

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI  
IN NAPOLI

RENDICONTO  
DELL'ACCADEMIA  
DELLE  
SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXXVIII. — (Anno CX)

*gennaio - dicembre 1971*



NAPOLI  
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE  
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322.568  
1971



SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI  
IN NAPOLI

---

RENDICONTO  
DELL'ACCADEMIA  
DELLE  
SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

---

SERIE IV — VOL. XXXVIII. — (Anno CX)

*gennaio - dicembre 1971*



NAPOLI  
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE  
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322.568  
1971



## On behaviour of smooth norms near to zero \*)

*Nota del dott. Ferenc Szigeti (University of Budapest)*

*presentata dal socio ordinario Alfredo Franchetta*

(Adunanza del 6 giugno 1970)

SUMMARY. — It has been shown by S. LANG [1] that it is possible to find a partition of unity of class  $C^p$  on a differentiable paracompact manifold of class  $C^p$  with coordinates in a Hilbert space. In this paper we prove, by a counterexample, that LANG procedure cannot be extended to a differentiable paracompact manifold of class  $C^p$  with coordinates in a Banach space.

RIASSUNTO. — È noto, come ha mostrato S. LANG in [1], che è possibile costruire una partizione dell'unità di classe  $C^p$  su una varietà  $C^p$ -differenziabile paracompatta, a coordinate in uno spazio di Hilbert. Nella presente Nota si prova mediante un controesempio, come non sia possibile estendere il procedimento seguito da S. LANG al caso di una varietà  $C^p$ -differenziabile paracompatta a coordinate in uno spazio di Banach.

1. - INTRODUCTION. In this paper we deal the following question. If the Banach space  $E$  has a norm  $\omega(\cdot)$  which is  $p$ -times continuously differentiable in the sense of S. LANG (see [1] p. 6.) on  $E \setminus \{0\}$  and this norm is equivalent to the norm of  $E$  (more briefly the norm  $\omega(\cdot)$  is an admissible  $C^p$ -norm of  $E$ ), then does there exist an integer  $n$ , and a  $C^p$ -function  $f:(-\delta, +\infty) \rightarrow \mathbb{R}$ , for which the function  $f$  has a root 0 with the multiplicity  $n$ , such that the function  $f \circ \omega : E \rightarrow \mathbb{R}$  is  $C^p$ -morphism? The answer is obviously affirmative in the case of finite dimensional Banach spaces, and Hilbert spaces. In the first case this follow from the compactness of the finite dimensional unit ball, in the second case the function  $\|x\|^2 = \langle x, x \rangle : E \rightarrow \mathbb{R}$  already satisfies our wishing.

An affirmative answer to this question in the general case would be interesting, because so we could construct a  $C^p$ -partition of unity in a very simple way on paracompact  $C^p$ -norm. But we shall construct a counterexample (see Theorem), which shows that such a method cannot be used. So we must seek another way to construct  $C^p$ -partition of unity. We deal with this problem in the the next work [2]. The aim of this Note is to give the mentioned counter-example. More precisely in the point 2 we shall

---

\*) Per ragioni contingenti la nota è pubblicata nel presente volume del Rendiconto.

prove three lemmas. In the point 3, using of those lemmas, we prove the following

**THEOREM.** - Let  $H$  be a Hilbert space. For each positive real number  $\varepsilon$ , there exists an admissible  $C^\infty$ -norm  $\omega(\cdot)$ , such that:

$$a) 1 + \varepsilon \geq \frac{\|x\|}{\omega(x)} \geq 1 \text{ for each } x (\neq 0) \in H,$$

b) if the function  $f \circ \omega : H \rightarrow \mathbb{R}$  is a  $C^2$ -morphism, where

$$f : (-\delta, +\infty) \rightarrow \mathbb{R}$$

is a  $C^2$ -morphism, then there exists a positive real number  $\tau$ , for which  $f(t) = f(0)$  in the interval  $[0, \tau]$ .

From this theorem already is clear, that the construction of partition of unity of  $C^p$ -class is impossible by [1] on paracompact Banach manifolds of  $C^p$ -class, where  $p \geq 2$ , because the functions  $\omega^n, e^{-\frac{1}{\omega^2}} : H \rightarrow \mathbb{R} \quad n = 2, 3, \dots$ , are not  $C^2$ -morphism.

2. - Let  $K, B(K)$  be respectively a convex bounded neighbourhood of the element  $O \in H$ , and the bound of  $K$ . Now we define the following function:

$$(1) \quad \omega(x) = \begin{cases} \frac{1}{\lambda} & \text{if } x \neq 0 \quad \lambda x \in B(K), \text{ where } \lambda > 0 \\ 0 & \text{if } x = 0. \end{cases}$$

The justification immediately follows from the properties of  $K$ , even we have

$$(2) \quad \begin{cases} \omega(\lambda x) = \lambda \omega(x) \text{ for each number } \lambda \geq 0, \\ \omega(x + y) \leq \omega(x) + \omega(y) \end{cases}$$

Now we prove the following lemma for  $\omega(\cdot)$ .

**LEMMA 1.** - The function  $\omega(\cdot)$  is an admissible  $C^p$ -norm ( $p \geq 1$ ) of  $H$  if and only if the following conditions are satisfied:

a)  $K$  is symmetrical (if  $x \in K$ , then also  $-x \in K$ ).

b)  $B(K)$  is  $C^p$ -submanifold of  $H$ .

*Proof:* The necessity of these conditions is obvious. We prove now the sufficiency. From the condition a) of Lemma 1. we have

$$\omega(\lambda x) = |\lambda| \cdot \omega(\pm x) = |\lambda| \omega(x)$$

so  $\omega(\cdot)$ , by (2), is a norm of  $H$ . On the other hand  $K$  is a bounded neighbourhood of  $0 \in H$ , so there exist positive real numbers  $r, R$ , such that

$$(3) \quad \overline{H}_r \subset \overline{K} \subset \overline{H}_R$$

where for arbitrary positive real number  $a$  the subset  $\{x \mid x \in H, \|x\| < a\}$  of  $H$  is denoted by  $H_a$ . We can write (3) in the following manner too:

$$r \leq \frac{\|x\|}{\omega(x)} \leq R \quad \text{for each } x \cdot (\neq 0) \in H,$$

which means the equivalence of the norms  $\|\cdot\|, \omega(\cdot)$ . Now we go on to prove  $\omega(x)$  being  $C^p$ -norm. Let  $\{(U_i, \varphi_i) \mid i \in I\}$  be a  $C^p$ -atlas of the induced manifold structure of  $B(K)$  by the structure of  $H$ . So we can suppose, that the subset  $\varphi_i^{-1}(U_i) = V_i$  of  $H$  are open in  $H$ , and the mappings  $j \circ \varphi_i : V_i \rightarrow H$  are  $C^p$ -morphisms,  $j : B(K) \rightarrow H$  is the inclusion of  $B(K)$  into  $H$ . The next proposition follows soon from which, that  $\omega$  is a norm: *for each  $x_0 (\neq 0) \in H$  it is locally  $C^p$ -morphism if and only if  $\omega$*

*locally  $C^p$ -morphism for  $\frac{x_0}{\omega(x_0)} \in B(K)$ . Now we define the morphisms*

$\Phi_i : V_i \times \left(-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) \rightarrow H$  in the following manner:

$$(4) \quad \Phi_i(x, t) = (1+t) [j \circ \varphi_i(x)] = (1+t) \varphi_i(x)$$

(in future we write simply  $\varphi_i$  instead  $j \circ \varphi_i$ ). Obviously  $\Phi_i$ -s are  $C^p$ -morphisms, even the mapping  $x \rightarrow \Phi_i(x, 0)$  is equal to the mapping  $x \rightarrow \varphi_i(x)$  on  $V_i$ .

$$d\Phi_i(x, 0) = (d\varphi_i(x), \varphi_i(x)) : H \times \mathbb{R} \rightarrow H$$

are continuous linear mappings for each  $i \in I, x \in V_i$ , even there are isomorphism, which follows immediately from the following equation:

$$\{T_{\varphi_i(x)} B(K) - \varphi_i(x)\} \oplus \{\lambda \varphi_i(x) \mid \lambda \in \mathbb{R}\} = H$$

where we denoted the tangent space of  $B(K)$  in the point  $\varphi_i(x)$  by  $T_{\varphi_i(x)} B(K)$ , and in generale we shall denote the tangent space of  $X$  in  $x$  by  $T_x X$ . So from the application of the inverse function theorem (see [1]) we get  $\Phi_i$  to be locally  $C^r$ -isomorphism for each  $x \in V_i$ ,  $i \in I$ . The inverse function  $\Psi_i$  of  $\Phi_i$  is of the following form:

$$(5) \quad \Psi_i(y) = (\varphi_i(y), f_i(y)) \text{ where } \varphi_i(y) \in V_i, f_i(y) \in \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

On the other hand we have:

$$\omega(y) = \omega[\Phi_i \circ \Psi_i(y)] = \omega[\varphi_i \circ \psi_i(y) (1 + f_i(y))] = 1 + f_i(y)$$

from (4) and (5), where obviously  $f_i$  is  $C^r$ -morphism. So we proved the lemma.

LEMMA 2. - For each positive real number  $\varepsilon$ ,  $K$  there exists a continuous function  $f_i[-1, 0] \rightarrow \mathbb{R}$ , such that

- a)  $f$  is  $C^\infty$ -morphism on  $(-1, 0)$ ,
- b)  $f(x) = 0$  if  $x \leq -\frac{1}{2}$ ,
- c)  $f$  is non decreasing,  $f(0) \leq \varepsilon$ ,  $f'(x) \leq 1$ ,  $f''(x) \leq 1$  for each  $x \in (-1, 0)$ .
- d) there exists an element  $x_0 \in (-\frac{1}{2}, 0)$ , for which  $f''(x_0) < -K$ ,
- e)  $\lim_{x \rightarrow 0} f^{(n)}(x) = 0$  for each positive integer  $n$ .

Prof: let  $r, s, t, u$  be defined as follows:

$$r = \int_{-\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{4}} \exp \left\{ \frac{1}{(8x+3)^2 - 1} \right\} dx$$

$$s = \min \{ \varepsilon/K, e \}$$

$$t = \max \{ K/rs, 4, K \}$$

$$u = \frac{-rs}{\int_{-\frac{1}{2}}^0 \exp \left\{ \frac{1}{(2tx+1)^2 - 1} \right\} dx}$$

We can easily write one of the wished functions in Lemma 2, with help of the real numbers  $s, t, u$ , and the function  $\alpha(x)$ , where  $\alpha$  is defi-

$$\alpha(x) = \begin{cases} s \cdot \exp \left\{ \frac{1}{(8x+3)^2 - 1} \right\} & \text{if } x \in \left( -\frac{1}{2}, -\frac{1}{4} \right) \\ u \cdot \exp \frac{1}{(2tx+1)^2 - 1} & \text{if } x \in \left( -\frac{1}{t}, 0 \right) \\ 0 & \text{if } x \in \left[ -1, -\frac{1}{2} \right] \cup \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{t} \right] \cup \{0\} \end{cases}$$

$$f(x) = \int_{-1}^x \int_{-1}^t \alpha(\tau) d\tau dt.$$

Every assertion of Lemma 2 is immediately proved from the definition of  $f$ . So we proved Lemma 2. —

Let  $\{e_i\}_{i=1}^\infty$  be an orthonormed basis for  $H$ ,  $f_i(x)$  a function, the existence of which is stated by Lemma 2, with  $K = i$ , ( $i = 1, 2, \dots$ ). Now we define the subsets  $K_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) and  $K$  of  $H$  with the functions

$$g_i(x) = f_i(x) + \sqrt{1-x^2} \quad (g_i : [-1,0] \longrightarrow \mathbb{R})$$

$$K_i = \{x \mid x \in H, -g_i[-(\langle x, x \rangle - \langle x, e_i \rangle^2)^{1/2}] \leq \langle x, e_i \rangle \leq g_i[-(\langle x, x \rangle - \langle x, e_i \rangle^2)^{1/2}]\}$$

$$K = \bigcup_{i=1}^\infty K_i$$

Now we prove the following lemma for  $K$ :

LEMMA 3. -  $K$  is a convex, bounded, symmetrical neighbourhood of  $0 \in H$ ,  $B(K)$  is  $C^\infty$ -submanifold of  $H$ .

*Proof:* First we prove that  $B(K)$  is a  $C$ -submanifold of  $H$ . The collection of the following sets gives us an open in  $B(K)$  covering system of  $B(K)$ :

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} S_i^{(1)} = \left\{ x \mid x \in H, \langle x, e_i \rangle = g_i [ - (\langle x, x \rangle - \langle x, e_i \rangle^2)^{1/2} ], \langle x, e_i \rangle > \frac{1}{\sqrt{2}} \right\} \\ S_i^{(2)} = \left\{ x \mid x \in H, \langle x, e_i \rangle = -g_i [ - (\langle x, x \rangle - \langle x, e_i \rangle^2)^{1/2} ], \langle x, e_i \rangle < -\frac{1}{\sqrt{2}} \right\} \\ S_i^{(3)} = \left\{ x \mid x \in H, \langle x, e_i \rangle > 0, |\langle x, e_j \rangle| < \frac{\sqrt{3}}{2}, \langle x, x \rangle = 1, j = 1, 2, 3, \dots \right\} \\ S_i^{(4)} = \left\{ x \mid x \in H, \langle x, e_i \rangle < 0, |\langle x, e_j \rangle| < \frac{\sqrt{3}}{2}, \langle x, x \rangle = 1, j = 1, 2, 3, \dots \right\} \end{array} \right.$$

The justification of (6) follows from the definition of  $g_i$ — $s$ . Let  $P_i$  be the orthogonal projection of  $H$  to the subspace  $H_i$ , which is spanned by  $(e_1, e_2, \dots, e_{i-1}, e_{i+1}, \dots)$  of 1 codimension. If we use the following denotations:

$$\varphi_i^{(j)} = (P_i \mid S_i^{(j)})^{-1} : P_i (S_i^{(j)}) \longrightarrow S_i^{(j)} \quad (i = 1, 2, \dots, j = 1, 2, 3, 4)$$

then set  $\{ (S_i^{(j)}, \varphi_i^{(j)}) \mid j = 1, 2, 3, 4, i = 1, 2, \dots \}$  is a wished  $C^\infty$  atlas for  $B(K)$ , which follows from the next equations too:

$$\varphi_i^{(j)}(x) = \begin{pmatrix} \langle x, e_1 \rangle \\ \vdots \\ \langle x, e_{i-1} \rangle \\ (-1)^{j+1} g_i (-\langle x, x \rangle)^{1/2} \\ \langle x, e_{i+1} \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, j = 1, 2, 3, 4$$

So we showed, that  $B(K)$  is a  $C^\infty$ —submanifold of  $H$ . On the other hand  $K$  is obviously symmetrical and bounded neighbourhood of  $0 \in H$ , so only we must prove the convexity of  $K$ . The convexity of  $K_i$ — $s$  follows immediately from the definition of  $K_i$ , the concavity of the functions  $g_i$ — $s$  (see Lemma 2).

Let  $\mu : H \rightarrow \mathbb{R}$  be a continuous linear functional. We denote by  $H_\mu^0$  the kernel of  $\mu$  and  $H_\mu^+$  (respectively  $H_\mu^-$ ) the set of points  $x \in H$ , such that  $\mu(x) \geq 0$  (resp.  $\mu(x) \leq 0$ ). Now we mention a proposition of [1]. *If  $\lambda, \mu$  are continuous linear functionals, such that  $H_\mu^+ = H_\lambda^+$ , then there exists a number  $C > 0$ , for which  $\lambda = C\mu$ .*

Now we get a functional  $\lambda_x$  for which  $u \in T_x(K)$  if and only if  $\lambda_x u = \lambda_x x$ .  $\lambda_x$  of this property there exists for each  $x \in B(K)$ , because  $B(K)$  is smooth. On the other hand from the just mentioned proposition it follows, that  $\lambda'_x$  is an each other functional of this property, than  $\lambda_x = c\lambda'_x$  for a

suitable constant  $c (\neq 0)$ , even we can prescribe, that  $\lambda_x x > 0$ . So we must to prove, that  $K - x \subset H_{\lambda x}^-$  for every  $x \in B(K)$ . If  $x \in S_i^{(3)} \cup S_i^{(4)}$ , it is obvious, because  $x \in B(K_i)$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) and  $K_i - s$  are convex sets, so  $K_i - x \subset H_{\lambda x}^-$

( $i = 1, 2, \dots$ ). Thus  $\bigcup_{j=1}^{\infty} (K_j - x) = K - x \subset M_{\lambda x}^-$  too. If  $x \in S_i^{(1)} \setminus S_i^{(3)}$  or  $x \in S_i^{(2)} \setminus S_i^{(4)}$ , then there exists a point  $y \in B(H_1)$ , such that  $T_y B(H_1) - y = H_{\lambda x}^0$ . We can see immediately, that  $|\langle y, e_i \rangle| \geq \frac{\sqrt{3}}{2}$ , so  $y \in B(K_j)$

( $j = 1, 2, \dots, i - 1, i + 1, \dots$ ), thus  $\bigcup_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} (K_j - y) \subset H_{\lambda x}^-$ . But  $y - x \in H_{\lambda x}^-$  so  $K - x = \bigcup_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} (K_j - x) \cup (K_i - x) = \bigcup_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} [(K_j - y) + (y - x)] \cup (K_i - x) \subset H_{\lambda x}^-$ .

Thus we proved Lemma 3. —

3. - From the previous lemmas already we may prove the main result, which is mentioned in the Introduction.

