verso l'interno del liquido e la parte liofoba verso l'esterno.

Molto meno studiate sono le proprietà superficiali di soluzioni di macromolecole apolari (come per es. quelle di alti polimeri idrocarburici) in solventi pure apolari (per es. idrocarburici).

Recentemente una serie di misure sistematiche effettuate da E. FERRONI e G. GABRIELLI sulla tensione superficiale di soluzioni di macromolecole lineari, svolte in collaborazione alla Sezione I (presso l'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano) del Centro Macromolecole del CNR, hanno

portato a dei risultati interessanti per i singoli sistemi esaminati, tanto che ora riteniamo utile riferire sull'argomento in modo riassuntivo allo scopo di trarre delle conclusioni di carattere generale sulle proprietà dei film di adsorbimento superficiale delle soluzioni delle sostanze macromolecolari.

PARTE SPERIMENTALE

Metodologia sperimentale.

La misura della tensione superficiale è stata effettuata con il metodo dell'anello usufruendo di un tensiometro bifilare (*). L'anello del diametro di 2 cm era un filo di platino di diametro 0,6 mm, privo di saldature, e reso perfettamente planare.

Per quanto riguarda la metodologia della misura sono essenziali i seguenti accorgimenti: l'anello previamente pulito per arrovantamento deve essere sempre mantenuto immerso. Le misure devono essere effettuate dopo un tempo superiore a quello necessario per raggiungere valori praticamente corrispondenti all'equilibrio di adsorbimento (generalmente almeno una

quindicina di minuti dall'immissione del liquido nella vaschetta di misura).

Nella misura, si abbassa lentamente il piattello del tensiometro su cui è alloggiata la vaschetta (e quindi il menisco della soluzione) mentre contemporaneamente si agisce sul meccanismo di torsione del tensiometro in modo da sollevare lentamente con l'anello il menisco fino a porre il tensiometro in equilibrio. Questa manovra viene proseguita fino a raggiungere l'inizio del rilassamento del menisco (rilevabile dal fatto che un ulteriore minimo abbassamento del piattello — e quindi del menisco della soluzione — non è atto a produrre un ulteriore abbassamento, anche minimo, dello sforzo applicato all'anello); si solleva poi rapidamente il piattello in modo da immergere di nuovo l'anello evitando pertanto la rottura del menisco.

Se fortuitamente, nella sequenza delle misure con gradiente termico, si verifica lo strappamento del menisco da parte dell'anello è opportuno interrompere le misure ed iniziare ex novo l'esperienza. Nel caso invece che tale inconveniente capiti nella sequenza delle misure effettuate a temperatura costante è sufficiente attendere (una volta rimesso l'anello nella soluzione) il tempo necessario al raggiungimento pratico dell'equilibrio di adsorbimento.

Il tensiometro bifilare presenta, com'è noto, il vantaggio di agire su due fili di torsione: uno di sezione più grande ed uno di sezione molto più piccola. Ciò permette — una volta individuato con esperienze orientative l'intervallo di tensione superficiale da indagare — di imporre al filo superiore (di sezione maggiore) la trazione corrispondente a circa 3/4 della trazione massima, in modo da poter agire, per la misura, su un filo di sezione molto più piccola, pur rimanendo nel campo delle sollecitazioni elastiche ed impiegando un tempo relativamente breve. Ne consegue che il menisco risulta deformato per il tempo più breve possibile. L'intervallo di tempo fra una misura e l'altra è sufficiente ad assicurare il completo riassetto del menisco dopo la breve deformazione conseguente alla misura della tensione superficiale.

Per la scelta dei solventi si è tenuto conto sia della solubilità dei polimeri in esame, sia della tensione di vapore nonché della loro tensione superficiale, in modo da osservare le massime variazioni della tensione superficiale conseguenti all'adsorbimento, evitando d'altra parte variazioni nella concentrazione delle soluzioni durante il riscaldamento per effetto dell'evaporazione, nonché eventuali fenomeni di condensazione sul globo del tensiometro che altererebbero la precisione della misura.

Il metodo seguito era stato già in passato utilizzato per la misura della tensione superficiale di soluzioni colloidali (?). Tutte le misure su cui riferiremo in questa comunicazione sono state effettuate con questo metodo che ha fornito risultati ben riproducibili. Altri metodi comunemente usati per la misura della tensione superficiale di soluzioni di sostanze aventi basso peso molecolare, quali quello della goccia o del capillare, forniscono risultati diversi e non significativi, poiché con il metodo della goccia il tempo di formazione e di distacco della goccia è troppo rapido perché possa raggiungersi un equilibrio di concentrazione, mentre col metodo del capillare il volume del liquido in esso contenuto risulta limitato e la sua concentrazione alterata per effetto di parete.

La termostatazione della soluzione in esame è stata ottenuta con i seguenti metodi:

a) Per temperature $< 0^{\circ}\text{C}$.

La soluzione in esame viene posta in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine si pone una miscela frigorifera costituita da CO_2 solida e dallo stesso solvente usato nella soluzione (CO_2 + esano, CO_2 + xilene, ecc.). Azoto secco viene insufflato lenta-

mente al disopra del menisco in modo da evitare la condensazione di vapor d'acqua all'interfase. La temperatura, corrispondente alla misura della tensione superficiale, viene letta su un termometro di precisione avente il bulbo immerso nella soluzione, una volta raggiunto il valore della trazione massima corrispondente al rilassamento del menisco.

b) Per temperature superiori alla temperatura ambiente.

I) La soluzione viene posta in una vaschetta a doppia parete nella cui intercapedine circola il liquido di un ultratermostato, cioè lo stesso solvente usato per la soluzione. La misura della tensione superficiale risulta dalla media di una serie di misure effettuate a temperatura costante, dopo essersi assicurati della effettiva termostatazione della soluzione. Il termostato viene posto su un supporto isolato in modo da non trasmettere vibrazioni meccaniche all'apparecchio di misura. Il collegamento fra il termostato e l'intercapedine della vaschetta avviene mediante tubi flessibili e termicamente isolati. Lo scorrimento del liquido nell'intercapedine crea una debole oscillazione della superficie riducibile ma non eliminabile, tanto che è preferibile spesso usare un fornetto verticale ed effettuare le misure con gradiente termico preordinato.

II) Per misure in riscaldamento continuo con gradiente termico definito (in genere 1°C al minuto primo), la soluzione viene posta in un recipiente alloggiato in un fornetto verticale riscaldato con resistenze elettriche. L'intensità della corrente viene variata con continuità e controllata con un milliamperometro. Per ogni soluzione viene effettuata una specifica taratura, in modo da fornire alla soluzione in esame un riscaldamento continuo, ad es. con un gradiente termico omogeneo di $1^{\circ}\text{C}/1\text{min}$.

E' opportuno effettuare le esperienze in ambiente privo di vapori di qualsiasi natura che possono inquinare la superficie. Per questa ragione è preferibile usare per le miscele frigorifere e per i liquidi di riscaldamento gli stessi solventi usati nelle soluzioni in esame. L'insufflamento di azoto secco, che è indispensabile alle basse temperature per allontanare il vapor d'acqua dall'atmosfera sovrastante la soluzione, è opportuno anche — a temperature superiori a quella ambiente — soprattutto per le soluzioni di quel poli-

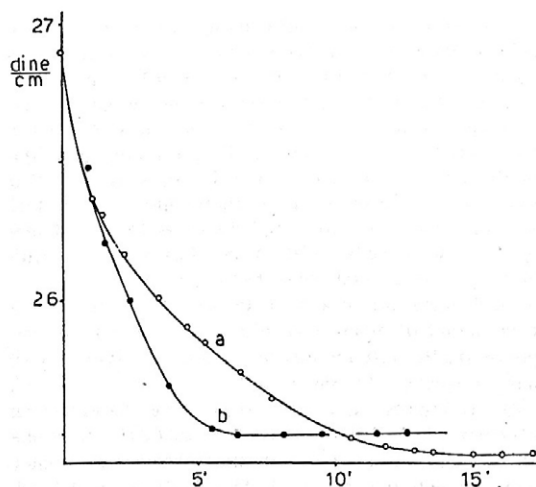


Fig. 1 - Variazione della tensione superficiale in funzione del tempo di soluzioni 0,1 g % di: a) Marlex 50; b) paraffina commerciale (p.f. $60-62^{\circ}\text{C}$) in olio di vaselina, a 124°C .

meri che possono alterarsi nel riscaldamento in aria. Si è avuto cura che l'insufflamento di azoto fosse lento e continuo in modo da non provocare oscillazioni del menisco ed evitare disturbi meccanici sul sostegno dell'anello. Per quanto riguarda la concentrazione delle soluzioni esaminate, questa è espressa in g % in volume.

Cinetica della formazione di film di adsorbimento superficiale.

L'elevata viscosità delle soluzioni delle macromolecole lineari causa, in confronto alle soluzioni di sostanze a basso peso molecolare, una maggior lentezza nella diffusione delle macromolecole disciolte e conseguentemente una maggior lentezza nel raggiungimento delle condizioni di equilibrio fra la concentrazione della soluzione e quella dello strato di adsorbimento superficiale (*). Il fenomeno è stato chiaramente rilevato in un nostro precedente lavoro (*). Partendo da soluzioni ben omogeneizzate per agitazione si è osservata una diminuzione di

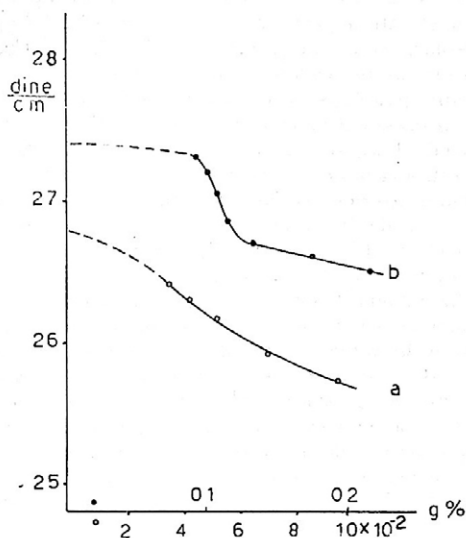


Fig. 2 - Diminuzione della tensione superficiale all'aumentare della concentrazione di soluzioni: a) Marlex 50 in olio di vaselina a 125°C; b) polistirolo in xilene a 70°C.

tensione superficiale con il tempo. Tale diminuzione risulta facilmente misurabile solo nel caso che la misura di tensione superficiale venga effettuata con un metodo « statico » come sopra accennato e non con un metodo dinamico, perchè la rottura dello strato superficiale provocherebbe una rottura dell'equilibrio fra la concentrazione interna del liquido e quella di superficie.