*Proof of Theorem:* From Lemmas 1 and 3 we have an admissible:  $C^\infty$ -norm  $\omega(\cdot)$  on  $H$  for which  $K = \{x \mid \omega(x) \leq 1\}$ . From Lemma 2 we obtain:

$\overline{H_1} \subset K \subset (1 + \varepsilon) \overline{H_1} = \overline{H_1} + \varepsilon$ , thus we have the inequalities:

$$1 \leq \frac{\|x\|}{\omega(x)} \leq 1 + \varepsilon$$

Let  $x_j$  be a point of the interval  $(-\frac{1}{2}, 0)$ , which is guaranteed in the Lemma 2, such that  $f''(x_j) < -i$ , and let vectors  $(t, 0, \dots, 0, g_j(t), 0, \dots)$  be denoted by  $\varphi_i(t)$  ( $i = 2, 3, \dots$ ). We have the equations:

$$(7) \quad \omega[(1 + \tau) \varphi_i(t)] = 1 + \tau$$

from the definition of  $\omega$ . If we derive (7) two times by  $t$ , and one time by  $\tau$ , we obtain the following equations:

$$(8) \quad d^2 \omega[\varphi_i(t)] \langle \varphi_i'(t), \varphi_i(t) \rangle = g_i''(t) \frac{\partial \omega}{\partial y_i}[\varphi_i(t)]$$

$$(9) \quad \frac{\partial \omega}{\partial y_i}(\varphi_i(t)) t + \frac{\partial \omega}{\partial y_i}(\varphi_i(t)) g_i(t) = 1$$

From Lemma 2 from the choosin of the points  $x_i$ , and from the equalities 8), (9) we can easily compute the inequality

$$(10) \quad |d^2 \omega(\varphi_i(x)) \langle \varphi_i'(x_i), \varphi_i'(x_i) \rangle| \geq C |g_i''(x_i)|$$

for every integer  $i \geq 2$ , where  $C > 0$ , even  $\|\varphi'(x_i)\| < 3$ . If we suppose that there exists a constant  $M$ , such that  $\|d^2 \omega[\varphi_i(x_i)]\| < M$  for each integer  $i \geq 2$ , it is obviously a contradiction, so we obtained that there exists a point sequence  $\{y_i\}_{i=2}^\infty$ ,  $y_i \in B(K)$ , such that  $\|d^2 \omega(y_i)\| \rightarrow \infty$ , if  $i \rightarrow \infty$ .

Now we mention two obvious propositions without their proof:

a)  $d \omega$  and  $d^2$  satisfy the following equalities

$$\left. \begin{aligned} d \omega(y) &= d \omega(\lambda y) \\ d^2 \omega(y) &= \frac{1}{\lambda} d^2 \omega(\lambda y) \end{aligned} \right\} \text{ if } \lambda > 0, y \neq 0.$$

b) if there does not exist a number  $\tau > 0$ , for the  $C^2$ -function  $f : (-\delta, +\infty) \rightarrow \mathbb{R}$ , such that  $f = \text{constant}$  in the interval  $[0, \tau]$ , then there exists a sequence  $\{t_i\}$ , such that  $t_i > 0$ ,  $f'(t_i) \neq 0$ ,  $t_i \rightarrow 0$  if  $i \rightarrow \infty$ .

We can easily compute the second derivative of  $f \circ \omega$ :

$$d^2(f \circ \omega) = \frac{d^2 f}{d t^2} \langle d\omega, \circ \rangle \langle d\omega, \circ \rangle + \frac{d f}{d t} d^2 \omega \langle \circ, \circ \rangle.$$

It is obvious, that  $\frac{d^2 f}{d t^2} \langle d\omega, \cdot \rangle \langle d\omega, \cdot \rangle$  is bounded on the set  $K$ , so we must find a sequence  $\{z_j\}_{j=1}^\infty$ , such that  $z_j \in H$ ,  $\|z_j\| \rightarrow 0$ , if  $j \rightarrow \infty$  and  $\lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{d f}{d t}(\omega(z_j)) \right| \|d^2 \omega(z_j)\| = +\infty$  holds. But for this we can choose a subsequence  $\{y_{ij}\}_{j=1}^\infty$  of the sequence  $\{y_i\}_{i=2}^\infty$ , such that

$$(11) \quad j < \|d \omega(y_{ij})\| \|t_j\| \left| \frac{d f}{d t}(t_j) \right|$$

hold. Let  $t_j, y_{ij}$  be denoted  $z_j$  for each positive integer  $j$ . From our proposition a) and (11) we obtain

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \|d^2(f \circ \omega)(z_j)\| = +\infty$$

On the other hand  $\|z_j\| \leq t_j (1 + \varepsilon)$ , so  $\|z_j\| \rightarrow 0$ , if  $j \rightarrow +\infty$ .  
Thus we proved Theorem. —

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] LANG S. *Introduction to Differentiable Manifolds*, Interscience Publishers, New York - London - Sydney 1962.
- [2] SZIGETI F. *Differentiable approximation on Banach manifolds*,

## La sfera cava radialmente vibrante

*Nota di Giuseppe Godono  
presentata dal socio corrispondente Elio Giangreco*

(Adunanza del 2 gennaio 1971).

RIASSUNTO — In grazia di accorgimenti particolari atti a semplificare insospettabilmente il ricorso al noto metodo di Ritz-Rayleigh si riesce ad esprimere in forma chiusa la pulsazione del tipo fondamentale di vibrazione radiale libera d'un recipiente sferico di grosso spessore.

SUMMARY — On account of particular artifices, which appear to simplify to an unsuspected degree the employment of the well-known Ritz-Rayleigh method, the author succeeds in expressing in a closed form the first mode of free radial vibrations for a thick-walled spherical vessel.

Per un corpo sferico in parete spessa il problema della determinazione delle frequenze di pura vibrazione radiale venne per la prima volta affrontato dal LAMB [1], nel 1882, e successivamente dal LOVE [2] ch'ebbe a riprospettarlo in forma assai più accessibile ma ancora piuttosto disagiata, nei risultati, per la maggior parte delle applicazioni tecniche; si può infatti asserire col SEIDE [3] che in pratica il calcolo della frequenza fondamentale di vibrazione dei recipienti sferici risulta immediato soltanto quand'è lecito ritenerne lo spessore convenzionalmente sottile.

Il motivo di ciò va in effetti ricercato nel fatto che tanto il LAMB quanto il LOVE procedono per integrazione diretta dell'equazione differenziale del moto vibratorio, in termini di spostamento ed in coordinate polari, traendone una primitiva che al termine di tutta una serie di trasformazioni consente di scrivere l'equazione delle frequenze

$$(1) \quad \frac{\varepsilon h r_i + (h^2 r_i^2 - \varepsilon) \operatorname{tg} h r_i}{(h^2 r_i^2 - \varepsilon) - \varepsilon h r_i \operatorname{tg} h r_i} = \frac{\varepsilon h r_e + (h^2 r_e^2 - \varepsilon) \operatorname{tg} h r_e}{(h^2 r_e^2 - \varepsilon) - \varepsilon h r_e \operatorname{tg} h r_e}$$

ove

$$\varepsilon = \frac{1 - 2\nu}{1 - \nu}; \quad h = \frac{1}{2} \omega \sqrt{\varepsilon \frac{\mu}{G}}$$

essendo  $\nu$   $G$  e  $\mu$  rispettivamente il coefficiente di Poisson, il modulo di

elasticità trasversale e la densità del materiale costituente l'involucro di raggio generico  $r$  compreso tra quello interno  $r_i$  ed esterno  $r_e$ .

Nell'intento di giungere ad una forma più maneggevole ai fini su precisati lo stesso SEIDE ha di recente ripresa la relazione (1) introducendovi il raggio medio  $r_m = (r_e + r_i)/2$  e lo spessore  $s = r_e - r_i$  sì da ottenerne l'espressione [3]

$$h^2 r_m^2 = \frac{1}{4} h s + \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ 2 - \varepsilon + h s \cotg h s + \right. \\ \left. + \left[ (2 - \varepsilon + h s \cotg h s)^2 + 4 \left( \frac{h^2 s^2}{\varepsilon} + h s \cotg h s - 1 \right) \right]^{1/2} \right\}$$

la cui soluzione rispetto ad  $\omega$  ancorchè limitata alla pulsazione fondamentale non sembra però affatto presentare minori difficoltà di quelle denunciate dalla stessa (1).

Di qui il motivo della presente nota che del problema porge una soluzione chiusa peraltro immediatamente conseguibile adattando al caso, attraverso considerazioni ed accorgimenti che ben presto emergeranno, il noto metodo di Ritz-Rayleigh [4]. Siamo dell'avviso che la straordinaria coincidenza, in uno con la semplicità del tutto imprevedibile, aprioristicamente, d'una tal soluzione, potrà rivelarsi di notevole ausilio, ad es. nello studio del fundamentalissimo problema della stabilità dei recipienti sferici assoggettati a cicli di pressione, problema finora affrontato, pur sotto fondamentali ipotesi restrittive, sulla base di procedimenti analitici di laboriosità sconcertante [5].

\* \* \*

Con riferimento alla particolare geometria del solido in esame le tensioni principali tangenziale, assiale e radiale, in esso insorgenti a motivo d'una pressione  $p$  uniforme, notoriamente valgono

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_t = \sigma_a = \frac{p r_i^3}{r_e^3 - r_i^3} \left( 1 + \frac{r_e^3}{2 r^3} \right) \\ \sigma_a = \frac{p r_i^3}{r_e^3 - r_i^3} \left( 1 - \frac{r_e^3}{r^3} \right) \end{array} \right.$$

onde per lo spostamento radiale del generico punto risulterà

$$(3) \quad u = \frac{p r_i^3}{E (r_e^3 - r_i^3)} \left[ (1 - 2 \nu) r + \frac{1}{2} (1 + \nu) \frac{r_e^3}{r^2} \right]$$

per semplice sostituzione delle (2) nella prima delle formule inverse del Navier.

Dovendo ricercare una frequenza di vibrazione propria assumiamo che la pressione  $p$  a fenomeno innescato istantaneamente si annulli, sicchè il ricordato punto, in assenza di smorzamento, possa indefinitamente oscillare attorno alla posizione indeformata cui corrisponde ovviamente la condizione  $p = 0$ . Nell'intento di giungere all'espressione della pulsazione fondamentale, accettiamo per il valore istantaneo di questo spostamento la relazione

$$(4) \quad \bar{u} = u \cdot \sin \omega t$$

ed in armonia con quanto anticipato identifichiamo la massima energia cinetica posseduta al tempo  $t$  dall'elemento di volume  $r^2 d\alpha d\beta dr$  convenzionalmente isolato, con la massima energia potenziale, ovviamente coincidente con quella di deformazione associabile allo stesso elemento.

Potendosi il potenziale elastico esprimere pel teorema di Clapeyron come lavoro delle forze esterne, con chiaro significato dei nuovi simboli avremo

$$(5) \quad E_{p_{max}} = \frac{1}{2} p \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot r_i^2 u_i ,$$

onde in base alla (3) ed una volta introdotto il rapporto

$$(6) \quad k = \frac{r_e}{r_i}$$

risulterà

$$E_{p_{max}} = \frac{p^2 d\alpha d\beta r_i^3}{2 E (k^3 - 1)} \left[ 1 - 2\nu + \frac{1}{2} (1 + \nu) k^3 \right] .$$

D'altra parte se in armonia con la (4) osserviamo che la velocità

$$v = \omega u \cdot \cos \omega t$$

attinge il suo massimo per  $\cos \omega t = 1$ , potremo dire che l'energia cinetica su ricordata può porsi nella forma

$$(8) \quad E_{c_{max}} = \frac{1}{2} u \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot \omega^2 \int_{r_i}^{r_e} u^2 \cdot r^2 dr .$$

Eguagliando allora il secondo membro della (7) con l'analogo della

(8) trasformato introducendovi le (3) e (6), a quadrature effettuate troveremo

$$\omega = \sqrt{\frac{2 E}{(1 - \nu) \mu r_0^2}} \cdot \Phi$$

una volta introdotta la funzione

$$(9) \quad \Phi = \left[ \frac{(1 - \nu^2) k^6 + (1 - 5 \nu)(1 - \nu) k^3 - 2(1 - \nu)(1 - 2 \nu)}{(1 + \nu)^2 k^6 + \frac{9}{5}(1 - \nu^2 - 4 \nu) k^5 - 2(1 + \nu)(1 - 2 \nu) k^3 - \frac{4}{5}(1 - 2 \nu)^2} \right]^{1/2}$$

che la Tab. I prospetta in funzione di  $k$  per il valore  $\nu = 0,3$  assumibile come medio per gli acciai. Com'è immediato accertare applicando il teorema dell'Hôpital riesce semplicemente

$$\lim_{k \rightarrow 1} \Phi = 1$$

onde la formula

$$(10) \quad \omega_s = \sqrt{\frac{2 E}{(1 - \nu) \mu r^2}}$$

porge la soluzione relativa all'involucro sferico in parete sottile identificandosi essa formula, per  $E = 2 G(1 + \nu)$ , con quella prospettata per questo elemento dal ricordato SEIDE sulla base d'una rappresentazione grafica per nulla convincente.

TABELLA I

Valori della funzione $\Phi$ per $\nu = 0,3$	
$k$	$\Phi$
1.005	0.99753
1.050	0.97667
1.100	0.95635
1.150	0.93858
1.200	0.92300
1.250	0.90927
1.300	0.89713
1.700	0.83635
2.600	0.78824
3.000	0.77810

In ogni caso il  $\nu$  di cui alla (9) continuamente s'attenua al crescere di  $k$  sicchè ad es. per  $k = 1,3$  al precisato valore di  $\nu = 0,3$  corrisponde

una deviazione  $\omega, -\omega$  rispetto all' $\omega$ , di cui alla (10) dell'ordine del 10,3% laddove quest'ultima formula, per la stessa  $\nu$ , assegna al guscio sferico un periodo di vibrazione pari al tempo impiegato da un punto che ne descriva la circonferenza interna con velocità eccedente di circa 2/3 quella di propagazione del suono nel mezzo.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] LAMB H. *On the Vibrations of a Spherical Shell*, Proc. of the London Mathem. Soc., 1882, pag. 50.
- [2] LOVE A. E. H. *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover Publ., 1944, pag. 286.
- [3] SEIDE P. *Radial Vibrations of Spherical Shells*, Journal of Appl. Mech., 1970, pag. 528.
- [4] TIMOSHENKO S. *Théorie des vibrations*, Beranger, 1939, pag. 380.
- [5] BOLOTIN V. V. *Stabilità degli involucri sferici assoggettati all'azione di pressioni periodiche*, Rascet 'na prognost' 1957, pag. 284.

## Rinvenimento di un pigmento giallo labile negli occhi di « *Octopus vulgaris* » e di « *Sepia officinalis* »

Nota della Dott. Adele Bolognese e della Dott. Giulia Scherillo  
presentata dal socio ordinario Rodolfo Alessandro Nicolaus

(Adunanza del 6 febbraio 1971)

RIASSUNTO. — Negli estratti ottenuti a freddo dagli occhi di *Octopus vulgaris* e di *Sepia officinalis* con metanolo acido per HCL o con la miscela butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25) è presente un pigmento labile con massimi di assorbimento nel visibile a 430 e 450 m $\mu$ .

Mediante studi spettrofotometrici si è potuto stabilire che il pigmento si trasforma in una sostanza rossa ( $\lambda_{\max}$  498 e 385 m $\mu$ ) la quale in base alle sue proprietà ossido-riduttive e per confronto cromatografico e spettrale con un campione autentico è stata identificata con la diidroxantommatina.

SUMMARY. — By extraction of *Octopus Vulgaris* and *Sepia officinalis* eyes with either acid metanol or butanol-acetic acid-HCL 0,5N mixture (60:15:25) a yellow labile substance was obtained.

The yellow pigment, with spectral absorption maxima at 430 and 450 m $\mu$  is rapidly converted into a red compound ( $\lambda_{\max}$  498 and 385 m $\mu$ ) identified as dihydroxanthommatin.

The change of the labile extracted pigment is not an oxidation.

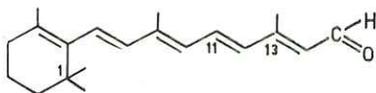
### INTRODUZIONE.

Sulla base di numerose evidenze sperimentali è stato possibile accertare che il meccanismo della visione degli invertebrati è per molti riguardi simile a quello dei vertebrati.

Tutti i fotoricettori animali contengono pigmenti fotosensibili che mediano gli stimoli luminosi modificando, per azione della luce, la propria struttura molecolare; tale struttura viene successivamente ripristinata mediante meccanismi particolari.

Mentre i pigmenti degli occhi dei vertebrati sono stati ampiamente studiati, un'analisi completa della struttura e delle proprietà chimico-fisiche dei pigmenti presenti negli occhi degli invertebrati non è ancora stata effettuata. Il difficile reperimento delle fonti e le piccole quantità di pigmenti in esse presenti hanno ostacolato la ricerca in questo campo.

È stato rilevato (1, 2) che negli occhi di molti invertebrati sono presenti pigmenti visivi costituiti da complessi del retinene (I) con proteine del tipo della rodopsina che è il pigmento visivo presente nei bastoncelli di molti vertebrati.



I

Spesso sono presenti, sotto forma di granuli, pigmenti che hanno la funzione di regolare l'ammontare di luce che colpisce i fotoricettori.

Il sistema visivo degli invertebrati presenta struttura e gradi di complessità diversi, dalle semplici cellule fotosensibili dei celenterati agli occhi composti, formanti immagini, degli artropodi.

La particolare posizione filogenetica dei cefalopodi nello sviluppo del sistema visivo rende interessante lo studio di tale sistema. Gli occhi dei cefalopodi sono in grado di formare immagini e di distinguere colori, hanno una singola lente come gli occhi dei vertebrati, ma la retina non è invertita ed i fotoricettori sono esposti direttamente alla luce; inoltre studi istologici indicano che la retina è costituita da unità dette rabinieri analoghe a quelle presenti negli occhi composti degli artropodi.

Numerosi studi condotti con metodi classici (3) e ulteriormente approfonditi con informazioni ottenute al microscopio elettronico (4) hanno portato ad una rappresentazione della retina dell'*Octopus vulgaris* del tipo mostrato in figura 1\*).

Ogni unità, cioè ogni rabinieri, è costituita da quattro rabinieri disposti radialmente. I rabinieri sono separati tra loro da cellule di supporto contenenti granuli di pigmento neri che migrano in dipendenza dell'intensità della luce incidente ed hanno una probabile funzione riflettente e disperdente. Nei rabinieri è presente come pigmento visivo un complesso 11-*cis*-retinene-proteina che, contrariamente a quanto accade per la rodopsina dei vertebrati, non si sbianca per azione della luce (5, 6); un pigmento analogo costituito dal complesso tutto-*trans*-retinene-proteina si trova diffuso nella zona che separa i rabinieri dai corpi nucleati delle cellule retiniche (7, 10).

I granuli neri di pigmento sono costituiti principalmente da ommeine, pigmenti appartenenti alla classe degli ommocroni, la cui struttura non è ancora nota con precisione (11, 12).

\*) La retina della *Sepia officinalis* ha una struttura molto simile.