Nella fig. 1a sono riportate in funzione del tempo le variazioni di tensione superficiale di una soluzione di polietilene lineare ad alto peso molecolare (Marlex 50, p.f. 135°C) in olio di vaselina e si osserva che la tensione superficiale raggiunge praticamente valori di equilibrio soltanto in un tempo circa triplo di quello necessario per raggiungere l'equilibrio in una soluzione di una paraffina lineare a basso peso molecolare medio (340) ed avente temperatura di fusione 60,8°C (fig. 1b).

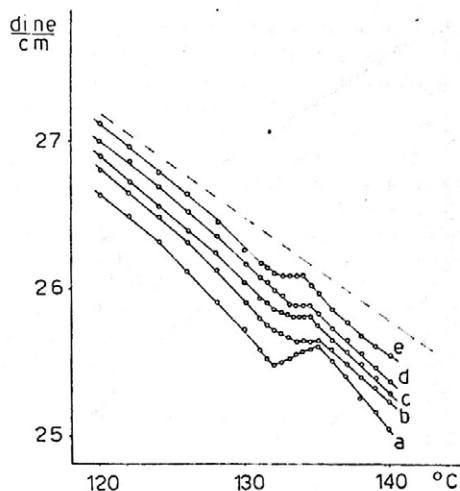


Fig. 3 - Variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di soluzioni di polietilene (Marlex 50) in olio di vaselina delle seguenti concentrazioni: a) 0,0453; b) 0,0415; c) 0,0400; d) 0,0380; e) 0,0360 g %. La linea tratteggiata rappresenta la funzione tensione superficiale-temperatura del solvente puro.

Variazione di σ con la concentrazione delle soluzioni e con la temperatura.

La tensione superficiale d'equilibrio diminuisce con l'aumentare della concentrazione delle soluzioni. Nella fig. 2 è rappresentata la diminuzione della tensione superficiale rispetto a quella del solvente puro in funzione della concentrazione per i due polimeri esaminati. Variazioni analoghe si sono osservate per tutti i diversi tipi di polimeri idrocarburici e da noi esaminati (polietilene, polistirolo atattico ecc.).

Il fenomeno è del tutto generale ed indipendente dal peso molecolare per alti valori di quest'ultimo ed, entro certi limiti, dalla natura del solvente usato. L'andamento è quello tipico delle sostanze aven-

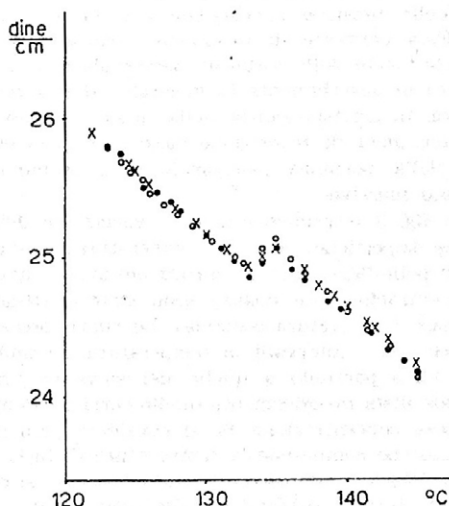


Fig. 4 - Variazione della tensione superficiale di una soluzione di polietilene (Marlex 50: g 0,0876%) in olio di vaselina, in funzione della temperatura, al variare del gradiente termico di riscaldamento: x) 1°C/30°; ●) 1°C/60°; ○) 1°C/90°.

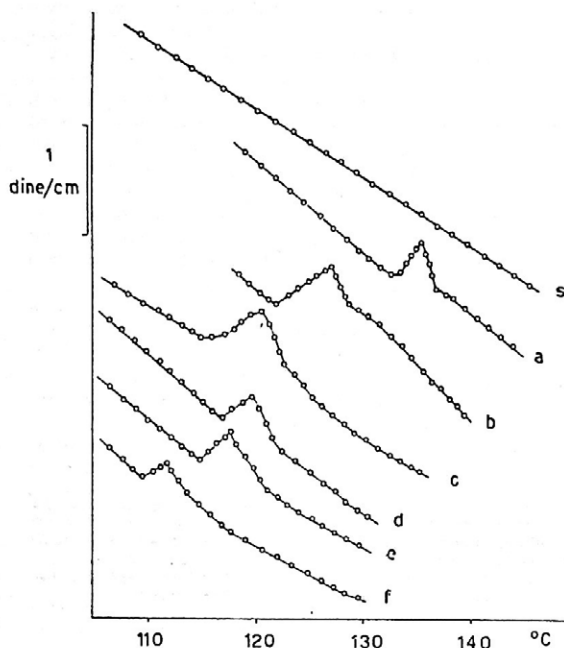


Fig. 5 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polietilene di diversa origine e di diverso grado di ramificazione, in olio di vaselina.

ti adsorbimento positivo che permette fra l'altro di individuare l'intervallo di concentrazione corrispondente alla formazione di film di adsorbimento monomolecolari condensati e quindi la concentrazione oltre la quale i film diventano plurimolecolari. Tale concentrazione limite è individuata dal valore corrispondente al punto di flesso del diagramma tensione superficiale-concentrazione.

Transizione di 1° ordine (solido-liquido).

Come risulta dai nostri precedenti lavori (^{4,5}) è particolarmente interessante la misura della variazione della tensione superficiale con la temperatura. Essa permette di osservare variazioni delle proprietà fisiche delle sostanze macromolecolari nello strato di adsorbimento in generale ad una temperatura, in corrispondenza della quale si manifestano fenomeni di transizione (anche se poco evidenti) della sostanza macromolecolare esaminata allo stato massivo.

Nella fig. 3 è rappresentata la variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polietilene lineare (*Marlex 50*) aventi diversa concentrazione (le misure sono state effettuate ciascuna a temperatura costante). Le curve presentano per larghi intervalli di temperatura un andamento circa parallelo a quello del solvente puro dal quale dista maggiormente quello corrispondente a più alta concentrazione. Se si considera però un intervallo che comprende la temperatura di fusione caratteristica del polimero allo stato massivo, si osserva un forte scostamento della curva dal suo andamento normale. Tale anomalia presenta aspetti diversi a seconda della concentrazione della soluzione.

Per soluzioni più concentrate e più precisamente per concentrazioni a cui verosimilmente competono film di adsorbimento plurimolecolari, si osserva un massimo relativo ad una temperatura ben definita, indipendente dalla concentrazione della soluzione, mentre per concentrazioni minori si osserva un gradino.

Nel caso in cui la curva presenta un massimo, la temperatura di tale massimo, indipendente dalla concentrazione, corrisponde con buona approssimazione, alla temperatura di fusione che il polimero presenta allo stato massivo. La posizione del massimo e quindi la temperatura di fusione del polimero in film di adsorbimento risulta invariata con il gradiente termico prefissato nel riscaldamento della soluzione (fig. 4) (⁶).

Nella fig. 5 sono confrontati polietilene di diversa origine. Essi sono caratterizzati da una struttura più o meno ramificata e presentano temperature di fusione tanto minori quanto maggiore è il grado di ramificazione.

Sono stati presi in considerazione: a) polimeri aventi struttura perfettamente lineare ottenuti con particolari catalizzatori del tipo ZIEGLER a base di $TiCl_3$ cristallino violetto e di alluminio alchile (⁷); b) polimeri a bassa ramificazione ottenuti col normale processo ZIEGLER con catalizzatori a base di $TiCl_4$ ed alluminio alchile (⁸); c) e d) polimeri ad alta ramificazione ottenuti con processi radicalici ad alta pressione; e) polimeri lineari a basso peso molecolare da frazionamento di polietilene ottenuti con $TiCl_3$ e $[(C_2H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]$; f) polimeri a basso peso molecolare (700) estratto etero (⁹).

Nella tabella 1 sono indicate le temperature dei massimi osservati nelle curve delle tensioni superficiali e le temperature di fusione osservate sul polimero cristallino al microscopio polarizzatore (velocità di riscaldamento $0,3^\circ C$ al minuto) e si osserva che le corrispondenti temperature (relative ai massimi) diminuiscono con l'aumentare delle ramificazioni e con il diminuire del peso molecolare e corrispondono a valori molto vicini a quelli della temperatura di fusione dei singoli polimeri esaminati allo stato massivo.

TABELLA 1

Polietilene	temp. di fusione, °C	
	tensione superficiale	microscopio polarizzatore
Lineare, alto P.M., alta cristallinità	136	137-138
Poco ramificato, alto P.M.	127,5	130
Alta pressione (<i>Fertene 2</i>)	121	108
Alta pressione, molto ramificato (<i>Fertene 20</i>)	120	n.d.
Lineare, basso P.M.	116,5	125

Soluzioni di altri polimeri cristallini esaminate nello stesso modo hanno confermato i risultati sopra descritti, ossia si è osservato in tutti i casi un massimo o un gradino (a seconda della concentrazione).

Tutti i fattori strutturali che portano ad una variazione della temperatura di fusione nel polimero

TABELLA 2

Polipropilene	Cristallinità e struttura del polimero	Temp. del massimo, °C
Estratto etero	amorfo ai raggi X	98,2
» pentanico	a stereoblocchi isotattico	111,0
» esanico	» » »	138,5
» eptanico	» » »	153,5
Residuo all'estr. eptanica	isotattico	169,0

massivo, provocano una corrispondente variazione della temperatura relativa al massimo nella curva della tensione superficiale della soluzione del polimero, e ciò indipendentemente dal solvente usato e entro certi limiti dal gradiente termico prestabilito nel riscaldamento della soluzione. Per es. misure effettuate sui polipropilene aventi diversa purezza sterica di tipo isotattico, hanno confermato una diminuzione della temperatura del massimo con la diminuzione della purezza sterica. La temperatura di tale massimo corrisponde, per i polimeri che presentano cristallinità ai raggi X, alla temperatura di fusione dei polimeri massivi.

Sono state esaminate le diverse frazioni di un polimero grezzo ottenuto con catalizzatore avente stereospecificità non eccezionale ($\alpha\text{-TiCl}_3$ e alluminio trietile) e costituito da miscele di macromolecole aventi diversa purezza sterica.

Tale frazionamento ha consentito di isolare (¹⁰):

- 1) una frazione solubile in etere etilico bollente costituita da polimero amorfo;
- 2) frazioni estratte dal *n*-pentano, *n*-esano e *n*-eptano bollenti, chiamate «frazioni a stereoblocchi», aventi temperature di fusione comprese fra 110 e 160°C;
- 3) un residuo all'estrazione eseguita con *n*-eptano bollente chiamato «polimero isotattico» con temperatura di fusione di circa 170°C.

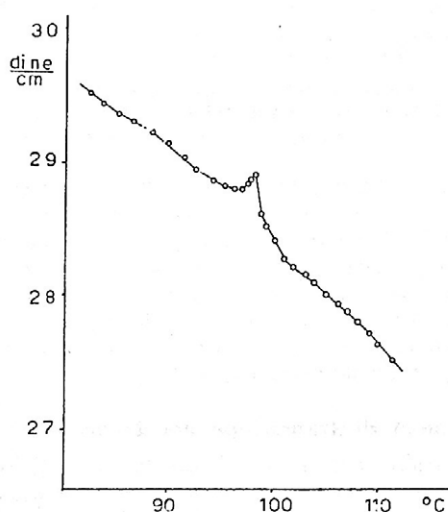


Fig. 6 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di una soluzione di una frazione di polipropilene amorfo, estratto etero, in olio di vaselina.

L'esame con il metodo della tensione superficiale delle diverse frazioni ha fornito dei massimi relativi a temperature corrispondenti a quelle di fusione sopra indicate (tabella 2).

E' interessante rilevare che anche la frazione amorfa che non presenta cristallinità rilevabile ai raggi X, presenta un massimo della tensione superficiale ad una temperatura inferiore a quella di fusione delle frazioni cristalline a stereoblocchi (fig. 6 e tabella 2). Si può interpretare questo risultato ammettendo che le frazioni solubili in etere non siano costituite esclusivamente da molecole idealmente atattiche, ma, almeno in parte, da molecole a stereoblocchi con tratti isotattici di lunghezza inferiore a quella necessaria a determinare una cristallinità rilevabile ai raggi X.

Questa interpretazione viene confermata dall'esame I.R. che consente di rilevare nella stessa frazione (estratto etero) delle bande molto deboli attribuibili alla cristallinità del polimero stesso. Ciò dimostra che le proprietà dei film superficiali sono più sensibili alle variazioni di struttura di quanto non lo siano certe proprietà termiche e cristallografiche del polimero massivo. E' ben noto che la temperatura di fusione diminuisce, a parità di costituzione chimica e purezza sterica, con il diminuire del peso molecolare, quando si considerano dei polimeri molto bassi, per es. a peso molecolare inferiore a 10.000, mentre per polimeri a peso molecolare superiore a qualche diecina di migliaia, la temperatura di fusione è praticamente indipendente dal peso molecolare, ma dipende dalla regolarità della struttura chimica e sterica. Per esempio, per demolizione termica del polipropilene a peso molecolare alto, sono state ottenute delle frazioni aventi praticamente la stessa purezza sterica media, ma temperatura di fusione diversa a seconda del peso molecolare (¹¹).

La fig. 7 illustra le tensioni superficiali di soluzioni di polipropilene ottenute per degradazione ter-

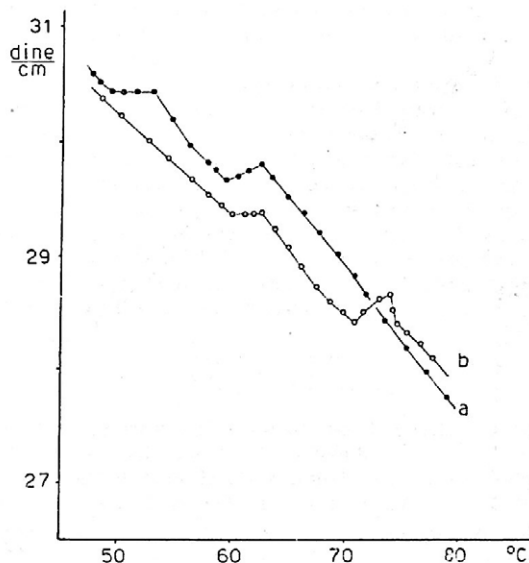


Fig. 7 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni in olio di vaselina di polipropilene a basso peso molecolare: a) estratto metanolico; b) residuo estrazione metanolica.

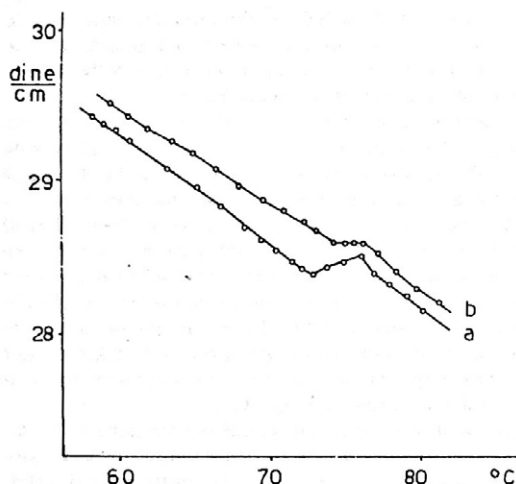


Fig. 8 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di soluzioni di polibutadiene 1,4 *trans* in decalina: a) 0,067%; b) 0,056%.

mica di un grezzo cristallino e successivo frazionamento del polimero degradato avente basso peso molecolare: a) estratto metanolico, b) residuo estrazione metanolica. E' constatabile che la soluzione del campione b) presenta un massimo relativo a 74°C e un gradino avente per estremi 60-63°C mentre la soluzione del campione a) presenta un massimo relativo a 62,5°C.

Poichè il grezzo iniziale è costituito, tra l'altro, da macromolecole a stereoblocchi, le diverse frazioni (ottenute per frazionamento con solventi dal prodotto degradato) potranno essere costituite da molecole che pur avendo la stessa solubilità possono differire tra di loro per il peso molecolare oppure per la purezza sterica: infatti possono pre-

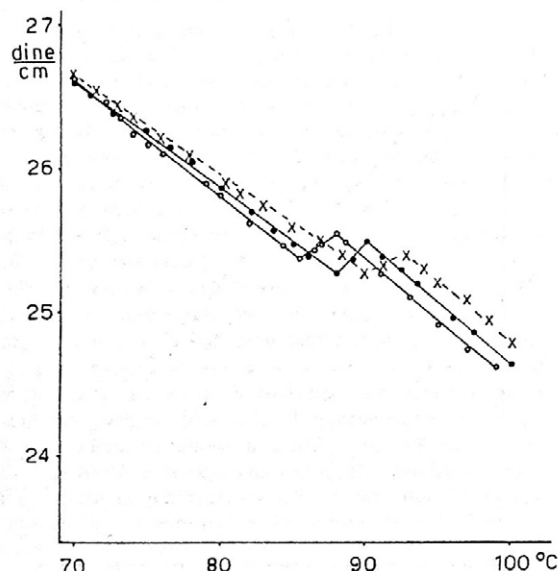


Fig. 9 - Variazione della tensione superficiale di una soluzione di polistirolo (g 0,153%) in xilene, in funzione della temperatura, al variare del gradiente termico di riscaldamento: X) 1°C/30°; ●) 1°C/60°; ○) 1°C/90°.

sentare la stessa solubilità i prodotti stericamente più puri aventi basso peso molecolare o quelli stericamente meno puri, aventi maggiore peso molecolare. Ciò appare confermato dalla curva della tensione superficiale del residuo all'estrazione metanolica (curva b): la presenza di un massimo a 74°C e di un gradino a 60-63°C è probabilmente dovuta a una inomogeneità della frazione stessa.

Transizioni di 1° ordine (solido-solido).

E' interessante inoltre rilevare come le soluzioni dei polimeri cristallini polimorfi, capaci cioè di possedere modificazioni con struttura cristallina diversa, presentino per quanto riguarda la curva della loro tensione superficiale delle irregolarità (per es. dei massimi relativi) in corrispondenza delle loro temperature di trasformazione polifase (solido-solido) perfettamente simili nell'aspetto a quelle che si osservano alla temperatura di trasfor-

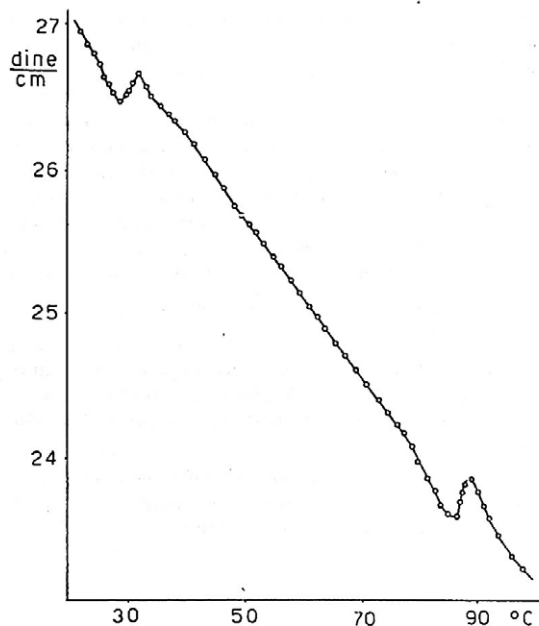


Fig. 10 - Variazione della tensione superficiale con la temperatura di una soluzione di polistirolo in decalina, (2%).

mazione solido-liquido (fusione). Ciò è confermato dalle curve di tensione superficiale determinate per il polibutadiene 1,4 *trans* che presenta una transizione enantiotropica⁽¹²⁾ a circa 76°C accompagnata da una variazione di conformazione della catena che causa un accorciamento dell'asse *c* dei cristalli parallelo all'asse della catena ed una dilatazione nelle direzioni equatoriali (fig. 8).