Durante l'indagine chimica e morfologica condotta nell'Istituto di Chimica organica dell'Università di Napoli sulla struttura e composizione degli occhi dei cefalopodi è stata osservata negli estratti ottenuti dagli

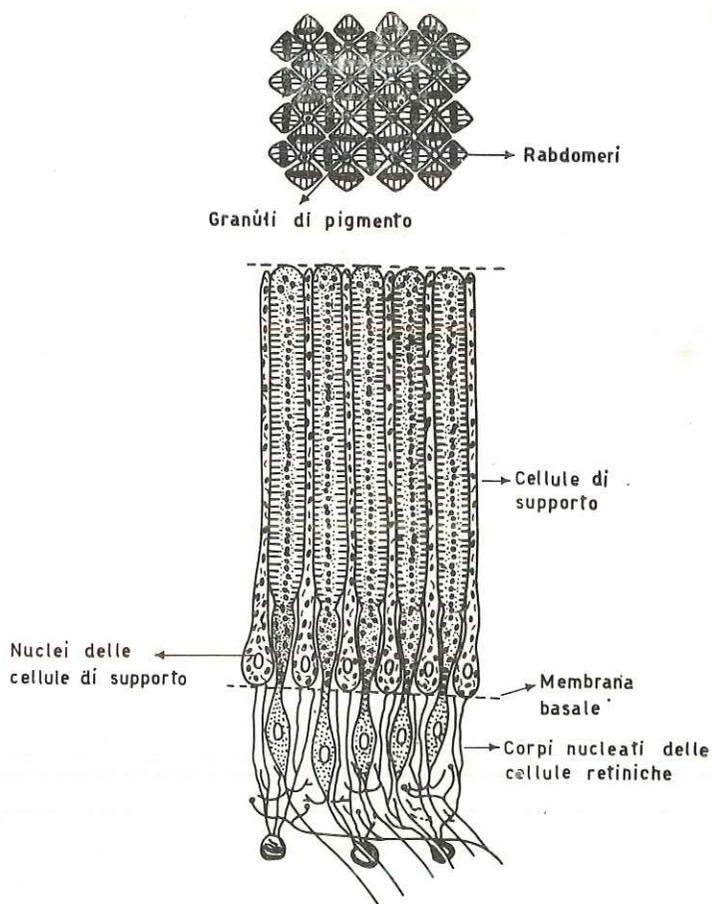


Fig. 1. — Rappresentazione schematica della retina di *Octopus Vulgaris*; in alto è mostrata una sezione tangenziale, in basso una sezione radiale.

occhi di *Octopus vulgaris* e di *Sepia officinalis* la presenza di un pigmento labile la cui rapida trasformazione è discussa nella presente nota.

#### METODI SPERIMENTALI.

*Materiali.* — Gli occhi dei cefalopodi sono stati forniti dai pescatori di Mergellina di Napoli. Subito dopo il prelevamento dagli animali gli occhi sono stati conservati a bassa temperatura ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) fino al momento dell'uso.

*Estrazione.* — Prima di ogni estrazione gli occhi vengono emisezionati e privati della parte anteriore, del cristallino e dell'umor acqueo. Per ogni estrazione circa 25 occhi vengono lavati tre volte con acetone e centrifugati dopo ogni lavaggio; il precipitato bruno viene poi trattato con la miscela butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25) preraffreddata a  $-5^{\circ}\text{C}$  ed immediatamente centrifugato alla stessa temperatura. Il supernatante intensamente colorato in giallo viene successivamente esaminato.

*Cromatografia.* — I prodotti di trasformazione del pigmento labile estratto da circa 25 occhi vengono purificati su di una colonna ( $45 \times 4$  cm) di carbossi-metil-cellulosa Whatman CM 23 usando come eluente la miscela butanolo-acido acetico-acqua (60:15:25) impiegata anche per equilibrare la colonna. Le cromatografie analitiche sono state eseguite su carta Whatman n°. 2 impiegando i seguenti eluenti:

propanolo-acido formico-acqua (1:1:4),  
acido formico-metanolo-acqua-HCL conc. (50:15:20:1),  
collidina-lutidina-acqua (1:1:1).

*Spettrofotometria.* — Gli spettri elettronici sono stati eseguiti con uno spettrofotometro a registrazione automatica Perkin-Elmer mod. 402.

#### RISULTATI.

Trattando gli occhi di *Octopus vulgaris* e di *Sepia officinalis*, opportunamente preparati, con metanolo-HCL conc. (48:2) nelle condizioni usate per l'estrazione delle ommine (13-15) è stato osservato che per un'estrazione di breve durata il solvente assume una colorazione gialla, per un'estrazione più prolungata si osserva invece una colorazione bruno-violetta. È molto difficile arrestare l'estrazione al primo stadio ed essa inevitabilmente prosegue di modo che gli estratti ottenuti per breve contatto del solvente sui tessuti, esaminati allo spettrofotometro UV, mostrano un largo assorbimento nella zona compresa tra 550 e 370 m $\mu$ .

Ripetendo gli spettri a breve intervallo di tempo è possibile notare che la densità ottica nella zona compresa tra 460 e 400 m $\mu$  diminuisce mentre il resto della curva si conserva inalterato. Tali osservazioni hanno suggerito l'ipotesi che la colorazione gialla fosse dovuta ad una sostanza labile che si estrae inizialmente; gli spettri relativi ad estratti ottenuti per tempi di contatto tessuti-solvente più lunghi presentano curve di assorbimento stabili.

La presenza di altre sostanze, rivelabili dalle curve di assorbimento, negli estratti ottenuti con metanolo-HCL ha reso necessaria la ricerca di

condizioni di estrazione più adatte a studiare il comportamento del pigmento.

Tentativi di estrazione fatti con solventi organici e con tamponi acquosi a pH neutro non hanno dato risultati soddisfacenti con carbonato sodico 2N è possibile estrarre una sostanza molto labile con un massimo di assorbimento tra 450 e 420 m $\mu$  la cui trasformazione è di difficile indagine per la sensibilità agli alcali della maggior parte delle sostanze presenti nell'estratto.

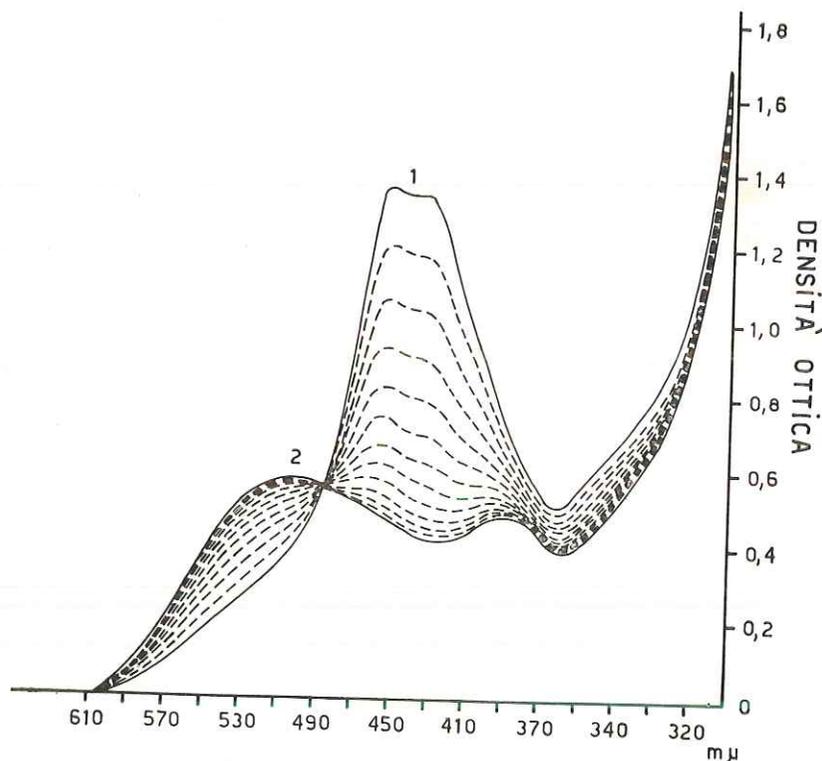


Fig. 2 A. — Spettro elettronico del pigmento labile, curva 1; spettri relativi alla trasformazione progressiva del pigmento, curve tratteggiate; spettro del composto completamente trasformato, curva 2. A 484 m $\mu$  compare un punto isobastico. Solvente: butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25).

Risultati soddisfacenti si sono ottenuti trattando gli occhi con la miscela butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25) raffreddata a  $-5^{\circ}\text{C}$ . L'estratto esaminato allo spettrofotometro presenta, a freddo, nel visibile solo due massimi a 450 e 430 m $\mu$  (curva 1, fig. 2A).

Gli spettri eseguiti ad intervalli regolari di tempo e alla temperatura dell'apparecchio mostrano che il pigmento labile si trasforma rapidamente (curve tratteggiate, fig. 2A) in una sostanza rossa con massimi di assorbi-

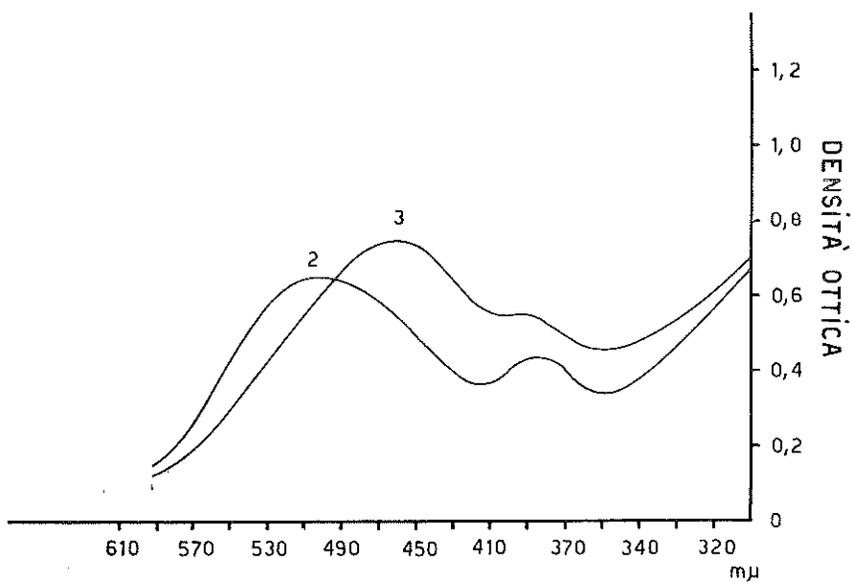


Fig. 2 B. — Spettri elettronici del prodotto di trasformazione, curva 2 e del prodotto di ossidazione, curva 3. Solvente: butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25).

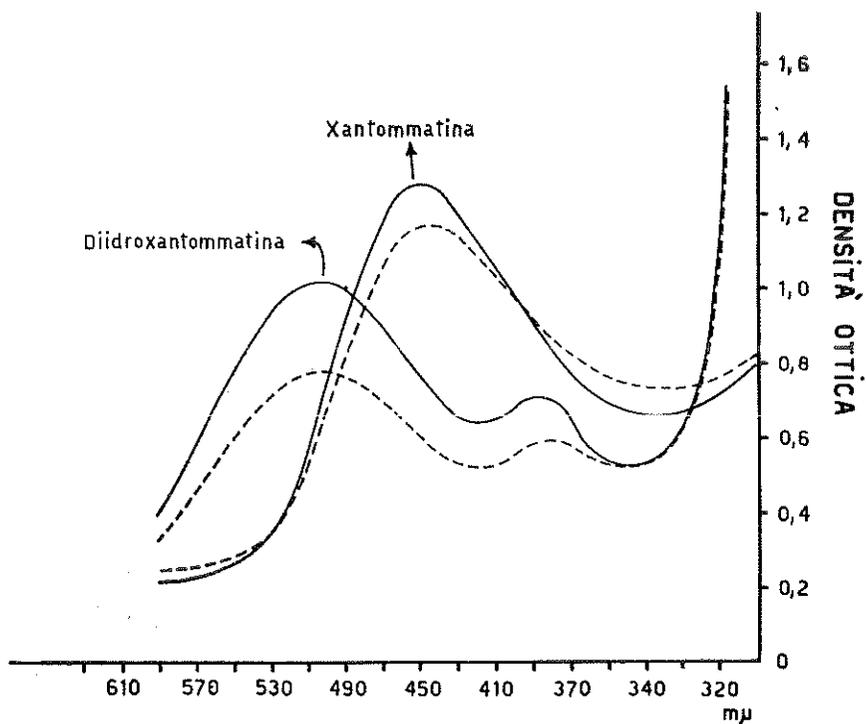
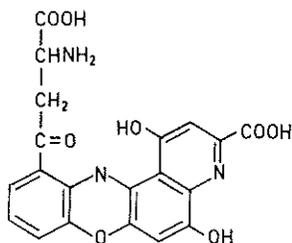


Fig. 2. C. — Spettri elettronici della diidroxantommatina e della xantommatina naturali (————) e sintetiche (— — —) in tampone fosfato M/30 pH 7,6.

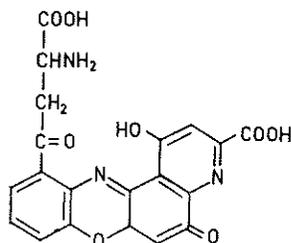
mento a 498 e 385 m $\mu$  (curva 2 fig. 2A). La sostanza rossa è poco stabile e si trasforma lentamente in un composto con massimi di assorbimento a 460 e 385 m $\mu$  (curva 3, fig. 2B).

Per avere informazioni sulla natura della trasformazione è stata eseguita un'estrazione con la miscela butanolo-acido acetico-HCL 0,5N satura di SO<sub>2</sub>, o con 5 mg. di acido ascorbico per cc. di soluzione. I risultati ottenuti sono del tutto paragonabili a quelli precedentemente discussi, fatta eccezione per l'ultima trasformazione che porta dal prodotto con curva di assorbimento 2 a quello con curva di assorbimento 3 (fig. 2B). Tale trasformazione, bloccata in ambiente riducente, è evidentemente di natura ossidativa, mentre tale natura è da escludersi per la trasformazione che interessa direttamente il pigmento labile estratto.

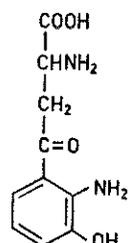
Quando la trasformazione della sostanza gialla è giunta a completezza la miscela viene fatta assorbire su di una colonna di carbossi-metil-cellulosa dalla quale si eluiscono due bande colorate contenenti un prodotto rosso ad R<sub>f</sub> maggiore ed uno giallo ad R<sub>f</sub> minore. Il pigmento giallo, così ottenuto, è completamente stabile nella miscela butanolo-acido acetico-HCL 0,5N e, per aggiunta di acido ascorbico alla sua soluzione, si trasforma immediatamente nel pigmento rosso. La sostanza rossa e la sostanza gialla eluite dalla colonna sono state identificate rispettivamente con la diidroxantommatina (II) e con la xantommatina (III) mediante confronto cromatografico e spettrale (fig. 2C) con campioni autentici ottenuti per sintesi ossidando con K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] la 3-ossichinurenina (IV) (16).



II



III



IV

Sulla base dei risultati ottenuti sembra plausibile che la xantommatina rinvenuta negli occhi dei cefalopodi (11, 12) debba considerarsi proveniente dalla diidroxantommatina formatasi in seguito alla trasformazione del pigmento giallo labile.

Si ringrazia il sig. Antonio Cantilena per l'assistenza tecnica prestata.

Napoli, febbraio 1971

*Istituto di Chimica organica dell'Università di Napoli.*

LETTERATURA

- 1) GOLDSMITH T. H., WARNER L. T. J. Gen. Physiol., **47**, 433, 1964.
- 2) GOLDSMITH T. H., BARKER R. J., COHEN C. F. Science, **146**, 65, 1964.
- 3) YOUNG J. Z. Phil. Trans. Roy. Soc. London, S.B., **245**, I, 1962.
- 4) WOLKEN J. J. J. Biophys. Biochem. Cytol., **4**, 835, 1958 b.
- 5) BROWN P. K., BROWN P. S. Nature, **182**, 1288, 1958.
- 6) HUBBARD R., ST. GEORGE R. C. C. J. Gen. Physiol., **41**, 501, 1958.
- 7) HARA T., HARA R. Nature, **206**, 1831, 1965.
- 8) HARA T., HARA R., TAKEUKI J. Nature, **214**, 572, 1967.
- 9) HARA T., HARA R. Nature, **214**, 573, 1967.
- 10) HARA T., HARA R. Nature, **219**, 450, 1968.
- 11) BUTENANDT A. Naturwissenschaften, **46**, 461, 1959.
- 12) LINZEN B. Naturwissenschaften, **54**, 259, 1967.
- 13) BUTENANDT A., BIEKERT E., LINZEN B. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., **312**, 227, 1958.
- 14) LINZEN B. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., **314**, 12, 1959.
- 15) BUTENANDT A., BIEKERT E., LINZEN B. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., **313**, 251, 1958.
- 16) BUTENANDT A., SCHIEDT U., BIEKERT E. Liebigs Ann. Chem., **588**, 106, 1954

# Effetto della inomogeneità lineare radiale di campo magnetico sulle orbite di un microtrone

*Nota del prof. Flavio Porreca  
presentata dal socio ordinario Giuseppe Imbò*

(Adunanza del 6 marzo 1971)

RIASSUNTO. — In base alla cinematica relativistica delle orbite degli elettroni, in campo magnetico radialmente inomogeneo, viene stabilita la tolleranza della inomogeneità di campo, sufficiente per l'accelerazione degli elettroni in un microtrone.

I dati ottenuti si accordano molto bene con le stime empiriche della tolleranza già ammesse per la costruzione effettiva di tale tipo di acceleratore.

SUMMARY. — The relativistic kinematics of the orbits of electrons accelerated by a microtron is studied, in the hypothesis of the linear magnetic field dishomogeneity in radial direction.

The possible tolerance of the magnetic field disuniformity is established, taking into account the limited range of the phase stability for the electron acceleration.

The obtained results are in good agreement with the generally empiric evaluations of the tolerance supposed for the microtron building.

## 1. INTRODUZIONE.

Uno dei vantaggi del microtrone, tra gli acceleratori di elettroni di bassa energia, è l'uso di un campo magnetico uniforme e costante [1]. Ciò porta infatti alle seguenti semplificazioni:

*a)* Non è necessario avere poli opportunamente profilati, con evidente vantaggio nella progettazione e costruzione del magnete.

*b)* Gli apparati di alimentazione sono molto più economici di quelli dei magneti a campo non costante nel tempo, necessari negli altri acceleratori di elettroni.

*c)* I problemi di stabilizzazione della corrente degli avvolgimenti, e quindi del campo, sono molto meno critici.