Fenomeni di transizione del 2° ordine.

Le curve della tensione superficiale delle soluzioni più concentrate di polimeri amorfi presentano un andamento simile a quello delle soluzioni di polimeri cristallini e denotano un massimo a temperature che corrispondono all'incirca ai punti di

transizione del 2° ordine dei corrispondenti polimeri massivi.

A differenza delle transizioni del 1° ordine ed in perfetta analogia con quanto avviene nello stato massivo, le esperienze condotte sulla variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di soluzioni di polistirolo in xilene ci hanno dimostrato che il massimo si sposta al variare del gradiente termico usato nel riscaldamento della soluzione. Più precisamente la temperatura relativa al massimo della tensione superficiale risulta più alta qualora si operi nel senso dell'aumento della velocità di riscaldamento (fig. 9).

Il fatto che le misure di tensione superficiale di soluzioni di polistirolo in decalina effettuate da MEISENHEIMER e SCHATZKI⁽¹³⁾ non abbiano riprodotto i risultati precedentemente pubblicati da alcuni di noi⁽¹⁴⁾ è dovuto all'impiego di metodi dinamici di misura di tensione superficiale che, come abbiamo accennato all'inizio del presente lavoro, e come è stato da noi pubblicato⁽¹⁵⁾, risultano inadatti per ottenere valori significativi e riproducibili nella misura della tensione superficiale di soluzioni di sostanze macromolecolari.

È interessante notare che le misure più accurate effettuate in un più largo intervallo di temperatura (con il gradiente di 1°C/1 min.), riportate in quest'ultima pubblicazione (fig. 10) hanno consentito di rilevare oltre alla più nota temperatura di transizione (a circa 85-90°C), una seconda meno nota temperatura di transizione corrispondente a quella precedentemente osservata da REISS e BENOIT⁽¹⁶⁾ e confermata da DANUSSO⁽¹⁷⁾.

Quando un polimero cristallino presenta oltre ad una temperatura di transizione di 1° ordine, anche una transizione di 2° ordine a temperatura diversa, generalmente inferiore, la curva della tensione superficiale delle soluzioni presenta a tali temperature lo stesso fenomeno già descritto precedentemente per le transizioni di 1° e di 2° ordine in modo perfettamente indipendente dalla presenza dell'altra transizione, nel senso che la temperatura della transizione di 2° ordine di un polimero cristallino ha lo stesso valore di quello che si avrebbe per un polimero lineare amorfo dello stesso monomero avente la stessa struttura chimica.

Struttura dei film di adsorbimento di sostanze macromolecolari lineari.

Le proprietà delle soluzioni di sostanze macromolecolari lineari sopra descritte, consentono di trarre delle deduzioni sulla struttura degli strati di adsorbimento sulla superficie delle loro soluzioni. Tali proprietà sono compatibili soltanto con l'esistenza di uno strato compatto della sostanza macromolecolare che non contenga miscelato del solvente, almeno nel caso di soluzioni più concentrate aventi andamento a massimo della tensione superficiale.

Ciò è dimostrato dal fatto che il massimo, corrispondente alla temperatura di transizione, si osserva ad una temperatura indipendente dalla concentrazione della soluzione (per valori di questa relativamente alti) e dalla natura del solvente, e corrisponde alla temperatura di transizione del polimero massivo. Nel caso che siano presenti transi-

zioni del primo ordine è possibile rendersi conto, in base a criteri termodinamici, della struttura delle macromolecole nel film di adsorbimento.

Le proprietà dello strato di adsorbimento variano notevolmente quando si passa dallo strato plurimolecolare a quello monomolecolare. A tale modificazione di proprietà corrisponde nella curva della tensione superficiale un cambiamento del massimo in gradino⁽¹⁸⁾. Che in effetti all'andamento a massimo relativo sia associabile un film plurimolecolare e che agli andamenti a gradino siano associabili film monomolecolari di diversa struttura è sperimentalmente dimostrato dalle isoterme di adsorbimento.

Si deve ritenere che le proprietà dello strato di adsorbimento dipendano dalla libertà di movimento delle catene polimeriche e che quest'ultime, come nei polimeri indisciolti, dipendano dalla conformazione delle singole catene.

Com'è noto, la differenza più significativa fra una transizione di 1° ordine rispetto a una di 2° ordine sta nel fatto che la prima è sempre accompagnata da una variazione di energia interna, e che è caratterizzata da una tonalità termica. Nel caso perciò che lo strato superficiale di adsorbimento subisca una trasformazione assimilabile ad una transizione di 1° ordine, essa deve essere accompagnata da una variazione di entalpia, da cui dipendono le variazioni della temperatura di fusione o di transizione per effetto delle altre variabili che influiscono su tale equilibrio. Infatti, al variare della concentrazione della soluzione e quindi della tensione superficiale si può prevedere uno spostamento del gradino verso temperature maggiori o minori a seconda che la transizione avvenga con contrazione o aumento di area.

Come si può constatare nella fig. 3 riferentesi a soluzioni di polietilene, al crescere della concentrazione e quindi della pressione superficiale (che per soluzioni diluite è data dalla differenza fra la tensione superficiale del solvente e quella della soluzione), la temperatura d'inizio del gradino, assunta quale temperatura di equilibrio della transizione, aumenta.

La curva tensione superficiale-temperatura è costruita diagrammando i valori medi delle tensioni superficiali misurate a temperatura costante; il valore $d\pi/dT$, può essere valutato dalla pendenza (qualora si verifichi l'allineamento) del diagramma $\pi - T$, essendo T , le temperature d'inizio dei gradini e π , le pressioni superficiali ($\sigma_{solvente} - \sigma_{soluzione}$) corrispondenti a dette temperature di equilibrio.

Applicando l'equazione di CLAUSIUS-CLAPEYRON, valida per gli strati bidimensionali^(16, 17):

$$\frac{d\pi}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\Delta A)}$$

è possibile ricavare la variazione di entalpia della transizione nel film di adsorbimento.

Nel caso di film di adsorbimento di una paraffina commerciale (P.M. 340), il valore di ΔA è stato desunto dalle isoterme di adsorbimento effettuate a temperature inferiori e superiori al punto di fusione (62°C) applicando l'equazione di GIBBS la cui validità è stata confermata anche nel caso dell'adsorbimento di sostanze macromolecolari⁽¹⁹⁾. Usu-

fruendo dell'equazione sopra scritta, è stato ricavato per l'entalpia di fusione della paraffina considerata in film di adsorbimento il valore di 12.100 calorie/mole.

Nel caso di film di polietilene, non si è ritenuto opportuno ricavare il ΔA dalle isoterme di adsorbimento con la stessa procedura. Il valore di ΔA è deducibile dalla variazione del volume specifico qualora si supponga che nello strato di adsorbimento le macromolecole lineari del polietilene siano ripiegate su se stesse (in modo analogo a quanto si verifica nel polietilene cristallino solido) con l'asse dei singoli tratti di catena normali all'interfase.

Com'è noto, per gli altri polimeri lineari in generale la lunghezza della catena resta praticamente la stessa prima e dopo la fusione mentre variano le dimensioni normalmente alla catena principale. Il valore di ΔV per il *Marlex* è noto (¹⁶): 0,381 cm³/g ovvero 10,66 cm³/u.m. Visto che la cella elementare del polietilene contiene due catene (cioè 4 metilene) ed ha per dimensioni $a = 7,4$, $b = 4,93$, $c = 2,53$ Å (essendo c l'asse della catena e tutti gli angoli retti), nella validità dell'ipotesi che i tratti di catena nel film di adsorbimento risultino normali all'interfase, il valore di ΔA risulta uguale a $\Delta V/c$ ovvero 6,95 Å² (¹⁶).

Per applicazione dell'equazione sopra scritta, l'entalpia di fusione per unità monomerica, ΔH_u , del *Marlex 50* in strato di adsorbimento risulta circa 1,9 kcal/u.m., che corrisponde con buona approssimazione al calore di fusione noto del polietilene massivo.

Si deve perciò ammettere che lo strato di adsorbimento sia costituito da macromolecole aventi la conformazione delle catene che è caratteristica per il polietilene solido e che tali catene risultino associate come nel caso di un cristallo.

Poichè è noto che nei cristalli, le catene lineari del polietilene (²⁰) sono ripiegate su se stesse in modo da realizzare una associazione parallela tridimensionale per ripiegamento su se stessa di tratti diversi della stessa catena, si può essere indotti ad ammettere che, anche nello strato superficiale di adsorbimento, le molecole del polietilene siano disposte ripiegate su se stesse, ma con l'asse dei singoli tratti cristallini di catena normale alla interfase.

L'esistenza e lo spostamento del gradino nella curva della tensione superficiale appaiono sino a che tutta l'interfase è ricoperta da uno strato così costituito. Quando per concentrazione più alta della soluzione si ha formazione di uno strato più spesso, plurimolecolare, si ha invarianza della temperatura corrispondente alla transizione e lo strato superficiale, che può essere considerato come cristallino, possiede una struttura comparabile a quella di un aggregato cristallino. Quest'ultimo è costituito verosimilmente da cristalli aventi maggiori dimensioni nella giacitura parallela alla superficie del liquido e normale all'asse delle catene.

Tale ipotesi, che richiede una disposizione di tratti di catena normali alla superficie del liquido, risulta confermata dalla variazione di area molecolare della macromolecola che accompagna la trasformazione nello strato superficiale. Infatti la concordanza tra il valore del calore di transizione

dello strato superficiale con quello di fusione del polimero massivo, si osserva nel caso del polietilene, solo se si ammette la variazione di area che risulta supponendo che alla temperatura di fusione le catene mantengano circa inalterata la loro lunghezza e che l'aumento di volume nella fusione avvenga praticamente solo per variazione delle dimensioni normali alla catena stessa.