Tuttavia, è noto che la tolleranza della disuniformità del campo magnetico diventa sempre più critica al crescere dell'energia: dall'1% al più fino ad energie di qualche MeV [2], a 0,1% di tolleranza per energie di qualche decina di MeV [3].

In effetti questi limiti sono stati stabiliti quasi empiricamente ed accettati a posteriori solo sulla base dell'efficienza delle macchine effettivamente costruite.

In questo studio noi abbiamo voluto quantitativamente stabilire meglio, sulla base della conoscenza degli effetti cinematici sulle orbite dovuti a inomogeneità radiale di campo, la sua tolleranza sufficiente per ottenere il maggior numero di orbite e quindi, compatibilmente con le dimensioni polari del magnete, per raggiungere la massima energia.

Noi ci porremo nel caso di espansioni polari di una elettrocalamita a facce circolari piane e parallele, particolarmente significativo perchè già in questo caso, il più semplice e comune, l'intensità diminuisce nell'intraferro dalla periferia verso il centro dei poli [4], qualunque sia la direzione azimutale, per l'aumento della riluttanza del circuito magnetico in corrispondenza delle linee di forza più centrali rispetto a quella delle linee di forza che si chiudono alla periferia dei poli.

Conseguentemente, elettroni di data energia che, accelerati lungo una data orbita circolare ortogonale al campo magnetico, si muovono nel piano di simmetria dell'intraferro, non descrivono una orbita rigorosamente circolare, ma risentono in generale di due effetti; 1) precessione delle orbite attorno al centro della cavità acceleratrice, nel piano normale al campo magnetico; 2) modifica del periodo orbitale rispetto a quello dell'orbita circolare ideale.

Questi effetti possono limitare il processo di accelerazione, sia modificando la geometria delle orbite tanto da deviare gli elettroni dalla direzione passante per il centro della cavità acceleratrice, sia variando tanto la fase di transito in cavità da risultare esterna all'intervallo di stabilità di fase.

## 2. DINAMICA DEGLI ELETTRONI.

Consideriamo il moto di elettroni nel piano normale alla direzione  $Z$  del campo magnetico  $\bar{B}$  e simmetrico rispetto ai piani delle espansioni polari circolari di raggio  $R$ , rigorosamente parallele fra di loro (piano  $Z = 0$ ).

Diciamo  $O$ , origine degli assi cartesiani  $(X, Y, Z)$ , il centro della proiezione sul piano  $Z = 0$  del contorno circolare dei poli magnetici,  $X$  la direzione da  $O$  al centro  $C$  della cavità acceleratrice dove, in uno schema geometrico ideale, transitano gli elettroni per essere accelerati, e siano  $\delta = OC$  ed  $r$  la distanza dell'elettrone da  $O$  nel piano  $(X, Y)$  del suo moto (fig. 1), all'istante  $t$  generico.

L'intensità  $\bar{B}$  del campo magnetico sia simmetrica rispetto ad  $O$  e vari

con la distanza  $r$  da  $O$  secondo la legge

$$(1) \quad \bar{B} = \bar{B}_0 (1 + \alpha r)$$

con  $\alpha$  costante, eguale a  $\frac{\Delta B}{B_0}$  per unità di distanza radiale.

Per ottenere il maggior numero di orbite con un magnete di date dimensioni, la cavità acceleratrice va posta opportunamente in prossimità

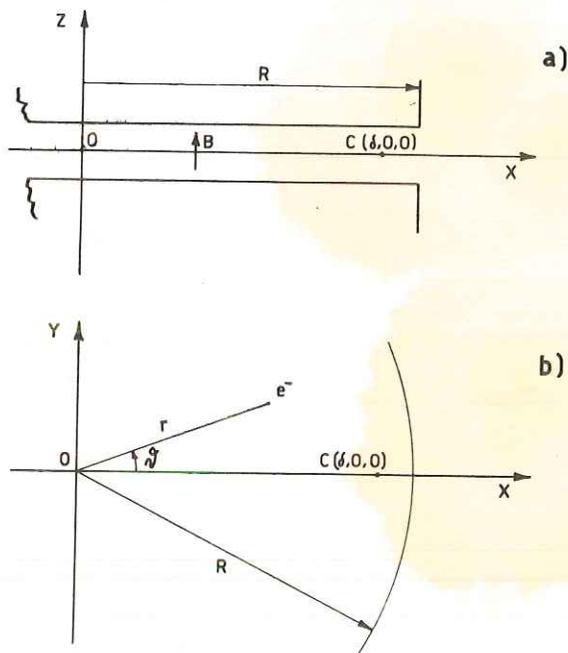


Fig. 1. — Sistema di coordinate (X, Y, Z): a) piano verticale (X, Z); b) piano  $Z = 0$ .

dei bordi dei poli magnetici [5]; quindi il diametro massimo dell'ultima orbita non può superare  $2\delta \cong 2R$  e conseguentemente la massima variazione relativa del campo, tra centro e periferia, è misurata per la (1) da

$$\left(\frac{\Delta B}{B_0}\right)_{\max} = \alpha\delta.$$

La legge (1), in prima approssimazione, esprime proprio la distribuzione dei valori del campo magnetico nei punti del piano mediano di un'elettrocalamita con espansioni polari piane e parallele, di diametro  $2R$  molto grande rispetto alla dimensione  $d$  dell'intraferro, distanza fra le espansioni polari. (Vedi Appendice).

In un punto del semiasse positivo delle X, a distanza  $\delta$  dall'origine O,

inferiore al raggio delle espansioni polari, all'istante  $t = 0$ , un elettrone abbia la velocità  $\bar{v}_0$  parallela all'asse  $y$  e avente lo stesso senso.

Detto  $\bar{r}$  il raggio vettore dell'elettrone, all'istante  $t$  generico, ci proponiamo di studiarne la traiettoria assumendo che il campo  $\bar{B}$  abbia la stessa orientazione dell'asse  $Z$ , in base all'equazione relativistica del moto di un punto di massa  $m$  e massa in quiete  $m_0$ :

$$(2) \quad \frac{d}{dt} (m \dot{\bar{r}}) = - \frac{e}{c} \dot{\bar{r}} \wedge \bar{B}_0 (1 + \alpha r)$$

Dividendo ambo i membri della (2) per  $\sqrt{1 - \beta^2}$ , con  $\beta = \frac{1}{c} |\dot{\bar{r}}|$  e ricordando che  $m_0 = m \sqrt{1 - \beta^2}$ , possiamo scrivere:

$$\frac{d}{\sqrt{1 - \beta^2} dt} \left( \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \frac{d\bar{r}}{dt} \right) = - \frac{e}{c} \frac{d\bar{r}}{\sqrt{1 - \beta^2} dt} \wedge \bar{B}_0 (1 + \alpha r)$$

e posto  $ds = \sqrt{1 - \beta^2} dt$  si ha:

$$\frac{d^2 \bar{r}}{ds^2} = - \frac{e}{m_0 c} \frac{d\bar{r}}{ds} \wedge \bar{B}_0 (1 + \alpha r)$$

Dalla proiezione sugli assi si ottiene il seguente sistema scalare

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 X}{ds^2} = - \frac{e B_0}{m_0 c} (1 + \alpha r) \frac{dY}{ds} \\ \frac{d^2 Y}{ds^2} = \frac{e B_0}{m_0 c} (1 + \alpha r) \frac{dX}{ds} \\ \frac{d^2 Z}{ds^2} = 0 \end{array} \right.$$

con le seguenti condizioni iniziali:

$$(3') \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{s=0} = \delta \quad \left( \frac{dX}{ds} \right)_{s=0} = 0 \\ Y_{s=0} = 0 \quad \left( \frac{dY}{ds} \right)_{s=0} = \frac{v_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \\ Z_{s=0} = 0 \quad \left( \frac{dZ}{ds} \right)_{s=0} = 0 \end{array} \right.$$

Dalle (3) e (3') si deduce immediatamente l'integrale:  $Z = \text{costante} = O$ : quindi la traiettoria dell'elettrone è piana e giace nel piano  $(X, Y)$ .

Moltiplicata la prima delle (3) per  $\frac{dX}{ds}$  e la seconda per  $\frac{dY}{ds}$ , la loro somma dà:

$$\frac{dX}{ds} \frac{d^2X}{ds^2} + \frac{dY}{ds} \frac{d^2Y}{ds^2} = 0$$

ossia si ha:

$$\frac{d}{ds} \left[ \left( \frac{dX}{ds} \right)^2 + \left( \frac{dY}{ds} \right)^2 \right] = 0$$

da cui segue l'altro integrale in coordinate cartesiane

$$(4) \quad \left( \frac{dX}{ds} \right)^2 + \left( \frac{dY}{ds} \right)^2 = K^2$$

con  $k^2$  costante ed eguale a  $v_o^2/1 - \beta^2$ .

Posto  $\gamma = \frac{eB_o}{m_o c}$ , la somma della prima e della seconda equazione, moltiplicata per  $i$ , del sistema (3), dà evidentemente l'equazione complessa

$$\frac{d^2}{ds^2} (X + iY) = i \gamma (1 + \alpha r) \frac{d}{ds} (X + iY)$$

Posto inoltre  $X + iY = r e^{i\vartheta}$ , si giunge con ordinari sviluppi alla corrispondente equazione in coordinate polari

$$\frac{d^2 r}{ds^2} - r \left( \frac{d\vartheta}{ds} \right)^2 + i \left( 2 \frac{dr}{ds} \frac{d\vartheta}{ds} + r \frac{d^2 \vartheta}{ds^2} \right) = -\gamma (1 + \alpha r) \left( r \frac{d\vartheta}{ds} - i \frac{dr}{ds} \right)$$

per cui identicamente deve essere:

$$\begin{cases} \frac{d^2 r}{ds^2} - r \left( \frac{d\vartheta}{ds} \right)^2 = -\gamma (1 + \alpha r) r \frac{d\vartheta}{ds} \\ 2 \frac{dr}{ds} \frac{d\vartheta}{ds} + r \frac{d^2 \vartheta}{ds^2} = \gamma (1 + \alpha r) \frac{dr}{ds} \end{cases}$$

La seconda, moltiplicata per  $r$ , equivale a:

$$\frac{d}{ds} \left( r^2 \frac{d\vartheta}{ds} \right) = \frac{d}{ds} \left[ \gamma r^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha r}{3} \right) \right]$$

che integrata dà:

$$(5) \quad r^2 \frac{d\vartheta}{ds} = \gamma r^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha r}{3} \right) + A$$

ove la costante  $A$  di integrazione è stabilita e nota in base alle condizioni cinematiche iniziali (3'); si ha precisamente:

$$A = \delta \cdot K - \gamma \delta^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha \delta}{3} \right).$$

Per ottenere l'equazione differenziale del moto in termini di coordinate polari ( $r, \vartheta$ ), conviene osservare che l'integrale del moto (4) espresso in tali coordinate diventa, con passaggi semplici:

$$\left( \frac{dr}{ds} \right)^2 + r^2 \left( \frac{d\vartheta}{ds} \right)^2 = K^2$$

Sostituita in questa l'espressione  $d\vartheta/ds$ , ricavata dalla (5), ed isolato il termine che contiene  $\frac{dr}{ds}$ , si ha:

$$(6) \quad r^2 \left( \frac{dr}{ds} \right)^2 = K^2 r^2 - \left[ A + \gamma r^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha r}{3} \right) \right]^2$$

Infine, dal quoto della (6) per la (5) elevata al quadrato, si ottiene la seguente equazione differenziale in ( $r, \vartheta$ ):

$$(7) \quad \left( \frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 = r^2 \frac{K^2 r^2 - \left[ A + \gamma r^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha r}{3} \right) \right]^2}{\left[ A + \gamma r^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\alpha r}{3} \right) \right]^2}$$

La sua espressione analitica è direttamente utilizzabile per determinare  $r$  in funzione di  $\vartheta$  e quindi costruire per punti la traiettoria di elettroni, note le loro condizioni cinematiche iniziali.

### 3. RISULTATI.

Si è proceduto alla risoluzione numerica dell'equazione (7), ottenendo i valori di  $r$ , in funzione di  $\vartheta$  ( $0 < \vartheta < 2\pi$ ), soluzioni della (7), programmando \*) un ampio spettro di casi di effettivo interesse per un microtore che lavora nel modo fondamentale, in cui l'incremento di energia per orbita è di 0,511 MeV con  $B_0 = 10^3$  Gauss e radiofrequenza di  $3.10^3$  MHZ.

Posto  $\delta = 100$  cm., si sono calcolate le coppie  $(r, \vartheta)$  per costruire orbite di diametro non superiore a  $2\delta$ , con energia fino a 30 MeV, per i seguenti valori: 0,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , del parametro  $\alpha\delta$ , che quantitativamente misura la tolleranza magnetica, cioè  $(\Delta B/B_0)$  tra centro e periferia.

In particolare si riporta in fig. 2 la distribuzione delle orbite per punti  $(r, \vartheta)$  relative alle energie 29,5 MeV, 22,5 MeV, 14,5 MeV, 8,5 MeV e 4 MeV per  $\alpha\delta$  uguale a 0,  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$ .

Per  $\alpha\delta = 10^{-2}$  viene riportata la sola orbita a 29,5 MeV, che si differenzia dalle altre di pari energia.

Si ricava anzitutto che nella condizione  $\alpha = 0$ , cioè con campo magnetico rigorosamente omogeneo  $B_0$ , si ottengono dai dati numerici orbite rigorosamente circolari, i cui diametri coincidono perfettamente con quelli teorici calcolati [6] in base all'energia degli elettroni ed al valore del campo  $B_0 = 10^3$  Gauss (curva a) di fig. 3).

Ciò manifestamente costituisce anche una chiara verifica della correttezza dell'uso dell'equazione differenziale (7), per la studio propostoci.

Inoltre, nella condizione  $\alpha$  diverso da zero, si hanno i seguenti risultati generali:

1) Le orbite sono contenute in quelle isoenergetiche con  $\alpha = 0$  e sono chiuse; quindi si conservano cotangenti all'asse della cavità acceleratrice, soddisfacendo alla condizione necessaria perchè gli elettroni possano essere accelerati ad ogni transito in cavità;

2) Le orbite sono simmetriche rispetto all'asse X, in accordo con la previsione di un precedente lavoro (3), ottenuta nell'ipotesi generale di campo magnetico non omogeneo, ma simmetrico rispetto all'asse X.

3) Le orbite non sono circolari e l'ampiezza di oscillazione del raggio di curvatura (o del diametro), lungo ciascuna orbita, cioè per una data energia, cresce al crescere di  $\alpha\delta$  e, fissato il parametro  $\alpha\delta$ , è maggiore per le orbite che passano nell'intorno del centro 0 dell'intraferro.

Ad illustrazione di quest'ultimo risultato, nel riportare i valori del diametro, in funzione dell'energia, in fig. 3, la curva c) relativa ad  $\alpha\delta = 10^{-1}$ , è rappresentata da una fascia, a differenza della sottile linea, di spessore

---

\*) Queste operazioni sono state effettuate presso il Centro di calcolo della Facoltà di Scienze dell'Università di Napoli, diretto dal Prof. R. VINCIGUERRA.

costante, che si riferisce alla condizione  $\alpha\delta = 0$  (curva a di fig. 3). La sua ampiezza, misurata sull'asse delle ordinate, dà la misura della varia-

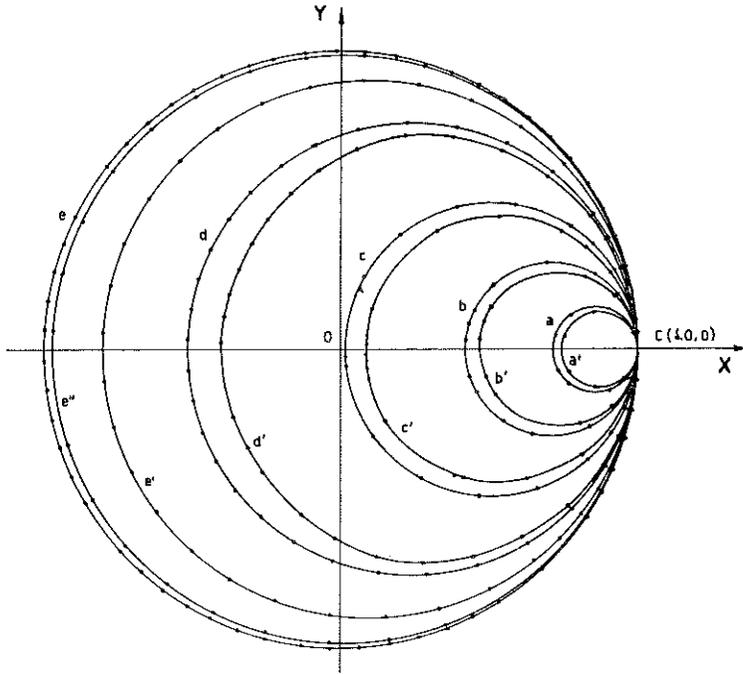


Fig. 2. — Profilo delle orbite di energia E (MeV), per i valori di  $\alpha\delta$  riportati nello specchietto:

E(MeV)	$\alpha\delta$	
4	0	a
	$10^{-1}$	a'
8,5	0	b
	$10^{-1}$	b'
14,5	0	c
	$10^{-1}$	c'
22,5	0	d
	$10^{-1}$	d'
29,5	0	e
	$10^{-2}$	e''
	$10^{-1}$	e'

zione del diametro, per ogni valore dell'energia. Si vede che la variazione relativa del raggio di curvatura, per  $\alpha\delta = 10^{-1}$ , non supera il 5%.

Inoltre la variazione del raggio di curvatura lungo ciascuna orbita, diminuisce notevolmente per quelle relative alla condizione  $\alpha\delta = 10^{-2}$ , (curva b) di fig. 3, e diventa del tutto trascurabile già per  $\alpha\delta = 10^{-3}$ .