Conclusioni.

L'esame delle tensioni superficiali di soluzioni di alti polimeri lineari aventi struttura non polare in solventi pure non polari (quali per es. i polimeri idrocarburici in solventi pure idrocarburici) hanno permesso di giungere a delle importanti conclusioni sulla struttura degli strati superficiali di adsorbimento che si formano sulla superficie del liquido.

A causa della lentezza della diffusione della macromolecola disciolta e della piccola differenza nella natura delle interazioni (forze di VAN DER WAALS) l'equilibrio di adsorbimento viene raggiunto solo dopo lungo tempo. Conseguentemente misure riproducibili e significative della tensione superficiale possono essere effettuate soltanto con metodi « statici » che non provochino la rottura della superficie e quindi dell'equilibrio di adsorbimento che è lento a stabilirsi. Non sono quindi adatti i metodi « dinamici » che modificherebbero l'equilibrio superficiale e che sono usati abitualmente per le soluzioni di sostanze a basso peso molecolare.

Le proprietà dei film superficiali, ed in particolare il valore assunto dalla tensione superficiale, risentono fortemente delle variazioni di conformazione delle macromolecole che costituiscono lo strato di adsorbimento, a temperature corrispondenti a quelle a cui hanno luogo analoghe modificazioni per le stesse sostanze macromolecolari allo stato massivo. Generalmente le curve della tensione superficiale in funzione della temperatura presentano un andamento pressochè parallelo alla curva del solvente puro ma tanto più discosto verso il basso quanto maggiore è la concentrazione delle soluzioni; però in corrispondenza di temperature di transizione del polimero massivo si osservano delle irregolarità rappresentate, per soluzioni relativamente concentrate, dalla formazione di un massimo evidente, sia nel caso delle transizioni del 1° ordine che in quelle di 2° ordine.

Solo nel caso di transizioni del 2° ordine, il massimo si sposta leggermente al variare del gradiente termico usato nell'omogeneo riscaldamento della soluzione. Più precisamente la temperatura relativa al massimo appare più alta all'aumentare della velocità di riscaldamento.

Per tutti i tipi di transizioni di 1° ordine esaminati (sia trasformazioni solido-liquido, che solido-solido) si osserva che, a concentrazioni molto basse, tale massimo viene sostituito da un gradino. La temperatura di inizio del gradino risulta leggermente variata rispetto alla temperatura del massimo sopra indicato e tanto più discosta da quest'ultima quanto minore è la concentrazione, dimostrando — in analogia alla fenomenologia delle transizioni nello stato massivo — l'effetto della pressione superficiale sulla temperatura di equili-

brio in relazione alla variazione di area molecolare connessa alla transizione nello strato di adsorbimento e alla variazione di entalpia della transizione stessa.

La presenza di tale gradino, come dimostrato dalle isoterme di adsorbimento, corrisponde alla presenza di un film monomolecolare. Per concentrazioni superiori a quella necessaria al completamento di tale strato, si ha presenza di un massimo che riteniamo caratterizzi la formazione di uno strato plurimolecolare.

Se le misure di tensione superficiale sono effettuate ciascuna a temperatura costante, dalla variazione della temperatura di inizio del gradino con la concentrazione e quindi con la pressione superficiale, si può determinare (nota la variazione di area molecolare) la variazione di entalpia che accompagna la transizione di 1° ordine applicando l'equazione di CLAUSIUS-CLAPEYRON valida per gli strati bidimensionali.

Viceversa è possibile ricavare la variazione di area molecolare, una volta noto il valore della variazione di entalpia per unità monomerica. Nel caso della transizione di 1° ordine del polietilene (*Marlex 50*) la variazione di area molecolare corrisponde a quella che si può calcolare ammettendo che lo strato di adsorbimento sia costituito da macromolecole — probabilmente ripiegate su se stesse — i cui tratti di catena principale siano disposti in associazione parallela con l'asse della catena normale alla superficie dello strato.

La sensibilità del metodo è notevole e tale da consentire anche il rilevamento di variazioni di struttura così piccole da essere difficilmente rilevabili con metodi precedentemente noti. Ciò è stato confermato dall'esame di soluzioni di frazioni di polimeri a stereoblocchi isotattici di polipropilene, per le quali la temperatura di transizione di 1° ordine si abbassa al diminuire della lunghezza dei tratti isotattici. Per tratti molto corti per i quali si calcolerebbe teoricamente una temperatura

di fusione minore di 100°C nessuna transizione di 1° ordine è rilevabile con i metodi più usati, quali ad es. la misura della cristallinità con i raggi X, tanto che le corrispondenti frazioni erano considerate atattiche. Per esse la misura della tensione superficiale ha segnalato temperature di transizione inferiori a 100°C.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

Istituto di Chimica fisica dell'Università, Cagliari.

G. NATTA, E. FERRONI, G. GABRIELLI

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. PICCARDI, *Brev. Ital.* n. 462.316 (18.XII.1950).
- (2) LECOMTE DU NOÛY: « Equilibres superficiels des solutions colloïdales ». Masson, Parigi, 1929.
- (3) A. SILBERBERG, *J. Phys. Chem.* 66, 1884 (1962).
- (4) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *J. Polymer Sci. (Polymer Letters)* 2, 51 (1964).
- (5) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei a)* 26, 774 (1959); *b)* 28, 371 (1960).
- (6) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (in corso di stampa).
- (7) G. NATTA, *Brev. Ital.* n. 547.315 (9.XII.1955).
- (8) K. ZIEGLER, *Brev. Belga* n. 533.362 (priorità 10.XI.1953).
- (9) G. NATTA, G. MAZZANTI, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).
- (10) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, *Chimica e Industria* 39, 275 (1957).
- (11) G. NATTA, I. PASQUON, A. ZAMBELLI, G. GATTI, *Makromol. Chem.* 70, 191 (1964).
- (12) G. NATTA, G. MORAGLIO, *Rubber & Plastics Age* 44, 42 (1963).
- (13) R. G. MEISENHEIMER, T. F. SCHATZKI, *J. Polymer Sci.* 52, S 113 (1962).
- (14) C. REISS, H. BENOIT, *Comp. Rendus* 253, 268 (1961).
- (15) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, V. BIANCHI, A. M. LIQUORI, F. ANADRIFOGLIO, *Polymer* 4, 445 (1963).
- (16) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 34, 161 (1963).
- (17) J. GLAZER: « Changements de phases ». Press Univ., Paris, 468 (1952).
- (18a) J. B. JACKSON, P. L. FLORY, R. CHIANG, *Trans. Faraday Soc.* 59, 1906 (1963).
- (18b) F. DANUSSO, G. MORAGLIO, S. LECHISSA, L. MOTTA, G. TALAMINI, *Chimica e Industria* 41, 748 (1959).
- (19) E. FERRONI, G. GABRIELLI, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (in corso di stampa).
- (20) L. MANDELKERN: « Crystallization of Polymers ». McGraw-Hill, New York, 1964, p. 313.

Ricevuto il 2 ottobre 1964.

Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri

I metodi statici di misura della tensione superficiale (σ) di soluzioni di polimeri idrocarburici, in funzione della temperatura, consentono di mettere in evidenza le variazioni di stato e di conformazione delle macromolecole che si trovano nello strato di adsorbimento.

Le curve $\sigma-t$ delle soluzioni di polimeri presentano andamento circa parallelo a quello del solvente puro e valori inferiori: ciò dimostra che le macromolecole hanno nello strato superficiale una concentrazione maggiore che nella soluzione.

In corrispondenza alle temperature di transizione di primo ordine del polimero massivo, si osservano massimi relativi di σ se le soluzioni sono abbastanza concentrate; o gradini se le soluzioni sono molto diluite. Si passa da un gradino a un massimo quando si passa da un film superficiale monomolecolare a uno strato plurimolecolare.

In soluzione diluita la temperatura di inizio del gradino è funzione della concentrazione; applicando alle σ (dedotte con le precedenti osservazioni) l'equazione di CLAPEYRON valida per gli strati bidimensionali si ricava il ΔH della transizione se è nota la variazione di area molecolare ΔA ; noto ΔH si può ricavare invece ΔA e arrivare a interessanti conclusioni sulla conformazione delle macromolecole nello strato superficiale.

Anche le temperature di transizione del secondo ordine vengono rivelate da massimi di σ .

G. Natta, E. Ferroni, G. Gabrielli

Les propriétés et les phénomènes de transition des films à adsorption superficielle dans les solutions de hauts polymères

L'emploi des méthodes statiques pour la mesure de la tension superficielle (σ) des solutions de polymères hydrocarbures, en fonction de la température, permet de mettre en évidence les variations de conformation des macromolécules qui se trouvent dans la couche d'adsorption.

Les courbes $\sigma-t$ des solutions des polymères montrent une allure presque égale à celle du solvant pur et des valeurs inférieures: cela signifie que les macromolécules ont dans la couche superficielle une concentration plus élevée que dans la solution.

En correspondance de températures de transition de premier ordre, du polymère massif, on observe des maximums relatifs de σ si les solutions sont assez concentrées; ou bien des paliers si les solutions sont diluées. On passe d'un palier à un maximum lorsqu'on passe d'un film superficiel monomoléculaire à une couche plurimoléculaire. En solution diluée, on remarque que la température de commencement du palier est fonction de la concentration; en appliquant aux σ déduites des précédentes observations l'équation de CLAPEYRON, qui est valide pour les couches bidimensionnelles, on obtient le ΔH de la transition, si la variation de zone moléculaire ΔA est connue; une fois le ΔH connu, on peut obtenir, par contre, le ΔA et arriver ainsi à d'intéressantes conclusions sur la conformation des macromolécules dans la couche superficielle.

Aussi les températures de transition du deuxième ordre peuvent être révélées par les maximums de σ .

G. Natta, E. Ferroni, G. Gabrielli

Properties and Transition Phenomena of the Surface Adsorption Films in High Polymer Solutions

Static methods for measuring the surface tension (σ) of hydrocarbon polymer solutions as a function of temperature allow to point out the variations of conformation of the macromolecules situated in the adsorption layer.

The $\sigma-t$ curves of polymer solutions have a nearly parallel behaviour to that of the pure solvent, and lower values; this demonstrates a higher concentration in the surface layer than in solution.

In correspondence of temperatures of first order transition of the bulk polymer, relative maxima of σ are observed, if the solutions are fairly concentrated, or steps if the solutions are diluted. A step becomes a maximum when passing from a monomolecular surface film to a multimolecular layer.

By operating with diluted solutions, it can be observed that the starting temperature of the step is a function of concentration; by applying the CLAPEYRON equation, which is valid for bidimensional layers, to the surface pressures deduced by the previous remarks, ΔH of the transition is drawn if the variation of the molecular area ΔA is known; being known ΔH , it is instead possible to draw ΔA and to attain interesting conclusions on the configuration of macromolecules in the surface layer.

Also temperatures of the second order transition are revealed by maxima of σ .

G. Natta, E. Ferroni, G. Gabrielli

Eigenschaften und Uebergangerscheinungen der Filme der Oberflächenadsorption in den Lösungen der Hochpolymere

Die statischen Messungsmethoden der Oberflächenspannung (σ) der Kohlenwasserstoff-Polymerlösungen, abhängig von der Temperatur, ermöglichen, die Veränderungen in der Formung der Makromoleküle hervorzuheben, die sich in der Adsorptionsschicht befinden.

Die Kurven $\sigma-t$ der Polymerlösungen zeigen einen Verlauf, der beinahe parallel zu dem des reinen Lösungsmittels ist, und niedrigere Werte; das beweist, dass die Makromoleküle in der Oberflächenschicht eine stärkere Konzentration als in der Lösung aufweisen.

Entsprechend den Uebergangstemperaturen erster Ordnung des massiven Polymers werden relative Maxime von σ beobachtet, wenn die Lösungen genügend konzentriert sind, oder Stufen, wenn die Lösungen verdünnt sind. Man geht von einer Stufe zu einem Maximum über, wenn man von einem monomolekularen Oberflächenfilm zu einer plurimolekularen Schicht übergeht.

In verdünnter Lösung ist die Anfangstemperatur der Stufe Funktion der Konzentration G , wenn man an den σ , die von den vorausgegangenen Beobachtungen abgeleitet worden sind, die Gleichung von CLAPEYRON anwendet, die für die zweidimensionalen Schichten gilt; man gewinnt das ΔH des Ueberganges, wenn die Veränderung des Molekulargebietes ΔA bekannt ist; mit bekanntem ΔH kann stattdessen ΔA gewonnen werden. Damit kommt man zu interessanten Schlussfolgerungen über die Konfiguration der Makromoleküle in der Oberflächenschicht. Auch die Uebergangstemperaturen zweiter Ordnung werden durch die σ Maximen bekannt.

G. Natta, E. Ferroni, G. Gabrielli

BIBLIOGRAFIA

- Accademia Nazionale dei Lincei (2003), *Convegno nel centenario della nascita di Giulio Natta*, Roma.
- Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto C., Baglioni P. (2001), *Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and application to restoration of frescoes*, «Langmuir», XVII, pp. 4251-4255.
- Baglioni P., Dei L., Piqué F., Sarti G., Ferroni E. (1997), *New Autogenous Lime-Based Grouts used in the Conservation of Lime-Based Wall Paintings*, «Studies in Conservation», XLII, pp. 43-54.
- Carrà S. (1982), *Natta: present significance of his scientific contribution*, Editrice di Chimica, Milano.
- Carretti E., Dei L., Miliani C., Baglioni P. (2001), *Oil-in-water microemulsions to solubilize acrylic copolymers: application in cultural heritage conservation*, «Progress in Colloid & Polymer Science», CXVIII, pp. 63-67.
- Carta M., Ferroni E., Fresu A., Ghiani M. (1964), *Associati molecolari fra xantati e ammine alifatiche e studio del loro adsorbimento su calamina mediante effetto antagonista*, Rendiconti Simposio della Società italiana per il progresso delle scienze. 29 Settembre-4 Ottobre.
- Colli L., Costa M., Lo Nostro P. (2013), *La Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus di Firenze*, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali «Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL», serie V, vol. XXXVII, pp. 337-349.
- Colli L., Lo Nostro P. (2014), *Ricordi sul Prof. Ferroni*, Intervista a cura di L. Colli e P. Lo Nostro (audio e trascrizione), inedito.
- Dei L., Ahle A., Baglioni P., Dini D., Ferroni E. (1998), *Green degradation products of azurite in wall paintings, identification and conservation treatment*, «Studies in Conservation», XLIII, pp. 80-88.
- Dei L., Baglioni P., Sarti G., Ferroni E. (1996), *Aging effects on Ammonium-Carbonate-Acetone solutions and cleaning of works of art*, «Studies in Conservation», XLI, pp. 9-18.
- Dei L., Mauro M., Bitossi G. (1998), *Characterisation of Salt Efflorescences in Cultural Heritage Conservation by Thermal Analysis*, «Thermochimica Acta», CCCXVII, pp. 133-140.
- Ferroni E. (1959a), *Soluzioni solide benzolo-Tiofene e attività capillare delle loro soluzioni esaniche in funzione della temperatura. Presentata dal socio Giulio Natta*, Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, 26, Roma, pp. 231-234.

Laura Colli, University of Florence, Italy, lauracolli2015@gmail.com

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

Laura Colli, *Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato. Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni dal 1954 al 1968*, © 2020 Author(s), content CC BY 4.0 International, metadata CC0 1.0 Universal, published by Firenze University Press (www.fupress.com), ISSN 2704-6001 (online), ISBN 978-88-5518-101-3 (PDF), DOI 10.36253/978-88-5518-101-3

- Ferroni E. (1959b), *Un nuovo metodo per la determinazione della temperature di transizione del 2° ordine di alti polimeri. Presentata dal socio Giulio Natta*, Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, 26, pp. 774-776.
- Ferroni E. (1960), *Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni. Presentata dal socio Giulio Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, 28, Roma, pp. 371-374.
- Ferroni E. (1963), *Transizione di fase nei film di adsorbimento di esacloroetano. Presentata dal socio Giulio Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, 34, p. 161.
- Ferroni E. (1970-1972), *Contributi e prospettive della ricerca chimico fisica nel restauro degli affreschi*, Atti e memorie dell'Accademia Petrarca di Lettere, Arti e Scienze di Arezzo, vol. XL, pp. 169-179.
- Ferroni E. (1974), *Commemorazione di Giorgio Piccardi*, Atti del VIII Congresso dell'Associazione italiana di chimica fisica, Salice Terme, Pavia, 3-6 ottobre 1973, Palermo.
- Ferroni E. (1975), *L'influenza dell'ambiente sulla conservazione dei Beni Culturali*, «Medicina Termale e Climatologia», 25, pp. 39-41.
- Ferroni E. (1984), *Conservazione e restauro delle opere d'arte*, «Cronache di chimica», 6.
- Ferroni E. (1986-1987), *Relazione per Patrimonio Culturale: conservazione e restauro*, Accademie delle Scienze di Ferrara, Atti, suppl. 64, anno 164, pp. 221-229.
- Ferroni E., Cocchi M. (1958a), *Kinetics of the Trigonal-to-cubic transition in Crystals of Caesium Nitrate on Muscovite*, «Nature», XVIII (1), p. 903.
- Ferroni E., Cocchi M. (1958b), *Relazioni di simmetria alla interfaccia nella Epitassia. Presentata dal socio V. Caglioti*, Memorie Accad. Naz. Lincei. 8, 5, II, 4, p. 115.
- Ferroni E., Dini D. (1981), *Chemical-structural conservation of sulphatized marbles*, «The conservation of stone», II, p. 559.
- Ferroni E., Ficalbi A. (1960), *Film monomolecolari di tributilfosfato su soluzioni di nitrati. Presentata da socio V. Caglioti*, Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei. 8, XXVIII (2), p. 207.
- Ferroni E., Gabrielli G. 1956, *Del 'Polimorfismo molecolare'. Punto di trasformazione e di fusione dello Solfo in nitrobenzolo – Presentata dal socio L. Rolla*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXI (1-2), p. 96.
- Ferroni E., Gabrielli G. (1961), *Transizione di fase nei films di adsorbimento di poliisoprene trans. Presentata dal socio G. Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXI (1-2), p. 47.
- Ferroni E., Gabrielli G. (1964a), *Transizione di fase nei film di adsorbimento di paraffina. Presentata dal socio G. Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXVI (3), p. 374.
- Ferroni E., Gabrielli G. (1964b), *Transizione di fase nei film di adsorbimento di polietilene lineare. Presentata dal socio G. Natta*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXXVI (6), p. 844.
- Ferroni E., Gabrielli G., Micheli C. (1956), *Del 'Polimorfismo molecolare'. Soluzioni in naftalina in toluolo. Presentata dal socio L. Rolla*, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei (8), XXI (1-2), p. 99.
- Ferroni E., Rovida G. (1964), *Studio per diffrazione X radente di stati plurimolecolari di xantati*, Istituto di Chimica, Cagliari.