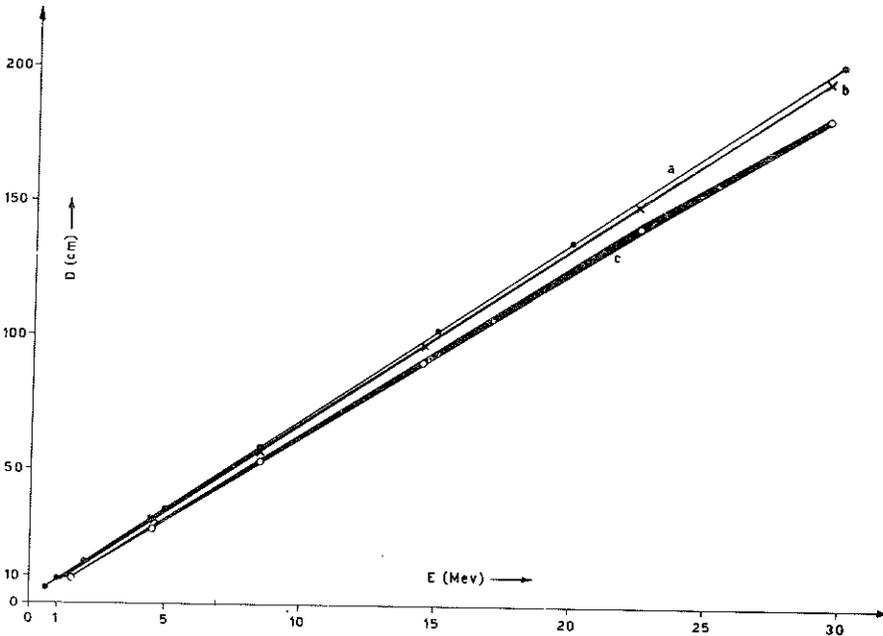


Fig. 3. — Diametro  $D$  in cm. in funzione dell'energia  $E$  (MeV): a)  $\alpha\delta = 0$ , b)  $\alpha\delta = 10^{-2}$ ; c)  $\alpha\delta = 10^{-1}$ . I valori calcolati in base alla Bibl. [6], sono rappresentati dai punti sperimentali riportati sulla curva a.

In ogni caso, per ogni valore dell'energia  $E$  e per  $\alpha\delta \neq 0$ , il diametro medio  $D(E)$  delle orbite (curva b) e c) di fig. 3) è minore di quello  $D_0(E)$  (curva a) di fig. 3), che si ha in un campo omogeneo di valore  $B_0$ : infine la differenza  $D_0(E) - D(E)$  cresce sia con l'energia  $E$  che con la tolleranza  $\alpha\delta$  (fig. 4).

#### 4. CONCLUSIONE.

La simmetria centrale del campo magnetico non modifica in modo apprezzabile, in corrispondenza al transito in cavità, nè le coordinate degli elettroni, nè la direzione della tangente alle orbite. Quindi la condizione geometrica necessaria per i processi di accelerazione in cavità non è alterata in modo apprezzabile dalla legge di variazione (1) del campo. Questa, invece, fa diminuire la lunghezza delle orbite rispetto a quella che, a parità di energia, si ha in campo omogeneo.

Conseguentemente per ciascuna orbita si ha una riduzione di periodo e quindi un ritardo della fase di transito in cavità, crescente con il numero di orbite, tale da poter non rispettare le condizioni di stabilità di fase.

In effetti i limiti della regione di stabilità della fase di transito degli elettroni, per assicurare il meccanismo di accelerazione sulle successive

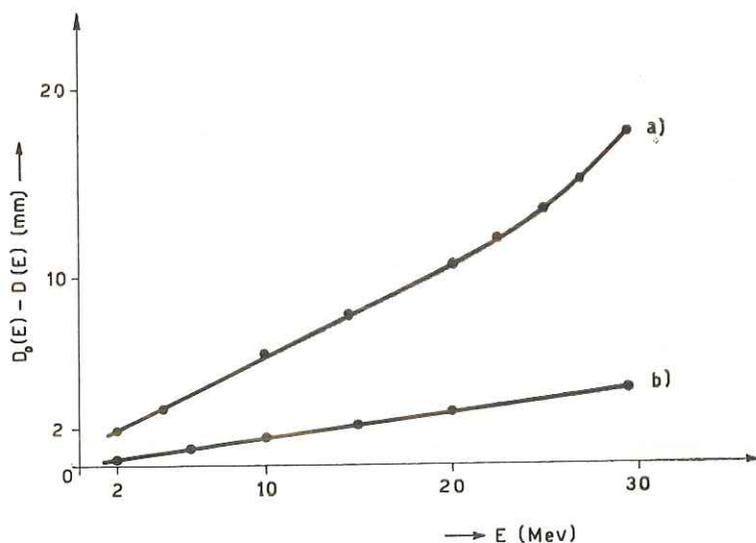


Fig. 4. —  $D_0(E) - D(E)$  in funzione di  $E$ : a) per  $\alpha\delta = 10^{-1}$ ; b) per  $\alpha\delta = 10^{-2}$ .

orbite, sono molto severi per il microtrone: REEDHEAD e coll. (7) stabilirono che tale regione si estende fino a  $20^\circ$  dopo il massimo del campo elettromagnetico in cavità; HENDERSON e coll. (8) hanno stabilito che la regione di stabilità si estende fino a  $35^\circ$ , nelle migliori condizioni.

Accettando quest'ultima più vantaggiosa previsione, essa in termini di periodo sta a significare che per il processo di accelerazione non è tollerabile una variazione di periodo superiore a circa il 10%, e ciò costituisce ovviamente anche l'ordine di grandezza accettabile della somma dei ritardi su tutte le orbite precedenti, per avere la successiva.

Con questi elementi si ricava anzitutto la conclusione che con la tolleranza  $\left(\frac{\Delta B}{B_0}\right)_{\max} = \alpha\delta = 10^{-1}$  non si può formare più di un'orbita. Infatti dai valori di  $D(E)$  di fig. 3 si ricava per  $\alpha\delta = 10^{-1}$  che la diminuzione di lunghezza delle traiettorie, di data  $E$ , rispetto a quelle in campo omogeneo è compresa tra il 7 e il 10% e tale è anche la variazione % nel periodo orbitale, nell'ipotesi, più che accettabile in prima approssimazione, di trat-

tare l'elettrone nel microtrone come avente la velocità costante molto prossima a quella delle onde e.m. nel vuoto.

Nel caso  $\alpha\delta = 10^{-2}$  dalla fig 3 si ricava un ritardo per orbita dell'ordine di  $1 \div 1,5\%$ . In queste condizioni possono formarsi fino a circa 10 orbite ed avere elettroni fino a circa 5 MeV, soddisfacendo ancora alle condizioni di stabilità di fase.

È significativo osservare che nei microtroni di tale energia è stato necessario utilizzare un campo magnetico omogeneo proprio con la tolleranza massima dell'1% (2) (9).

Con  $\alpha\delta = 10^{-3}$  il ritardo per orbita non supera lo 0,5% circa e quindi in queste condizioni soltanto è pensabile la costruzione di microtroni con energia superiore ad una decina di MeV. Ciò spiega perchè la concreta possibilità di accelerare elettroni fino a 30 MeV ha richiesto campi magnetici molto più omogenei, con disuniformità massima inferiore allo 0,1% (10).

Inoltre, è abbastanza significativa la recentissima (11) stima, per l'utilizzazione del microtrone come iniettore del sincrotrone di Fascati, di tolleranza massima della disuniformità del campo magnetico, valutata a  $0,6 \cdot 10^{-3}$ , perchè tutte le orbite passino per la cavità acceleratrice; e la stima per la conservazione delle orbite, entro i limiti di stabilità di fase, valutata a meno di 0,1%.

La concordanza di questi dati sui quali è basata l'ottima efficienza della macchina costruita (12), con quelli ricavati dall'analisi del nostro studio, ne dimostrano la correttezza delle conclusioni.

## 5. APPENDICE.

Dall'equazione di Richardson, relativa ai circuiti magnetici stazionari, essendo costante la forza magnetomotrice per una qualunque linea di forza chiusa concatenata col circuito percorso da corrente, indicati con  $B(O)$  il modulo dell'intensità del campo magnetico nell'intraferro lungo i punti dell'asse Z come il punto O di fig. 5 con  $B(r)$  quello nei punti a distanza  $r$  da esso, come il punto P di fig. 5, si ha:

$$B(O) \left( d + \frac{2 l_0}{\mu} + \frac{d'}{\mu} \right) = B(r) \left( d + \frac{2 (l_0 - r)}{\mu} + \frac{d'}{\mu} \right)$$

da cui si ricava:

$$B(O) (\mu d + 2 l_0 + d') = B(r) [\mu d + 2 (l_0 - r) + d']$$

e da questa infine:

$$B(r) = B(0) \left[ 1 + \frac{2r}{\mu d + 2(l_0 - r) + d'} \right]$$

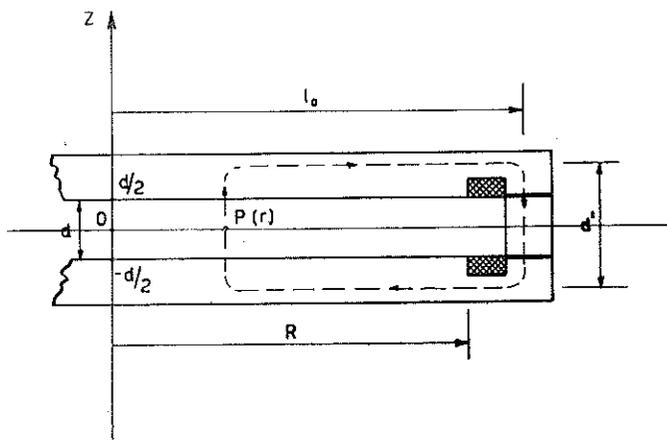


Fig. 5. — Sezione, parallela al vettore  $\vec{B}$ , dei poli dell'elettrocalamita e dell'intraferro.

Poichè generalmente il termine  $\mu d$  è fortemente prevalente rispetto al termine  $2(l_0 - r) + d'$  \*), in prima approssimazione si ha che:

$$B(r) = B(0) (1 + 2r/\mu d)$$

e cioè la (1) con  $\alpha = 2/\mu d$ .

*Istituto di Fisica Sperimentale dell'Università di Napoli e Unità G.N.S.M. di Napoli*

\*) Valori tipici:  $\mu \approx 10^4$ ;  $l_0 \approx 10^2$  cm.;  $d \approx 10$  cm.;  $d' \approx 30$  cm.;  $\mu d \approx 10^5$  e  $[2(l_0 - r) + d']_{\max} \approx 230$ .

BIBLIOGRAFIA

- [1] KAISER H. F. Journ. Franklin Inst. 257, n. 2, 107 (1954).
- [2] HENDERSON C., HEYMANN F. F., JENNINGS R. E. Proc. Phys. Soc. B 66, 657 (1953).
- [3] DAVIES C. R., JENNINGS R. E., PORRECA F., RAND E. E. Nuovo Cimento, Suppl. 2, 17, 202 (1960).
- [4] POVITSKII V. A. e TSARAPAEV A. I. Sov. Phys. Techn. Phys., 9, 1130 (1965).
- [5] PORRECA F. e SALVADORI L. Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli, 4, XXVII, 468 (1960).
- [6] DUSHMAN S. Fundamental of Atomic Physics, pag. 269, Ed. McGraw-Hill (1951).
- [7] REDHEAD P. A., LE CAINE H., HENDERSON W. J. Canad. Journ. Research. A 28, 73 (1950).
- [8] HENDERSON C., HEYMANN F. F., JENNINGS R. E. Proc. Phys. Soc. B 66, 41 (1953).
- [9] CARRELLI A. e PORRECA F. Nuovo Cimento, 6, 729 (1957).
- [10] AITKEN D. K., HEYMANN F. F., JENNINGS R. E., KALMUS P. I. P. Proc. Phys. Soc., 77, 769 (1961).
- [11] BIZZARRI U. e VIGNATI A. Lab. Naz. Frascati, Doc. 69/78, (1969).
- [12] BIZZARRI P. e VIGNATI A. Nuovo Cimento, LXVIII A, 3, 513, (1970).

## Alcuni aspetti della teoria assiomatica dell'integrale di Riemann \*)

*Nota del dott. Mario A. Puglisi (a Bari)  
presentata dal socio corrispondente Carlo Ciliberto*

(Adunanza del 3 aprile 1971)

SOMMARIO. — Introdotta la nozione di integrabilità secondo Riemann rispetto ad una funzione additiva, omogenea e crescente su un cono convesso di elementi positivi di uno spazio di Riesz, viene data una condizione necessaria e sufficiente affinché valga il teorema di G. Arzelà.

SUMMARY. — Notion of integrability in the Riemann sense is defined in connection with an additive, homogeneous and encreasing function on a convex cone of positive elements of a Riesz space.

### INTRODUZIONE.

La teoria dell'integrale di Riemann riferita a spazi di Riesz di funzioni reali ed a forme lineari positive sopra essi può notoriamente essere trasferita, con i dovuti accorgimenti, in spazi di Riesz astratti (cfr. ad es. [3]). Il procedimento di assiomatizzazione che a tale scopo si adopera dà luogo in modo naturale ad un prolungamento di tipo consueto.

Nella presente Nota, assunto come punto di partenza un cono convesso  $B$  di elementi positivi di uno spazio di Riesz  $E$  ed una funzione additiva, positivamente omogenea e crescente  $\varphi$  su  $B$ , una nozione di misurabilità introdotta dallo scrivente in altra Nota (cfr. [2]) consente di pervenire rapidamente alla nozione di integrabilità secondo Riemann rispetto a  $\varphi$ . Opportune ipotesi restrittive sul cono convesso  $B$  consentono, inoltre, di provare l'esistenza sul sottospazio  $R(B, \varphi)$  degli elementi di  $E$  integrabili rispetto a  $\varphi$  di un'unica forma lineare positiva  $\varphi^{(1)}$  la cui restrizione a  $B$  coincide con  $\varphi$ .

Non appena si supponga, in aggiunta, che lo spazio di Riesz  $E$  verifichi la condizione che ogni successione monotona crescente maggiorata di suoi elementi abbia estremo superiore, si riconosce che condizione necessaria

---

\*) Lavoro eseguito nell'ambito dell'attività dei Contratti di Ricerca matematica del C.N.R.

e sufficiente affinché  $\varphi^{(1)}$  sia un integrale di Daniell è che  $\varphi$  verifichi una condizione di sequenziale continuità meglio precisata nel successivo n. 4 o, equivalentemente, che valga il teorema di G. ARZELÀ di passaggio al limite sotto il segno di integrale.

Quanto precede viene riferito, da ultimo, al caso degli spazi di Riesz di funzioni reali al quale si è sopra accennato.

n. 1 — In quanto segue  $E$  è uno spazio di Riesz (cfr. [3]: def. III.1.1. e III.2.1.; [4]: XII, 2, def. 1) e  $C$  è un cono convesso di elementi positivi di  $E$  tale che  $0 \in C$  e verificante la seguente condizione

$$(1.1) \quad x \in E, 0 \leq x, u \in C, x \leq u \implies x \in C.$$

Sia, inoltre,  $j$  una funzione reale su  $C$  subadditiva, positivamente omogenea e crescente. In queste ipotesi sussistono alcuni dei risultati del § 1 di [2] che qui appresso vengono richiamati per comodità del Lettore. Più precisamente, denotato con  $M_+(C, j)$  l'insieme degli elementi positivi  $x$  di  $E$  ciascuno dei quali verifica la condizione  $j(u) = j(\inf(u, x)) + j(u - \inf(u, x))$  per ogni  $u \in C$  e denotato con  $M(C, j)$  l'insieme degli elementi  $x$  di  $E$  tali che  $x^+ \in M_+(C, j)$  e  $x^- \in M_+(C, j)$ , posto

$$(1.2) \quad L^{(1)}(C, j) = \{ x \in M(C, j) \mid |x| \in C \},$$

risulta che (cfr. [2]: § 1, prop. 5)

$$(1.3) \quad L^{(1)}(C, j) \text{ è un sottospazio di Riesz di } E.$$

Ulteriormente, considerata la funzione reale  $j^{(1)}$  definita su  $L^{(1)}(C, j)$  nel modo seguente

$$(1.4) \quad \forall x \in L^{(1)}(C, j) : j^{(1)}(x) = j(x^+) - j(x^-),$$

risulta che (cfr. [2]: § 1, prop. 7 e (1.5.3))

$$(1.5) \quad j^{(1)} \text{ è una forma lineare positiva su } L^{(1)}(C, j).$$

*Osservazione 1* — Evidentemente si ha  $L^{(1)}(C, j) \subset M(C, j)$  mentre se  $x$  è un arbitrario elemento di  $M(C, j)$  risulta  $x \in L^{(1)}(C, j)$  se e soltanto se esiste  $u \in C$  tale che  $|x| \leq u$  (cfr. [2]: § 1, lem. 2).

n. 2 — Richiamato quanto sopra, si consideri ancora uno spazio di Riesz  $E$  e sia, ora,  $B$  un cono convesso di elementi positivi di  $E$  tale che

$0 \in B$ . Si riconosce in modo ovvio che, posto  $B^* = \{x \in E \mid 0 \leq x, \exists u \in B \exists' x \leq u\}$ , tale  $B^*$  è un cono convesso di elementi positivi di  $E$  includente  $B$  e, inoltre, che

$$(2.1) \quad x \in E, 0 \leq x, y \in B^*, x \leq y \implies x \in B^*.$$

Si assegni, inoltre, una funzione reale additiva, positivamente omogenea e crescente  $\varphi$  su  $B$ . Evidentemente, si ha che

$$(2.2) \quad \forall x \in B : 0 \leq \varphi(x),$$

$$(2.3) \quad x \in B, y \in B, x \leq y, y - x \in B \implies \varphi(y - x) = \varphi(y) - \varphi(x).$$

Dopo ciò, sia  $\varphi^*$  la funzione reale definita in  $B^*$  nel modo seguente

$$(2.4) \quad \forall x \in B^* : \varphi^*(x) = \inf_{u \in B, \leq x} \varphi(u).$$

Evidentemente, si ha che

$$(2.5) \quad \forall x \in B : \varphi^*(x) = \varphi(x).$$

Sussiste il seguente

LEM. 1 — *Risulta che*

$$(2.6) \quad x \in B^*, y \in B^* \implies \varphi^*(x + y) \leq \varphi^*(x) + \varphi^*(y),$$

$$(2.7) \quad \alpha \in \mathbf{R}, 0 \leq \alpha, x \in B^* \implies \varphi^*(\alpha \cdot x) = \alpha \cdot \varphi^*(x),$$

$$(2.8) \quad x \in B^*, y \in B^*, x \leq y \implies \varphi^*(x) \leq \varphi^*(y).$$

*Dim. di (2.6).* Siano  $x \in B^*$  e  $y \in B^*$  e sia  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^{*1}$ . Esistono  $u$  e  $v$  in  $B$  tali che  $x \leq u$ ,  $y \leq v$  e  $\varphi(u) < \varphi^*(x) + \frac{\varepsilon}{2}$ ,  $\varphi(v) < \varphi^*(y) + \frac{\varepsilon}{2}$ . Conseguo  $u + v \in B$  e  $x + y \leq u + v$ , donde  $\varphi^*(x + y) \leq \varphi(u) + \varphi(v) < \varphi^*(x) + \varphi^*(y) + \varepsilon$  e, quindi, la (2.6).