- Fontani M., Costa M., Manzelli P. (1997), *Un elemento mancato: il Florenzio*, «Il Chimico Italiano», 1, p. 32.
- Frediani, P. (2003). Natta: cinetica della idroformilazione di olefine. *La Chimica e l'industria*.
- Giorgi R., Bozzi C., Dei L., Gabbiani C., Ninham B.W., Baglioni P. (2005), *Nanoparticles of Mg(OH)2: Synthesis and Application to Paper Conservation.1*, «Langmuir», II, pp. 8495-8501.
- Giorgi R., Dei L., Ceccato M., Schettino C.V., Baglioni P. (2002), *Nanotechnologies for conservation of Cultural Heritage: paper and canvas deacidification*, «Langmuir», XVIII, pp. 8198-8203.
- Gobbo R. (2008), *Un Nobel al Politecnico: Giulio Natta*, «Annali di storia delle università italiane», 12, pp. 313-326.
- Hargittai I., Hargittai M., Comotti A. (2003), *Giulio Natta*, «Chemical & Engineering News», LXXXI (6), pp. 26-29.
- Manzelli P., Masini G., Costa M. (1994), *I segreti dell'acqua: l'opera scientifica di Giorgio Piccardi*, Di Renzo, Roma.
- Natta G. (1955a), *Polimeri isotattici*, «La Chimica e l'Industria», XXXVII, p. 888.
- Natta G. (1955b), *Polymères Isotactiques*, «Die Mackromolekulare Chemie», III (16), p. 213.
- Natta G. (1955c), *Una nuova classe di polimeridi alfa-olefine aventi eccezionale regolarità di struttura*, «Memorie, Accademia Nazionale dei Lincei», IV (2), p. 5.
- Natta G. (1956), *Polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine*, «La Chimica e l'Industria», XXXVIII (2), p. 124.
- Natta G. (1966), *Polimerizzazioni stereospecifiche e macromolecole stereoregolari*, «Cultura e Scuola», 17, pp. 222-225.
- Natta G. (1968), *Giulio Natta*, in *Annuario dell'Accademia dei XL*, Roma.
- Natta G., Corradini P. (1955), *Sulla struttura cristallina di un nuovo tipo di polipropilene*, Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, IV sez. II, 6.
- Natta G., Crespi G., Puppi G. (1966), *Alle soglie della Scienza*, ERI, Torino.
- Natta G., Farina M. (1968), *Stereochimica. Molecole in 3d*, Mondadori, Milano.
- Natta G., Farina M. (1968), *L'origine dell'attività ottica*, in *Annuario della EST – Enciclopedia della Scienza e della Tecnica*, LXIX (21), Mondadori, Milano, pp. 293-301.
- Natta G., Ferroni E., Gabrielli G. (1965), *Proprietà e fenomeni di transizione dei film di adsorbimento superficiale nelle soluzioni di alti polimeri*, «La Chimica e l'Industria», XLVII (1), pp. 1-9.
- Pasquon I. (1995), *I polimeri stereoregolari / Giulio Natta*, Ed. Teknos, Roma.
- Pasquon I. (2003), *Giulio Natta scienziato*, Basell poliolefine.
- Piccardi G. (1962), *The Chemical Basis of Medical Climatology*, Springfield, Irvine (CA).
- Piccardi G., Ferroni E. (1950), *Sulla tensione superficiale del liquor e sul fenomeno antagonista*, «Lo Sperimentale», 1, p. 3.
- Piccardi G., Ferroni E. (1951), *Sulla tensione superficiale dei liquidi in movimento*, «Annali di Chimica», XLI (1).
- Piccardi G., Ferroni E. (1952a), *A proposito dell'azione dell'acqua sul rame*, «Annali di Chimica», XLII (607).
- Piccardi G., Ferroni E. (1952b), *Misura della tensione superficiale cinematica. Effetto della evaporazione del solvente*, «Annali di Chimica», XLII (135).

- Piccardi G., Ferroni E. (1952c), *Misura della tensione superficiale cinematica. Regolazione della velocità di deflusso*, «Annali di Chimica», XLII (328).
- Piccardi G., Ferroni E. (1952d), *Sull'adsorbimento del vapor d'acqua su di una soluzione concentrata di cloruro di Calcio in relazione alla tensione superficiale*, «Annali di Chimica», XLII (105).
- Piccardi G., Ferroni E. (1956), *Tensione superficiale dei liquidi in movimento, minimi di tensione superficiale delle soluzioni ioniche*, «Annali di Chimica», XLVI (457).
- Piqué F., Dei L., Ferroni E. (1992), *Physicochemical Aspects of the Deliquescence of Calcium Nitrate and its Implications in Wall Painting Conservation*, «Studies in Conservation», XXXVII, pp. 217-227.
- Politecnico di Milano (2003), *“Giulio Natta” del Politecnico di Milano. Giulio Natta, l'uomo e lo scienziato: documenti e immagini*, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica, AIDIC servizi, Milano.
- Redondi P. (2013), *La gomma artificiale. Giulio Natta e i laboratori Pirelli*. Guerini e Associati, Milano.
- Ridi R. (2009), *Il mondo dei documenti*, Laterza, Roma-Bari.
- Trifirò F. (a cura di) (2013), *Il cinquantenario di un premio Nobel e il polipropilene*, «La Chimica e l'Industria», a. 95, 1 (gennaio-febbraio).

DOCUMENTI DI ARCHIVIO

- Archivio Ferroni*, “Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus”, conservato presso il Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” dell'Università degli Studi di Firenze.
- Fondo Jolles*, conservato presso il Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” dell'Università degli Studi di Firenze.

SITOGRAFIA¹

- Accademia Nazionale dei Lincei, <<http://www.lincci.it/>>.
- Archivio Giulio Natta, <<http://www.giulionatta.it/ITA/archivio.html>>.
- Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI), <<http://www.csgi.unifi.it/>>.
- Dei L. (2012), *Enzo Ferroni*, <<http://www.fondazioneferroni.it/biografiaFerroni.pdf>>.
- Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus, <<http://www.fondazioneferroni.it/>>.
- Giusti tra le Nazioni (s.d.), <<http://www.yadvashem.org/righteous/stories/neff.html>>.
- Meurig T., Dei L. (2007), *Professor Enzo Ferroni. Leading art conservation scientist*, May 26, tratto da <<http://www.fondazioneferroni.it/Independent.pdf>> (03/2020).
- Talamanca A.F. (2014). *Il reclutamento dei docenti universitari italiani negli ultimi cinquanta anni. Parte I: gli anni '60*, Roars, 20 gennaio, <<https://www.roars.it/>: <https://www.roars.it/online/il-reclutamento-dei-docenti-universitari-italiani-negli-ultimi-cinquanta-anni-parte-i-gli-anni-60/>> (03/2020).

¹ Ultima data di accesso: marzo 2020.

- The International Raoul Wallenberg Foundation <https://www.raoulwallenberg.net/general/dorothea-neff-austria/>
- The Nobel Prize, *Giulio Natta*, <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1963/natta/facts/>>.
- Treccani online (s.d.), *De Fazi Remo* (voce), <http://www.treccani.it/enciclopedia/remo-de-fazi_%28Dizionario-Biografico%29/>.
- Treccani online (s.d.), *Guareschi Celso* (voce), <http://www.treccani.it/enciclopedia/celso-guareschi_%28Dizionario-Biografico%29/>.

INDICI

INDICE DEI NOMI

Beati R. 15, 32-34, 36, 60, 67
Bonino G. B. 17, 26, 30, 56
Caglioti V. 16-17, 19, 26, 29-30, 33, 35, 49-50, 53-54, 57, 62, 68, 142
Cocco G. 28, 29, 50, 52-55
Danusso F. 15, 17, 124, 137
De Fazi R. 26, 29, 145
Dini D. 33, 141-142
Farina M. 15, 143
Ficalbi A. 21, 142
Fontani Lamma R. 15
Gabrielli G. 15, 21-25, 47, 142-143
Guareschi C. 16-17, 26, 28-29, 54, 145
Natta G. 7, 11-13, 15, 19-22, 25-26, 30-33, 35-37, 40, 42-45, 47-49, 57-59, 61-62, 64, 66, 68-69, 93, 98, 107, 117, 127, 141-145
Neff D. 28-29
Pasquon I. 11, 24, 43, 143
Pesce B. 17, 30
Piccardi G. 14, 16-17, 19-21, 23, 26, 28-29, 49-51, 54-56, 142-144
Prigogine I. 7, 14
Rolla L. 16, 23, 39-40, 142
Rovida G. 31, 142
Staudinger H. 31-32
Tiezzi E. 21, 31
Trillat J. J. 14-15, 24, 44
Ziegler K. 12, 31-32

NOMI DI ENTI E ISTITUZIONI

Accademia dei Lincei 9, 12, 15, 22-26, 37, 40, 62, 141-144
CNR 19, 26, 30-31, 33-35, 37, 40, 56, 64, 68
Fondazione Prof. Enzo Ferroni Onlus 7, 9, 11, 13-14, 20, 27-28, 35-36, 39, 41, 46, 51-52, 55, 60, 63, 65, 67, 141, 144
Politecnico di Milano 12, 16, 24, 31, 40, 68, 143-144

CONCETTI

alluvione di Firenze 14-16, 19, 26, 33, 64
archivi scientifici 11
benzolo-tiofene 22, 75-78, 141
catalizzatori 12, 31-32
chimica fisica 7, 14, 20, 26, 28-31, 33, 37, 40, 54, 57-58, 62, 142
concorso 26, 30, 58, 66
cristallinità 25, 48, 143
diffrazione raggi X 142
entalpia 116, 126, 139
esacloroetano 22, 101, 142
etilene 31, 43
film di adsorbimento 21-24, 44, 93, 98, 101, 111, 121, 130, 131, 133, 137, 142-143
guttaperca 94, 96, 98
interfase 14, 104-106, 111, 113, 123, 144

Laura Colli, University of Florence, Italy, lauracolli2015@gmail.com

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup_best_practice)

Laura Colli, *Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato. Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni dal 1954 al 1968*, © 2020 Author(s), content CC BY 4.0 International, metadata CC0 1.0 Universal, published by Firenze University Press (www.fupress.com), ISSN 2704-6001 (online), ISBN 978-88-5518-101-3 (PDF), DOI 10.36253/978-88-5518-101-3

- macromolecole 12, 21-23, 25-27, 31-32, 34-35, 37, 40, 48, 64, 68, 131, 135, 137, 139, 143
 Marlex 16, 24, 44, 121, 123, 125
 metodo dell'anello 76, 81, 89, 103, 131
 microemulsioni 33
 molecole stereoregolari 32
 α -olefine 32
 paraffina 22-23, 116, 121, 126, 142
 polibutadiene 16, 136
 polietilene 16, 22-23, 25, 32, 48, 87, 142
 polietilene lineare 16, 22-23, 25, 48, 87, 142
 poliisoprene 22, 142
 polimeri alternati cis-butene – etene 16
 polimeri fluorurati 16
 polimeri idrocarburici 22
 polimerizzazione stereospecifica 12, 143
 polimorfismo 21, 142
 polipropilene isotattico 12, 31
 polipropilene sindiotattico 16, 24, 45
 polistirolo 25, 42, 47, 82
 premio Nobel 7, 11-12, 14-16, 19, 25-26, 31-32, 59, 143-145
 proprietà superficiali 22
 raggi X 135, 139
 strutturistica X 31
 temperatura di transizione 22, 82, 88, 93, 101, 106, 142
 tensiometro bifilare 22, 76, 81, 89, 103, 131
 tensione superficiale 21, 23-24, 27, 37, 40, 42-45, 75, 76, 81, 87, 89, 90, 93-96, 101, 104, 111, 114-117, 121-123, 131, 137, 139, 143-144
 toluolo 93-96
 transizioni di fase 21-22
 tributilfosfato 21, 33, 142
- LUOGHI**
 Austria 28-29, 51
 Belleuve 44
 Cagliari 16-18, 20-21, 24-26, 28-31, 36, 40, 44, 47, 49-50, 53-54, 56-59, 61, 66, 68-69, 142
 Firenze 7-9, 11, 13-14, 16-21, 23-27, 29, 31-35, 38, 49-50, 53-54, 58, 61-64, 66, 68, 141, 143-144
 Milano 12, 22, 24, 27, 32, 34-35, 37-38, 40, 43, 45, 48-49, 59, 61, 66, 141, 143-144
 Perugia 18-19, 26, 29-30, 50, 53-54, 57-59
 Sardegna 28, 30-32, 59, 61, 69
 Stoccolma 32, 59
 Vienna 28-29

FONTI STORICHE E LETTERARIE
EDIZIONI CARTACEE E DIGITALI
Published books

1. Agnese Landini (a cura di), *Giuseppe Dessì. Storia e catalogo di un archivio*
2. Chiara Andrei (a cura di), *Le corrispondenze familiari nell'archivio Dessì*
3. Donatella Lippi (a cura di), *Medicina, chirurgia e politica nell'Ottocento toscano: l'archivio di Ferdinando Zannetti*
4. Francesca Capetta, Sara Piccolo (a cura di), *Archivio storico dell'Università degli Studi di Firenze (1860-1960). Guida inventario*
5. Cristina De Benedictis, Maria Grazia Marzi (a cura di), *L'Epistolario di Anton Francesco Gori. Saggi critici, antologia delle lettere e indice dei mittenti*
6. Nives Trentini, *Lettere dalla Spagna. Sugli epistolari a Oreste Macri*
7. Douglas J. Osler (a cura di), *Catalogue of books printed before 1601 in the legal historical section of the Biblioteca di Scienze Sociali dell'Università degli Studi di Firenze*
8. Michele Monserrati, *Le «cognizioni inutili». Saggio su «Lo Spettatore fiorentino» di Giacomo Leopardi*
9. Claudia Lazzeri (a cura di), *Un carteggio di fine secolo. Renato Fucini-Emilia Peruzzi (1871-1899)*
10. Francesca Bartolini (a cura di), *Lettere a Ruggero Jacobbi. Regesto di un fondo inedito con un'appendice di lettere*
11. Teresa Spigoli, Michela Baldini, GRAP (a cura di), *«L'Approdo». Indici, copioni, lettere, con CD-Rom*
12. Anna Dolfi, *Percorsi di macritica, con CD-Rom*
13. Ruggero Jacobbi, *Prose e racconti. Inediti e rari, a cura di Silvia Fantacci*
14. Eleonora Pancani (a cura di), *Ruggero Jacobbi alla radio. Quattro trasmissioni, tre conferenze e un inventario audiofonico*
15. Costanza Melani, *Effetto Poe. Influssi dello scrittore americano sulla letteratura italiana*
16. Luigi Respighi, *Per la priorità di Antonio Meucci nell'invenzione del telefono*
17. Tommaso Lisa, *Le Poetiche dell'oggetto da Luciano Anceschi ai Novissimi. Linee evolutive di un'istituzione della poesia del Novecento. Con un'appendice di testimonianze inedite e testi rari*
18. Enrica Colavero (a cura di), *Fiorentini abusivi. Il carteggio Ercole Ugo D'Andrea-Francesco Tentori (1972-1995)*
19. Donatella Lippi (a cura di), *Medicina, chirurgia e sanità in Toscana tra '700 e '800. Gli archivi inediti di Pietro Betti, Carlo Burci e Vincenzio Chiarugi*
20. Beatrice Biagioli (a cura di), *L'archivio di Odoardo Beccari. Indagini naturalistiche tra fine '800 e inizio '900*
21. Patrizia Bravetti, Orfea Granzotto (a cura di), *False date. Repertorio delle licenze di stampa veneziane con falso luogo di edizione (1740-1797), con un'introduzione di Mario Infelise*
22. Luciano Curreri, *La consegna dei testimoni tra letteratura e critica. A partire da Nerval, Valéry, Foscolo, d'Annunzio*
23. Ruggero Jacobbi, *Faulkner ed Hemingway. Due nobel americani, a cura di Nicola Turi*
24. Sandro Piazzesi, *Girolamo Borsieri. Un colto poligrafo del Seicento, con un inedito Il Salterio Affetti Spirituali*
25. Francesca Nencioni (a cura di), *A Giuseppe Dessì. Lettere di amici e lettori. Con un'appendice di lettere inedite*
26. Giuseppe Dessì, *Diari 1949-1951, a cura di Franca Linari*
27. Matteo Fiorani, *Bibliografia di storia della psichiatria italiana 1991-2010*
28. Elisabetta Ricciardi, *Vita sotto le armi, vita clandestina. Cronaca e silenzio nei diari di un ufficiale (1940-1943)*
29. Giuseppe Dessì, *Diari 1952-1962, trascrizione di Franca Linari. Introduzione e note di Francesca Nencioni*
30. Azzurra Tafuro, *Madre e patriota. Adelaide Bono Cairoli*
31. Giuseppe Dessì, *Diari 1963-1977, trascrizione di Franca Linari. Introduzione e note di Francesca Nencioni*

32. Graziano Ruffini, *La chasse aux livres. Bibliografia e collezionismo nel viaggio in Italia di Étienne-Charles de Loménie de Brienne e François-Xavier Laire (1789-1790)*
33. Cristina Badon (a cura di), «*Ti lascio con la penna, non col cuore*». *Lettere di Eleonora Rinuccini al marito Neri dei principi Corsini. 1835-1858*
34. Francesca Nencioni (a cura di), *A Giuseppe Dessì. Lettere editoriali e altra corrispondenza. Con un'appendice di lettere inedite a cura di Monica Graceffa*
35. Giuseppe Dessì–Raffaello Delogu, *Lettere 1936-1963*, a cura di Monica Graceffa
36. Giovanni Nicolò Cavana, *Lettere ad Angelico Aprosio (1665-1675)*, a cura di Luca Tosin
37. Douglas J. Osler (a cura di), *Catalogue of books printed before 1801 in the legal historical section of the Biblioteca di Scienze Sociali dell'Università degli Studi di Firenze: I. From the beginning of printing to 1600*
38. Serena Manfrida (a cura di), *Helle Busacca. Diario epistolare a Corrado Pavolini*
39. Caterina Del Vivo (a cura di), *In esilio e sulla scena. Lettere di Lauretta Cipriani Parra, Giuseppe Montanelli e Adelaide Ristori*
40. Douglas J. Osler (a cura di), *Catalogue of books printed before 1801 in the legal historical section of the Biblioteca di Scienze Sociali dell'Università degli Studi di Firenze: II. 1601-1700*
41. Graziano Ruffini, *Cristoforo Zabata. Libraio, editore e scrittore del Cinquecento*
42. Cristina di Lorena, *Lettere alla figlia Caterina De' Medici Gonzaga duchessa di Mantova (1617-1629)*, a cura di Beatrice Biagioli e Elisabetta Stumpo. Postfazione di Maria Pia Paoli
43. Jane Oulman Bensaude, *Memorie*, a cura di Luisa Levi D'Ancona
44. Elisabetta De Troja, *Anna Franchi: l'indocile scrittura. Passione civile e intuizioni critiche*
45. Guglielmo Bartoletti, *La Libreria privata del Marchese Suddecano Gabriello Riccardi. Il fondo manoscritti*
46. Elisabetta Insabato, Rosalia Manno, Ernestina Pellegrini, Anna Scattigno (a cura di), *Tra archivi e storia. Scritti dedicati ad Alessandra Contini Bonacossi*
47. Anna Franchi, *L'ultimo canto del cigno. Il delitto Notarbartolo a Firenze*, a cura di Elisabetta De Troja
48. Laura Colli, *Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato. Carteggio tra Giulio Natta e Enzo Ferroni dal 1958 al 1968*

Lettere scientifiche e non solo tra un premio Nobel e un giovane scienziato

Il volume presenta la corrispondenza, tra la fine degli anni cinquanta e il termine del decennio successivo, tra il premio Nobel Giulio Natta e un giovane Enzo Ferroni, uno dei fondatori della “chimica applicata al restauro”. Il lavoro ha consentito di recuperare a quasi sessant’anni di distanza il ricordo di Ferroni ricercatore d’avanguardia anche nel campo delle macromolecole e la possibilità offertagli da Natta di un prestigioso posto di lavoro presso il suo istituto a Milano. Sono le sorprese degli archivi, anche scientifici: prolifici di dati tecnici ma anche di tracce di umanità. Il testo include anche la pubblicazione comune dei due studiosi e sette articoli di Ferroni presentati da Natta all’Accademia dei Lincei.

Laura Colli laureata in logica-filosofia della scienza e in tecnologia per la conservazione dei beni culturali, dal 2008 al 2020 ha lavorato per il Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff” dell’Università di Firenze, curando la catalogazione e la musealizzazione dei reperti conservati e il loro studio storico-scientifico. Dal 2013 ha collaborato anche con la “Fondazione Prof. Enzo Ferroni-Onlus”.

ISSN 2704-5994 (print)
ISSN 2704-6001 (online)
ISBN 978-88-5518-100-6 (print)
ISBN 978-88-5518-101-3 (PDF)
ISBN 978-88-5518-103-7 (XML)
DOI 10.36253/978-88-5518-101-3