*Dim. di (2.7).* Sia  $\alpha \in \mathbf{R}_+^*$ , sia  $x \in B^*$  e sia  $u \in B$  tale che  $\alpha \cdot x \leq u$ . Conseguo  $\frac{1}{\alpha} u \in B$ ,  $x \leq \frac{1}{\alpha} u$  donde  $\varphi^*(x) \leq \varphi(\frac{1}{\alpha} u) = \frac{1}{\alpha} \cdot \varphi(u)$  e, quindi,  $\alpha \cdot \varphi(x) \leq \varphi(u)$ . Da qui, conseguo  $\alpha \cdot \varphi^*(x) \leq \varphi^*(\alpha \cdot x)$  e, anche,  $\varphi^*(\alpha \cdot x) = \alpha \cdot \varphi^*(x)$ .

---

<sup>1)</sup> Qui nel seguito si denota con  $\mathbf{R}_+^*$  l'insieme dei numeri reali strettamente positivi.

*Dim. di (2.8).* Conseguo ovviamente da (2.4).

I risultati precedenti mettono in evidenza la circostanza che  $B^*$  e  $\varphi^*$  verificano le medesime proprietà di  $C$  e  $j$  del precedente n. 1. Si ponga

$$(2.9) \quad M_+(B, \varphi) = \{ x \in E \mid 0 \leq x, u \in B^* \implies \varphi^*(u) = \varphi^*(\inf(u, x)) + \varphi^*(u - \inf(u, x)) \}.$$

Nel caso in esame sussiste il seguente

LEM. 2 — *Per un arbitrario elemento  $x$  di  $E$  le seguenti due proprietà sono equivalenti:*

- a)  $x \in M_+(B, \varphi)$ ,
- b)  $u \in B \implies \varphi(u) = \varphi^*(\inf(u, x)) + \varphi^*(u - \inf(u, x))$ .

*Dim. a)  $\implies$  b).* È ovvia conseguenza di (2.5).

b)  $\implies$  a). Sia  $u \in B^*$  e sia  $\varepsilon \in \mathbb{R}_+^*$ . Esiste  $v \in B$  tale che  $u \leq v$  e  $\varphi(v) < \varphi^*(u) + \varepsilon$ . Essendo  $u \leq v$ , a causa di (2.8) risulta  $\varphi^*(\inf(u, x)) \leq \varphi^*(\inf(v, x))$ . D'altra parte è anche  $u \leq \inf(u, x) \leq v - \inf(v, x)$  e, quindi, ancora per (2.8),  $\varphi^*(u - \inf(u, x)) \leq \varphi^*(v - \inf(v, x))$ . Da quanto precede, essendo a causa di b)  $\varphi^*(\inf(v, x)) + \varphi^*(v - \inf(v, x)) = \varphi(v)$ , consegue  $\varphi^*(\inf(u, x)) + \varphi^*(u - \inf(u, x)) < \varphi^*(u) + \varepsilon$  e, quindi,  $\varphi^*(\inf(u, x)) + \varphi^*(u - \inf(u, x)) = \varphi^*(u)$ .

Dopo ciò, posto

$$(2.10) \quad M(B, \varphi) = \{ x \in E \mid x^+ \in M_+(B, \varphi), x^- \in M_+(B, \varphi) \},$$

si assume la seguente

DEF. 1 — *Si dice che un elemento  $x$  di  $E$  è integrabile secondo Riemann rispetto a  $\varphi$  se e soltanto se risulta  $x \in M(B, \varphi)$  e  $|x| \in B^*$ . Per un siffatto  $x$  si chiama integrale di  $x$  rispetto a  $\varphi$  il numero reale  $\varphi^{(1)}(x) = \varphi^*(x^+) - \varphi^*(x^-)$ .*

Denotato con  $R(B, \varphi)$  l'insieme degli elementi di  $E$  integrabili secondo Riemann rispetto a  $\varphi$ , da (1.3), (1.4) e (1.5) consegue che

PROP. 1 —  *$R(B, \varphi)$  è un sottospazio di Riesz di  $E$  e  $\varphi^{(1)}$  è una forma lineare positiva su  $R(B, \varphi)$ .*

Osservazione 1 — Evidentemente si ha  $R(B, \varphi) \subset M(B, \varphi)$  mentre se  $x$  è un arbitrario elemento di  $M(B, \varphi)$  risulta  $x \in R(B, \varphi)$  se e soltanto se esiste  $u \in B^*$  tale che  $|x| \leq u$  (cfr. osserv. del n. 1).

n. 3 — Ferme restando ipotesi e notazioni del precedente n. 2, si supponga, da ora in avanti, che il cono convesso  $B$  sia reticolato nel senso che verifica la condizione seguente

$$(*) \quad x \in B, y \in B \implies \inf(x, y) \in B, \sup(x, y) \in B.$$

Tenuto conto del lem. 2, di (2.4), (2.5) e della prop. 1, denotato con  $R_+(B, \varphi)$  il cono convesso degli elementi positivi di  $R(B, \varphi)$ , si riconosce che

LEM. 3 — *Le seguenti proprietà sono equivalenti:*

- a)  $B \subset M_+(B, \varphi)$ ,
- b)  $x \in B, y \in B, x \leq y \implies y - x \in M_+(B, \varphi)$ ,
- c)  $x \in B, y \in B, x \leq y \implies y - x \in R_+(B, \varphi)$ ,
- d)  $x \in B, y \in B, x \leq y \implies \varphi(y) - \varphi(x) = \inf_{u \in B, y - \varphi \leq u} \varphi(u)$ ;

*inoltre, vera a) e, quindi, b), c) e d), si ha*

$$(3.1) \quad B \subset R_+(B, \varphi), \forall x \in B : \varphi^{(1)}(x) = \varphi(x).$$

Osservazione 1 — A causa di (2.3), (2.4) e (2.5) la d) e, quindi, la a), la b) e la c) del lemma precedente è verificata ogni qualvolta è verificata la condizione seguente

$$(**) \quad x \in B, y \in B, x \leq y \implies y - x \in B.$$

Sussiste la seguente

PROP. 2 — *Se è verificata la condizione (\*\*), per un arbitrario elemento  $x$  di  $E$  le seguenti due proprietà sono equivalenti:*

- a)  $x \in R_+(B, \varphi)$ ,
- b)  $\forall \varepsilon \in \mathbf{R}_+^* \exists y \in B \exists z \in B \exists' y \leq x \leq z, \varphi(z) - \varphi(y) < \varepsilon$ .

*Dim.* a)  $\implies$  b). Sia  $x \in R_+(B, \varphi)$  e, quindi (def. 1),  $x \in M_+(B, \varphi) \cap B^*$  e sia  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^*$ . Esiste, allora,  $z \in B$  tale che  $x \leq z$  e  $\varphi(z) < \varphi^{(1)}(x) + \frac{\varepsilon}{2}$  ovvero, per (3.1) e per la prop. 1,  $\varphi^{(1)}(z - x) < \frac{\varepsilon}{2}$ . Analogamente, essendo  $z - x \in R_+(B, \varphi)$ , esiste  $w \in B$  tale che  $z - x \leq w$  e  $\varphi(w) < \varphi^{(1)}(z - x) + \frac{\varepsilon}{2}$ . Posto  $w' = \inf(w, z)$ , a causa di (\*) risulta  $w' \in B$  e, come è ovvio,  $z - x \leq w' \leq z$  nonché  $\varphi(w') \leq \varphi(w) < \varphi^{(1)}(z - x) + \frac{\varepsilon}{2} < \varepsilon$ . Dopo ciò, po-

sto  $y = z - w'$ , a causa di (\*\*\*) consegue  $y \in B$ ,  $y \leq x$  e, inoltre, per (2.3),  $\varphi(z) - \varphi(y) = \varphi(w') < \varepsilon$ .

b)  $\implies$  a). Sia  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^*$  e siano  $y$  e  $z$  quelli previsti in b). È intanto, a causa di (2.1),  $x \in B^*$ . Dopo ciò, si fissi ad arbitrio  $u \in B$ . Essendo  $y \leq x \leq z$ , si ha  $\inf(u, x) \leq \inf(u, z)$  e  $u - \inf(u, x) \leq u - \inf(u, y)$  nonché  $y - \inf(u, y) \leq z - \inf(u, z)$  cioè  $\inf(u, z) - \inf(u, y) \leq z - y$ . Da qui, tenuto conto di (\*), di (\*\*), di (2.3) e di (2.4), consegue

$$\begin{aligned} \varphi^*(\inf(u, x)) + \varphi^*(u - \inf(u, x)) &\leq \varphi(\inf(u, z)) + \\ + \varphi(u - \inf(u, y)) &\leq \varphi(u) + \varphi(z - y) < \varphi(u) + \varepsilon. \end{aligned}$$

Ciò, tenuto conto del lem. 2, prova che  $x \in M_+(B, \varphi)$  e, quindi,  $x \in R(B, \varphi)$ .

Dalla proposizione precedente e dalla prop. 1 consegue in modo ovvio il seguente

COROLL. 1 — *Nelle ipotesi e con le notazioni della prop. 2,  $\varphi^{(1)}$  è l'unica forma lineare positiva su  $R(B, \varphi)$  la cui restrizione a  $B$  coincide con  $\varphi$ .*

n. 4 — Siano ancora  $B$  e  $\varphi$  quelli del n. 3 e si supponga adesso che lo spazio di Riesz  $E$  verifichi la condizione che ogni successione monotona crescente maggiorata di suoi elementi abbia estremo superiore (o, equivalentemente, che ogni successione monotona decrescente minorata di suoi elementi abbia estremo inferiore). Si supponga, ulteriormente, che sia verificata la seguente condizione <sup>2)</sup>

$$(***) \quad (x_n)_{n \in \mathbf{N}} \in B^{\mathbf{N}}, \forall n \in \mathbf{N}: x_{n+1} \leq x_n, \inf_n x_n = 0 \implies \inf_n \varphi(x_n) = 0.$$

Sussiste, allora, il seguente lemma la cui dimostrazione è ottenuta trasferendo al caso in esame, con opportune modifiche, il teor. 3.7. di [1].

LEM. 4 — *Se  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$  è una successione di elementi di  $B$  convergente per l'ordine a 0 (cfr. [3]: def. II.6.1.; [4]: XII, 2, def. 2) e se, inoltre, esiste un elemento  $y$  di  $B$  tale che per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si abbia  $x_n \leq y$ , risulta  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi(x_n) = 0$ .*

Dim. Siano  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$  e  $y$  quelle previste nell'asserto. Si ponga, per ogni  $m \in \mathbf{N}$  e per ogni  $n \in \mathbf{N}$ , con  $m \leq n$ ,

$$y_{m,n} = \sup_{m \leq k \leq n} x_k.$$

<sup>2)</sup> Si denota con  $B^{\mathbf{N}}$  l'insieme delle successioni di elementi di  $B$ .

Evidentemente, risulta

$$(4.1) \quad m \in \mathbf{N}, n \in \mathbf{N}, m \leq n \implies y_{m,n} \in B,$$

$$(4.2) \quad m \in \mathbf{N}, p \in \mathbf{N}, q \in \mathbf{N}, m \leq p \leq q \implies y_{m,p} \leq y_{m,q},$$

$$(4.3) \quad p \in \mathbf{N}, q \in \mathbf{N}, m \in \mathbf{N}, p \leq q \leq m \implies y_{q,m} \leq y_{p,m},$$

$$(4.4) \quad m \in \mathbf{N}, n \in \mathbf{N}, m \leq n \implies x_m \leq y_{m,n} \leq y.$$

Da (4.1), (4.2) e (4.4) consegue che per ogni  $m \in \mathbf{N}$  la successione numerica  $(\varphi(y_{m,m+n}))_{n \in \mathbf{N}}$  è convergente. Dopo ciò, fissato ad arbitrio  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^*$ , sia  $(n_m)_{m \in \mathbf{N}}$  una successione di interi naturali verificante le seguenti condizioni:

$$(4.5) \quad \forall m \in \mathbf{N} : m \leq n_m \leq n_{m+1},$$

$$(4.6) \quad m \in \mathbf{N}, n_m \leq n \implies \varphi(y_{m,n}) - \varphi(y_{m,n_m}) < \frac{\varepsilon}{2^{m+1}}.$$

Si ponga, per ogni  $m \in \mathbf{N}$ ,  $z_m = y_{m,n_m}$ . Da (4.1), (4.4) e (4.5) consegue che per ogni  $m \in \mathbf{N}$  risulta  $z_m \in B$  e, inoltre,

$$(4.7) \quad \forall m \in \mathbf{N} : x_m \leq z_m.$$

D'altra parte, per ogni  $p \in \mathbf{N}$  si ha  $\inf_m z_m = \inf_m y_{m,n_m} = \inf_m (\sup_{m \leq k \leq n_m} x_k) \leq \sup_{p \leq k \leq n_p} x_k \leq \sup_{p \leq k} x_k$  e, quindi,

$$0 \leq \inf_m z_m \leq \inf_p (\sup_{p \leq k} x_k) = \limsup_{p \rightarrow \infty} x_p = 0$$

donde

$$(4.8) \quad \inf_m z_m = 0.$$

Si ponga, per ogni  $m \in \mathbf{N}$ ,  $u_m = \inf_{0 \leq k \leq m} z_k$ . Evidentemente, per ogni  $m \in \mathbf{N}$  è  $u_m \in B$  e, inoltre,  $u_{m+1} \leq u_m$ . Ulteriormente, essendo  $0 \leq u_m \leq z_m$ , a causa di (4.8) risulta  $\inf_m u_m = 0$  e, quindi, per (\*\*\*)  $\inf_m \varphi(u_m) = 0$ . Inoltre, per ogni  $m \in \mathbf{N}$  con  $1 \leq m$  e per ogni  $k = 0, 1, \dots, m$  si ha

$$\sum_{j=0}^{m-1} z_j + z_m \leq \sum_{j=0}^{m-1} (\sup_{j \leq l \leq m} z_l) + z_m$$

e, quindi,

$$(4,9) \quad \forall m \in \mathbf{N}, 1 \leq m: \sum_{j=0}^m z_j + z_m \leq \sum_{j=0}^{m-1} \left( \sup_{j \leq l \leq m} z_l \right) + u_m.$$

D'altra parte, per ogni  $m \in \mathbf{N}$  con  $1 \leq m$  e per ogni  $j = 0, 1, \dots, m-1$ , a causa di (4.2), (4.3) e (4.5) si ha  $\sup_{j \leq l \leq m} z_l \leq \sup_{j \leq l \leq m} y_{l, n_l} \leq y_{j, n_m}$  e, quindi, per (4.9)

$$\forall m \in \mathbf{N}, 1 \leq m: \sum_{j=0}^{m-1} z_j + z_m \leq \sum_{j=0}^{m-1} y_{j, n_m} + u_m$$

da cui, per (4.7),

$$\varphi(x_m) \leq \varphi(u_m) + \sum_{j=0}^{m-1} (\varphi(y_{j, n_m}) - \varphi(y_{j, n_j}))$$

donde, per (4.5) e (4.6),  $\varphi(x_m) \leq \varphi(u_m) + \varepsilon$ . Ma, allora, per quanto sopra, si ha  $0 \leq \limsup_{n \rightarrow \infty} \varphi(x_n) \leq \varepsilon$  da cui, tenuto conto dell'arbitrarietà di  $\varepsilon$  ed essendo  $0 \leq \liminf_{n \rightarrow \infty} \varphi(x_n)$ , consegue  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi(x_n) = 0$ .

Ferme restando le ipotesi fatte su E e B all'inizio del presente n. 4, si supponga, come nella prop. 2, che sia verificata anche la seguente condizione

$$(*) \quad x \in B, y \in B, x \leq y \implies y - x \in B.$$

Sussiste, allora, il seguente

TEOR. 1 — *Le seguenti tre proprietà sono equivalenti:*

a)  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}} \subset B^{\mathbf{N}}, \forall n \in \mathbf{N} : x_{n+1} \leq x_n, \inf_n x_n = 0 \implies \inf_n \varphi(x_n) = 0,$

b) (G. ARZELÀ) se  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$  è una successione di elementi di  $R(B, \varphi)$  convergente per l'ordine verso un elemento  $x$  di  $R(B, \varphi)$  e se esiste un elemento positivo  $y$  di  $R(B, \varphi)$  tale che per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si abbia  $|x_n| \leq y$ , risulta  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi^{(1)}(|x_n - x|) = 0$  e, quindi,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi^{(1)}(x_n) = \varphi^{(1)}(x)$ ,

c)  $\varphi^{(1)}$  è sequenzialmente continua<sup>3)</sup> (e, quindi, un integrale di Daniell).

<sup>3)</sup> Una forma lineare positiva  $\mu$  su un sottospazio di Riesz L di E si dice sequenzialmente continua quando verifica la seguente condizione

$$(x_n)_{n \in \mathbf{N}} \in L^{\mathbf{N}}, \forall n \in \mathbf{N} : x_n \leq x_{n+1}, x \in L, \sup_n x_n = x \implies \sup_n \mu(x_n) = \mu(x).$$

Dim. a)  $\implies$  b). Siano  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$ ,  $x$  e  $y$  quelli previsti in b). Essendo, (prop. 1),  $|x| + y \in R_+(B, \varphi)$  e, quindi (def. 1),  $|x| + y \in B^*$ , esiste  $u \in B$  tale che  $|x| + y \leq u$ . Ancora per la prop. 1, per ogni  $n \in \mathbf{N}$  è  $|x_n - x| \in R_+(B, \varphi)$  e, quindi, a causa della prop. 2 esiste una successione  $(y_n)_{n \in \mathbf{N}}$  di elementi di  $B$  tale che per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si abbia  $y_n \leq |x_n - x|$  e  $\varphi^{(1)}(|x_n - x|) < \varphi(y_n) + \frac{1}{n+1}$  (cfr. prop. 1 e (3.1)). Da qui, convergendo a 0 per l'ordine la successione  $(|x_n - x|)_{n \in \mathbf{N}}$  consegue che converge a 0 per l'ordine anche la successione  $(y_n)_{n \in \mathbf{N}}$ . Inoltre, per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si ha  $|x_n - x| \leq |x| + y$  e, quindi, per quanto sopra,  $y_n \leq u$ . Dopo ciò, a causa del lemma precedente, da a) consegue  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi(y_n) = 0$  e, conseguentemente,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi^{(1)}(|x_n - x|) = 0$  nonché  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi^{(1)}(x_n) = \varphi^{(1)}(x)$ .

b)  $\implies$  c). Sia  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$  una successione monotona crescente di elementi di  $R(B, \varphi)$  e sia  $x \in R(B, \varphi)$  tale che  $\sup_n x_n = x$ . Se per ogni  $n \in \mathbf{N}$  è  $x_n \in R_+(B, \varphi)$  e, quindi,  $x \in R_+(B, \varphi)$ , essendo  $x_n \leq x$ , a causa di b) risulta  $\sup_n \varphi^{(1)}(x_n) = \varphi^{(1)}(x)$ . Da qui, tenuto conto della prop. 1, si passa al caso generale considerando la successione  $(x_n - x_0)_{n \in \mathbf{N}}$ .

c)  $\implies$  a). Consegue ovviamente da (3.1) (cfr. osserv. 1 del n. 3).

n. 5 — Sia di nuovo  $E$  uno spazio di Riesz arbitrario, sia  $L$  un *sottospazio di Riesz* di  $E$  e sia  $\mu$  una *forma lineare positiva* su  $L$ . Denotato con  $L_+$  il cono convesso degli elementi positivi di  $L$  e denotata ancora con  $\mu$  la restrizione di  $\mu$  a  $L_+$ , siffatti  $L_+$  e  $\mu$  verificano le medesime proprietà di  $B$  e  $\varphi$  di cui nel n. 2. Dopo ciò, se  $R(L, \mu)$  è l'insieme degli elementi di  $E$  integrabili secondo Riemann rispetto a  $\mu$  e se per ogni  $x \in R(L, \mu)$  si denota con  $\mu^{(1)}(x)$  l'integrale di  $x$  rispetto a  $\mu$  (cfr. def. 1), poiché nel caso in esame sono ovviamente verificate le condizioni (\*) e (\*\*\*) del n. 3 nonché la (3.1), dalla prop. 1 e dal coroll. 1 consegue che

PROP. 3 —  $R(L, \mu)$  è un *sottospazio di Riesz* di  $E$  *includente*  $L$  e  $\mu^{(1)}$  è l'unica *forma lineare positiva* su  $R(L, \mu)$  la cui restrizione ad  $L$  coincide con  $\mu$ .

Si passa a riconoscere che

PROP. 4 — Per un arbitrario elemento  $x$  di  $E$  le seguenti due proprietà sono equivalenti:

a)  $x \in R(L, \mu)$ ,

b)  $\forall \varepsilon \in \mathbf{R}_+^* \exists y \in L \exists z \in L \ni y \leq x \leq z, \mu(z) - \mu(y) < \varepsilon$ .

*Dim.* a)  $\implies$  b). Sia  $x \in R(L, \mu)$  e, quindi (prop. 3)  $x^+ \in R(L, \mu)$  e  $x^- \in R(L, \mu)$  e sia  $\varepsilon \in \mathbf{R}^*$ . A causa di a)  $\implies$  b) della prop. 2 esistono, allora,  $y', z', y''$  e  $z''$  in  $L_+$  tali che  $y' \leq x^+ \leq z', y'' \leq x^- \leq z''$  e  $\mu(z') - \mu(y') < \frac{\varepsilon}{2}$ ,  $\mu(z'') - \mu(y'') < \frac{\varepsilon}{2}$ . Dopo ciò, posto  $y = y' - z''$  e  $z = z' - y''$ , risulta  $y \in L, z \in L, y \leq x \leq z$  nonché  $\mu(z) - \mu(y) = \mu(z') - \mu(y') + \mu(z'') - \mu(y'') < \varepsilon$ .

b)  $\implies$  a). Sia  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^*$  e siano  $y$  e  $z$  come in b). È, intanto,  $y^+ \leq x^+ \leq z^+$  e  $z^- \leq x^- \leq y^-$  con  $y^+, z^+, z^-$  e  $y^-$  in  $L_+$ . Ulteriormente, si ha  $z^+ - y^+ \leq z - y$  e  $y^- - z^- \leq z - y$  donde  $\mu(z^+) - \mu(y^+) < \varepsilon$  e  $\mu(y^-) - \mu(z^-) < \varepsilon$ . Da qui, a causa di b)  $\implies$  a) della prop. 2 consegue  $x^+ \in R(L, \mu)$ ,  $x^- \in R(L, \mu)$  e, quindi (prop. 3) la a).

Se, da ultimo, lo spazio di Riesz  $E$  verifica la condizione che ogni successione monotona crescente maggiorata di suoi elementi abbia estremo superiore, il teor. 1 dà luogo al seguente

TEOR. 2 — *Le seguenti tre proprietà sono equivalenti:*

a)  $\mu$  è sequenzialmente continua (e, quindi, un integrale di Daniell),

b) se  $(x_n)_{n \in \mathbf{N}}$  è una successione di elementi di  $R(L, \mu)$  convergente per l'ordine verso un elemento  $x$  di  $R(L, \mu)$  e se esiste un elemento positivo  $y$  di  $R(L, \mu)$  tale che per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si abbia  $|x_n| \leq y$ , risulta  $\lim_{n \rightarrow \infty} \mu^{(1)}(|x_n - x|) = 0$  e, quindi,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \mu^{(1)}(x_n) = \mu^{(1)}(x)$ ,

c)  $\mu^{(1)}$  è sequenzialmente continua (e, quindi, un integrale di Daniell).

*Dim.* Invero, la a) equivale alla condizione seguente (cfr. <sup>3)</sup>)

$$(x_n)_{n \in \mathbf{N}} \in (L_+)^{\mathbf{N}}, \forall n \in \mathbf{N} : x_{n+1} \leq x_n, \inf_n x_n = 0 \implies \inf_n \mu(x_n) = 0.$$

n. 6 — I risultati precedenti si possono riferire, in particolare, al caso degli spazi di Riesz di funzioni reali. Più precisamente, sia  $E$  un insieme arbitrario e sia  $L$  uno spazio di Riesz di funzioni reali definite in  $E$  (cioè un sottospazio di Riesz dello spazio di Riesz  $F(E, \mathbf{R})$  di tutte le funzioni reali definite in  $E$ ). Allora, se  $I$  è una forma lineare positiva su  $L$ , denotato con  $R(L, I)$  l'insieme delle funzioni integrabili secondo Riemann rispetto a  $I$  e denotato per ogni  $f \in R(L, I)$  con  $\mu^{(1)}(f)$  l'integrale di Riemann di  $f$  rispetto a  $I$ , per siffatti  $R(L, I)$  e  $I^{(1)}$  sussistono le prop. 3 e 4 nonché, ormai senza alcuna restrizione, il teor. 2.

È facile riconoscere, nel caso in esame, l'ulteriore

PROP. 5 — Se  $L$  verifica la proprietà di Stone <sup>4)</sup>

$$(6.1) \quad f \in L \implies \inf(I_E, f) \in L$$

anche  $R(L, I)$  verifica tale proprietà e se, inoltre,  $L$  è un'algebra sul corpo reale  $\mathbf{R}$  ed è formata da funzioni limitate, anche  $R(L, I)$  verifica le stesse proprietà.

Sia, ancora più in particolare,  $A$  un anello di parti di  $E$  e sia  $\mu$  una funzione d'insieme additiva e positiva su  $A$ . Denotato con  $L(A)$  l'insieme delle funzioni semplici rispetto ad  $A$ , siffatto  $L(A)$  è notoriamente uno spazio di Riesz di funzioni reali definite in  $E$  verificante la proprietà di Stone (6.1) e lo stesso è un'algebra sul corpo reale  $\mathbf{R}$  formata da funzioni limitate. Dopo ciò, denotata con  $I_\mu$  la forma lineare (positiva) canonicamente associata a  $\mu$  cioè l'unica forma lineare su  $L(A)$  verificante la condizione  $I_\mu(\varphi_X) = \mu(X)$  per ogni  $X \in A$  <sup>5)</sup>, una funzione reale definita in  $E$  si darà integrabile secondo Riemann rispetto a  $\mu$  se e soltanto se essa è integrabile rispetto a  $I_\mu$ . Denotato con  $R(A, \mu)$  l'insieme delle funzioni integrabili secondo Riemann rispetto  $\mu$  e per ogni  $f \in R(A, \mu)$  con  $I_\mu^{(1)}(f)$  l'integrale di  $f$ , da tutto quanto precede consegue la

PROP. 6 —  $R(A, \mu)$  è uno spazio di Riesz verificante la proprietà di Stone (6.1) ed includente  $L(A)$ . Lo stesso è, inoltre, un'algebra sul corpo  $\mathbf{R}$  formata da funzioni limitate ed una funzione  $f$  definita in  $E$  è integrabile secondo Riemann rispetto a  $\mu$  se e soltanto se per ogni  $\varepsilon \in \mathbf{R}_+^*$  esistono  $g$  e  $h$  in  $L(A)$  tali che  $g \leq f \leq h$  e  $I_\mu(h) - I_\mu(g) < \varepsilon$ . Ulteriormente,  $I_\mu^{(1)}$  è l'unica forma lineare positiva su  $R(A, \mu)$  la cui restrizione a  $L(A)$  coincide con  $I_\mu$ .

Sussiste, da ultimo, il seguente

TEOR. 3 — Le seguenti tre proprietà sono equivalenti:

- a)  $\mu$  è una misura,
- b) se  $(f_n)_{n \in \mathbf{N}}$  è una successione di elementi di  $R(A, \mu)$  convergente verso un elemento  $f$  di  $R(A, \mu)$  e se esiste  $g \in R(A, \mu)$  tale che per ogni  $n \in \mathbf{N}$  si abbia  $|f_n| \leq g$ , risulta  $\lim_{n \rightarrow \infty} I_\mu^{(1)}(|f_n - f|) = 0$  e, quindi,  $\lim_{n \rightarrow \infty} I_\mu^{(1)}(f_n) = I_\mu^{(1)}(f)$ ,
- c)  $I_\mu^{(1)}$  è sequenzialmente continua (e, quindi, un integrale di Daniell).

<sup>4)</sup> Con  $I_E$  si denota la funzione costante di costante valore 1.

<sup>5)</sup> Con  $\varphi_X$  si denota la funzione caratteristica di  $X$ .

BIBLIOGRAFIA

- [1] LUXEMBURG W. A. J. *The abstract Riemann integral and a theorem of G. Fichtenholz on equality ecc.* Indagat. Mathem., vol. XXIII, fasc. 5, Amsterdam (1961).
- [2] PUGLISI M. A. *Seminorme di Beppo Levi ed integrali di Daniell ecc.* « Ricerche di Matematica », vol. XVIII, fasc. 2 (1969).
- [3] VULIKH B. Z. *Introduction to the theory of partially ordered spaces.* Wol.-Noord. Scient. publicat. LTD, Groningen (1967).
- [4] YOSIDA K. *Functional Analysis.* Springer-Verlag, Berlin (1965).
- [5] ZAAANEN A. C. *An Introduction to the Theory of Integration.* Amsterdam, New York (1958).

## Il cuore del *Limulus polyphemus*: istologia e morfologia del ganglio cardiaco

*Nota della Dr. Milena Kemali  
presentata dal socio ordinario Antonietta Orrù*

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Lo studio istologico condotto sul ganglio cardiaco del *Limulus polyphemus* ha evidenziato — in accordo coi risultati di precedenti AA. — neuroni di diverse dimensioni e di diversi tipi. È stata inoltre notata una intricata rete alla cui formazione partecipano, oltre elementi connettivali e gliali, anche cellule nervose isolate o gruppi di cellule di diversi tipi racchiusi in capsule comuni.

SUMMARY. — The histological investigation carried out on the cardiac ganglion of *Limulus polyphemus* has evidenced neurons of different sizes and types, this being in accordance with the findings of previous AA. It has been noticed furthermore that isolated cells or groups of several types of cells enclosed in a common well individualized capsule participate together with connective and glial elements to the formation of an intricate, intermingled fibrous net.

### INTRODUZIONE

Nel 1899 PATTEN e REDENBAUGH riconoscevano sul muscolo cardiaco del *Limulus polyphemus* la presenza di un plesso nervoso e di cellule gangliari.

Nel 1904 CARLSON, mediante dei semplici esperimenti effettuati sul cuore di questo animale poteva affermare che la genesi del ritmo cardiaco è di origine nervosa.

La teoria dell'automatismo cardiaco di origine neurogena veniva successivamente confermata nel *Limulus* ad opera di altri Autori che utilizzavano sperimentazioni sia elettrofisiologiche che farmacologiche (GARREY, 1932; HEINBECKER, 1933, 1936; ARMSTRONG et al., 1939; PROSSER, 1943; KRIJGSMAN, 1952).

Il fatto che il complesso evento funzionale cardiaco del *Limulus* sia regolato da una catena gangliare intrinseca che presenta il vantaggio di essere formata da pochi tipi di cellule nervose — alcune delle quali di dimensioni notevoli — unito alla facile accessibilità a quest'organo situato com'è dorsalmente agli altri visceri, subito al di sotto del carapace, ha reso il cuore di questo artropodo un materiale ideale per coloro che cer-

cano di spiegare complesse manifestazioni funzionali fisiologiche quali il meccanismo dell'automatismo e la natura della inibizione.

Attraverso una analisi dei numerosi dati esistenti in letteratura ed attraverso un esame dei preparati istologici approntati nel nostro Laboratorio ci proponiamo di dare un piccolo contributo circa la struttura anatomica del ganglio nervoso del cuore di questo animale, contributo che, seppure minimo, possa essere di utilità a coloro che affrontano gli interrogativi che ancora esistono sulla funzionalità cardiaca con mezzi che non siano quelli prettamente morfologici.

#### MATERIALE E METODI

Gli esemplari di *Limulus polyphemus*<sup>1)</sup> provenivano dalla Stazione di Biologia Marina di Woods Hole, Mass., USA, e venivano mantenuti in acqua di mare fino al momento del sacrificio.

Trascurando i metodi di colorazione usualmente adoperati per mettere in evidenza l'innervazione del cuore dei crostacei ed artropodi in generale, quali il bleu di metilene e il bianco di rongalite (ALEXANDROWICZ, 1932) o il cloruro d'oro (FEDELE, 1942), abbiamo preferito adoperare i metodi specifici per la colorazione del tessuto nervoso dei vertebrati e cioè il metodo Golgi (classico e rapido), il metodo Nissl ed il metodo Bodian.

La fissazione per il Nissl, per il Bodian e per il Golgi classico è stata effettuata in formalina al 10%.

La inclusione è stata effettuata in tissuemat ed i tagli sono stati effettuati allo spessore di 10 micron per il Bodian, di 15 micron per il Nissl e di 50 micron per il Golgi, sia quello classico che quello rapido.

I tagli sono stati effettuati nelle tre direzioni: orizzontale, trasversale e sagittale per il Golgi rapido; orizzontale e sagittale per il Golgi classico; sagittale per il Nissl e per il Bodian.

Esaminiamo prima le caratteristiche strutturali e funzionali del cuore del *Limulus* quali ci sono fornite dalla letteratura; daremo poi i risultati delle osservazioni sul nostro materiale istologico.

#### CARATTERISTICHE STRUTTURALI E FUNZIONALI

Il cuore del *Limulus* è formato da un grande intreccio di fibre muscolari striate che si irradiano da un connettivo di supporto — la membrana di base — all'esterno della quale vi è uno strato di spesse fibre elastiche (PATTEN e REDENBAUGH, 1899).

---

<sup>1)</sup> Più esattamente la specie va denominata *Xiphosura* (*Limulus* Muller 1785) *polyphemus* (L.).

Le fibre muscolari si ramificano e si anastomizzano riccamente, secondo MEEK (1909), a formare un sincizio. In mancanza di osservazioni al microscopio elettronico non si può affermare oggi che si tratti veramente di una struttura sinciziale, per quanto sia stata eccezionalmente riconosciuta come sinciziale la struttura del muscolo cardiaco di un merostoma (*Tachypleus tridentatus*) da KAVAGUTI 1963). <sup>2)</sup>

È comunque da rilevare che il muscolo cardiaco non si comporta come un'entità fisiologica.

Il ciclo cardiaco del cuore del *Limulus* consiste nell'alternarsi ritmico della contrazione del muscolo cardiaco (sistole) e del suo rilasciamento (diastole). La capacità del muscolo cardiaco di contrarsi e rilasciarsi ritmicamente senza stimoli esterni è opera del « pacemaker » situato nel ganglio nervoso cardiaco. Tale ganglio si trova situato dorsalmente al cuore nella sua porzione mediana lungo il decorso del nervo cardiaco mediano del quale costituisce diversi ispessimenti particolarmente evidenti nel 4°, 5° e 6° segmento cardiaco. Esso costituisce (assieme ai due nervi cardiaci laterali che decorrono lateralmente agli osti e paralleli al tronco cardiaco principale con il quale si ramificano e si anastomizzano) l'innervazione intrinseca del cuore.

Il ritmo cardiaco è inoltre regolato da una innervazione estrinseca proveniente dal sistema nervoso centrale. Nel *Limulus* (Fig. 1) consiste dei nervi emali. Quelli che provengono dal ganglio cefalico portano al cuore fibre inibitrici che agiscono direttamente sul ganglio automatico (CARLSON, 1905). Quelli che provengono dai gangli toracici portano al cuore fibre acceleratrici. Il plesso nervoso situato sulla superficie del cuore, formato dalle ramificazioni dell'innervazione intrinseca ed estrinseca, è frammisto ad un intricato intreccio di fibre connettivali che rende difficoltosa la identificazione del percorso delle vie nervose.

Istologicamente il ganglio cardiaco del *Limulus* è costituito da fibre non mielinizzate di vari diametri e da cellule che vengono classificate secondo le dimensioni e secondo il numero dei loro prolungamenti (HEINBECKER, loc. cit.). Quelle giganti unipolari il cui assone si estende per quasi tutta la lunghezza del cordone misurano approssimativamente  $140 \times 100$  micron nei preparati al bleu di metilene (le dimensioni sono più piccole a causa di un maggiore raggrinzimento nei preparati all'argento). Tale tipo di cellule è assente nei primi e negli ultimi cardiomeri.

---

<sup>2)</sup> Al momento della pubblicazione della presente nota siamo venuti a conoscenza di un lavoro sulla ultrastruttura del muscolo cardiaco del *Limulus polyphemus* (LEYTON e SONNENBLICK, 1971). Per questi AA. il muscolo cardiaco del *Limulus* benché si discosti per alcuni dettagli ultrastrutturali da quello dei mammiferi è formato, come quest'ultimo, da unità cellulari separate.

Il secondo tipo di cellula è quello bipolare. Sono cellule poco numerose di dimensioni più piccole delle precedenti. Il loro diametro è inferiore di 15-20 micron rispetto alle unipolari in mezzo alle quali si trovano sparse.

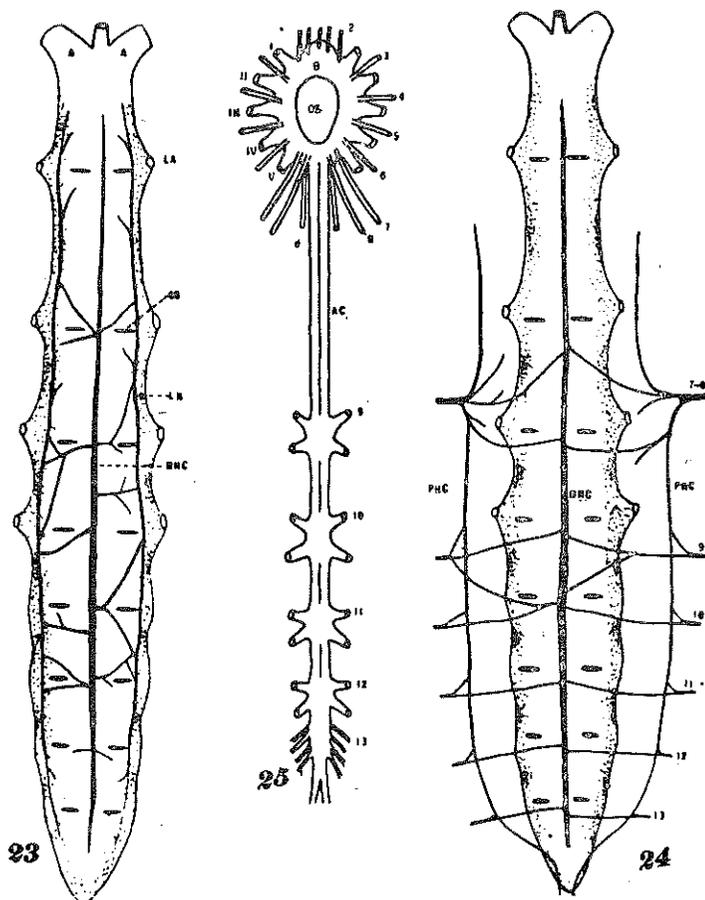


Fig. 1. — (Tratta da A. J. CARLSON, Biol. Bull. VIII, 123, 1905; Tavola VIII). Il cuore del *Limulus* visto dorsalmente con a sinistra l'innervazione intrinseca; a destra la innervazione estrinseca; al centro il sistema nervoso. A= arteria anteriore; AC= commissure addominali; LA= arteria laterale; LN= nervi laterali; MNC= corda nervosa mediana; PnC= nervi periferici; OE= apertura esofagea; OS= osti.

Il terzo tipo è multipolare e misura da 30 a 60 micron di diametro nei preparati all'argento. Queste cellule sono molto numerose e coprono la porzione più esterna di tutto il cordone nervoso ma sono meno numerose nei 3 o 4 segmenti anteriori.

I collaterali degli assoni delle cellule unipolari e multipolari passano all'esterno del cordone a far parte del plesso cardiaco generale.

Il FEDELE (1942) descrive dettagliatamente i vari costituenti del ganglio cardiaco classificandoli secondo la loro grandezza. Le grandi cellule possono essere piriformi unipolari, bipolari o con più di due prolungamenti; le medie sono sempre bipolari; le piccole — quando sono isolate evidenziano la multipolarità — sono riunite a formare una rete intercellulare intricatissima. Questo Autore ha il merito di descrivere anche i probabili rapporti

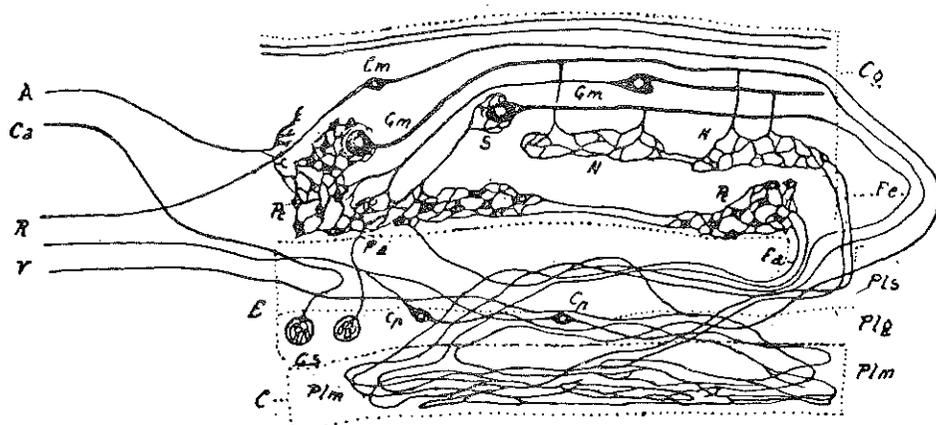


Fig. 2. — (Tratta da M. FEDELE, Arch. Zool. It., 30, 39, 1942; fig. 24, pag. 94). Le vie nervose del cuore del *Limulus polyphemus*. Schema rappresentante i rapporti intragangliari, con i centri della catena e con il cuore. A= fibre acceleratrici centrali; C= muscolo cardiaco; CG= cordone gangliare; CM= cellule di medie dimensioni del ganglio (probabilmente parasimpatiche); E= strati connettivali epicardici; FA= fibre afferenti al ganglio (alla rete di piccole cellule); FE= fibre efferenti dal ganglio (dalle grandi cellule motrici e cellule medie del ganglio); GM= grandi cellule motrici; GS= ricettori epicardici; PC= rete fibrocellulare di piccole cellule probabilmente simpatiche); PLG= plesso epicardico gangliato; PLM= plesso pre-espansionale ed espansioni miocardiche; PLS= plesso superficiale epicardico; R= fibre ritardatrici provenienti dai centri superiori; S= sinapsi fra grandi cellule motrici e rete di piccole cellule; V= fibre vasali che vanno alle arterie cardiache passando attraverso il plesso marginale.

fra i vari elementi, rapporti che avvengono tramite delle reti nervose che uniscono elementi della stessa specie e tramite un neuropilo che mette in contatto sinaptico elementi diversi dello stesso ganglio (Fig. 2). Egli mette inoltre in luce la esistenza di un plesso epicardico superficiale ed un plesso profondo che si insinua attraverso gli interstizi connettivali nel

miocardio rendendo quindi impossibile il distacco completo della porzione nervosa dalla porzione muscolare.

Il FEDELE descrive inoltre nel cuore del *Limulus* dei recettori sensoriali costituiti da plessi ed espansioni a rete o a gomitolo formati questi ultimi da avvolgimenti e ramificazioni di più fibre avvolti da capsule connettivali e distribuiti principalmente lungo la superficie del cuore ai lati del cordone mediano. « Collegato con i centri superiori, il ganglio cardiaco medio dorsale possiede in sé — secondo il FEDELE — tutte le strutture necessarie per esplicare, in piena autonomia, attività associative, coordinatrici e riflesse ».

Esperimenti condotti sul cuore del *Limulus* privato del suo ganglio nervoso hanno mostrato che non si ha un arresto del cuore, ma che il ritmo cardiaco continua seppure in maniera più lenta e a carattere peristaltico (DEMOOR e RIJLANT, 1933; HEINBECKER, loc. cit.; DUBUISSON, 1931). Non dimentichiamo che il cuore embrionale del *Limulus* ha un automatismo miogeno che a un certo stadio dello sviluppo deve trasferirsi ad elementi nervosi (CARLSON e MEEK, 1908). Nel cuore adulto l'automatismo miogeno è dominato dall'automatismo neurogeno che possiede un ritmo più veloce. Infatti sappiamo che invariabilmente la cellula che possiede il battito più rapido prende il comando del « pacemaking » (ADOLPH, 1967).

Anche esperimenti elettrofisiologici sono a favore dell'affermazione che il « pacemaker » neurogeno domina completamente l'automatismo miogeno basilico del cuore del *Limulus*.

Benchè gli impulsi ritmici originanti nel ganglio siano spontanei, essi sono influenzati dalla condizione del muscolo cardiaco. Infatti l'aumento della pressione intracardiaca provoca per un meccanismo riflesso un aumento della frequenza del battito (CARLSON, loc. cit.).<sup>3)</sup>

Un altro dato funzionale interessante riguardante il ganglio cardiaco del *Limulus* è dato dal risultato della sua stimolazione elettrica. Infatti un singolo stimolo produce una extra-sistole (GARREY, 1930), mentre la ripetizione dello stimolo provoca una inibizione della funzionalità del ganglio dapprincipio parziale e poi totale dipendente, tale inibizione, dalla frequenza e dalla intensità dello stimolo (GARREY e KNOWLTON, 1935).

## RISULTATI

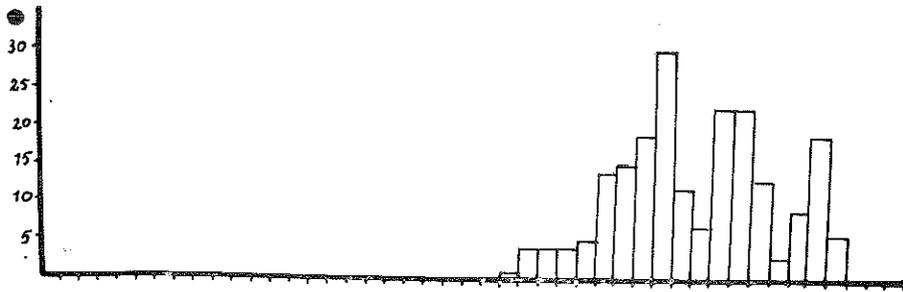
Gli elementi di maggior rilievo osservati nei nostri preparati istologici sul ganglio cardiaco del *Limulus* sono le cellule giganti e una struttura a rete ricca e polimorfa nelle cui maglie si trovano scaglionati gli altri elementi cellulari del ganglio cardiaco.

---

<sup>3)</sup> Recentemente è stato osservato che il ritmo cardiaco può essere alterato anche da stimoli visivi (CORNING e VON BURC, 1968).

Le cellule giganti sono di dimensioni notevoli (Tav. I B) anche quando vengono paragonate alla grandezza totale del ganglio come è mostrato dalla Tav. I A, che rappresenta una sezione trasversa del ganglio cardiaco impregnato col metodo Golgi. Purtroppo non è stato possibile mettere in evidenza alcun prolungamento che fuoriesca da questa cellula, ma per le sue dimensioni abbiamo la certezza che si tratti delle grandi cellule unipolari evidenziate dagli altri AA, elementi che probabilmente hanno la funzione di « pacemaker » (HEINBECKER, loc. cit.).

In una serie trasversa completa, impregnata col metodo Golgi rapido, queste cellule sono state contate in ogni sezione. Il loro numero totale è di 210. Esse sono distribuite lungo tutta la lunghezza del cordone nervoso secondo il grafico qui illustrato dove sulla ascissa è rappresentato tutto il cordone nervoso suddiviso in porzioni trasverse di 1.250 micron e sulla



ordinata il numero delle cellule giganti presenti in ogni porzione. Come si vede la porzione anteriore è totalmente priva di questo tipo di cellule che iniziano a metà circa del ganglio e terminano quasi alla fine di esso distribuendosi in base al loro addensamento in tre gruppi distinti.

HEINBECKER (loc. cit.) in un lavoro mirante alla identificazione della cellula « pacemaker » fa una correlazione numerica fra due cellule giganti e le cellule multipolari e trova in un caso che 1 cellula gigante è in associazione con 23 cellule multipolari e nell'altro che è in associazione con 37. Facendo una media fra questi due valori e sapendo che le cellule giganti sono 210 il totale delle cellule multipolari dovrebbe essere di 6.300.

Alcune volte queste cellule giganti sono disposte appaiate e in questo caso il filamento che le avvolge e che rappresenta la capsula esterna connettiva si intreccia a guisa di 8 racchiudendo i due pirenofori delle cellule nel tondino della cifra (Tav. II A, D e E). Il loro nucleo è sempre eccentrico ed i nucleoli non sono mai meno di due (Tav. II, B e C). Delle volte nell'interno dell'involucro che le avvolge sono inglobate cellule di dimensioni notevoli aventi un nucleo rotondo (Tav. I, C). Queste cellule inglobate potrebbero essere cellule satelliti. Le cellule giganti nel tratto di cordone in cui sono presenti si trovano distribuite indifferentemente in tutto

lo spessore del ganglio senza mostrare preferenza per una particolare posizione.

La struttura a rete è formata da un grande intreccio di fibre che si anastomizzano riccamente fra loro dando l'impressione di una struttura senza soluzione di continuità. Infatti le cellule, di solito a due prolungamenti, che si trovano scaglionate in questo intreccio di fibre di cui è difficile dire quanto appartenga a fibre connettivali, quanto a fibre nervose e quanto ad elementi gliali, perdono apparentemente la loro individualità (Tav. III, A). Invece le cellule multipolari riescono a conservare la loro fisionomia strutturale forse anche perchè sono di dimensioni maggiori (Tav. III, B). Delle volte sono stati notati, benchè mimetizzati nella rete diffusa, degli aggruppamenti di diversi elementi appartenenti a differenti categorie cellulari incapsulati in un involucro comune.

Per quanto riguarda il fascio di fibre che decorre lungo la faccia dorsale del cuore, questo invia ad intervalli regolari delle ramificazioni che si approfondano fra le fibre muscolari come è ben visibile dalla Tav. IV, che è una sezione sagittale del cuore condotta a livello mediano. Fra le fibre muscolari, subito sotto il ganglio sono stati notati, nei preparati colorati col metodo di Nissl, dei grossi nuclei cellulari rotondeggianti. Potrebbero essere gli elementi del plesso profondo a cui allude il FEDELE oppure dei neuroni motori.

#### DISCUSSIONE

Che il ganglio cardiaco del *Limulus* possenga gli elementi del « pacemaker » è fuor di dubbio e che le cellule giganti siano le depositarie del complesso programma che regola il ritmo cardiaco intrinseco è probabile. Ma se l'alternarsi ritmico di periodi di attività con periodi di riposo dipenda da connessioni reciproche fra la cellula « pacemaker » e i neuroni che questa controlla o sia dovuto a complesse funzioni esplicate da neuroni individuali o riuniti in gruppi ben definiti non è ancora chiaro. Nè è chiaro per quale meccanismo legato a una particolare struttura si abbia una inibizione della attività del ganglio — separato dalla innervazione estrinseca — in seguito ad appropriati stimoli sul ganglio stesso (GARREY e KNOWLTON loc. cit.).

Gli interrogativi che esistono sulla funzionalità cardiaca del *Limulus* sono ancora molti benchè KRUGSMAN (1952) nelle conclusioni al suo lavoro sui meccanismi « pacemaker » del cuore degli artropodi dichiara: « There is only one arthropod in which the heart mechanism is clearly understood, namely, *Limulus* ».

Nella Fig. 3 l'Autore presenta la ricostruzione del più probabile mec-

canismo « pacemaker » ricavata dai dati sperimentali (oltre la letteratura già citata: CARLSON, 1922; RIJLANT, 1932; GARREY, 1942), e presentata come ipotesi. « In at least one case *Limulus* there is overwhelming histological, physiological and pharmacological evidence that this hypothesis is true »

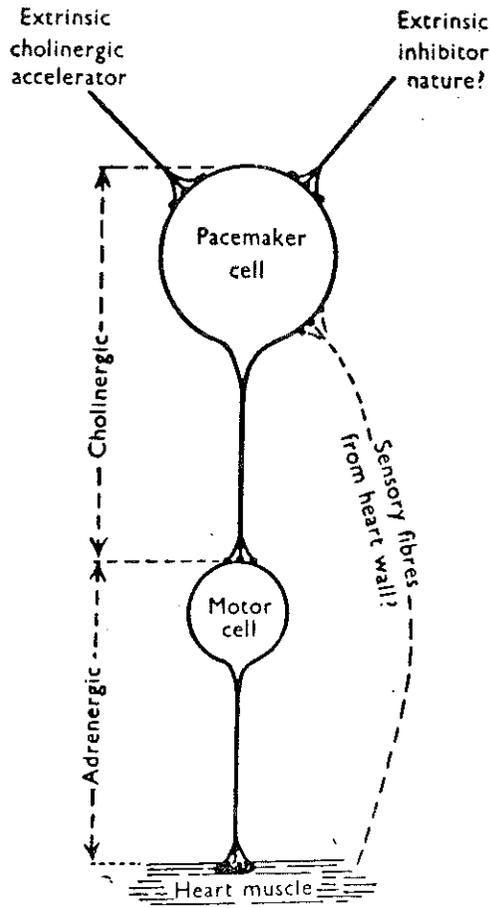


Fig. 3. — (Tratta da B. J. KRIGSMAN, Biol. Rev. 27, 320, 1952, pag. 939).

Schema di probabile meccanismo di funzionamento del « pacemaker » cardiaco negli artropodi.

Dai risultati istologici ottenuti la struttura del ganglio cardiaco del *Limulus* è di gran lunga più complessa di questa schematizzazione e fra la cellula « pacemaker » ed il motoneurone vi sono certamente intercalati altri elementi o gruppi di elementi che — tramite un gioco di inibizioni, eccitazioni e reciprocità — possono far percorrere allo stimolo nervoso sentieri meno lineari di quanto illustrato nella figura.

Purtroppo in istologia non esiste ancora un criterio strutturale utile sul quale basare la differenza fra funzione inibitoria e funzione eccitatoria. Quello che si suppone è che la maggior parte dei neuroni con funzione inibitoria abbia o brevi assoni o appartenga al secondo tipo di Golgi. Infatti recentemente sono stati identificati nei vertebrati due tipi di neuroni a funzione inibitoria: le cellule a canestro dell'ippocampo e le cellule a canestro del cervelletto e sono entrambe con assoni relativamente corti. Potrebbero appartenere a questo tipo le cellule di piccole dimensioni che formano una specie di rete con le loro ramificazioni, oppure l'insieme di diversi elementi riuniti in gruppi ben definiti, oppure le cellule inglobate nell'involucro della cellula gigante.

Sembra, almeno per le cognizioni di organizzazione istologica che si hanno, che la funzione inibitoria non sia collegata ad una qualche specifica disposizione geometrica dei contatti sinaptici. È probabile che vi sia qualche specificità fondamentale — molto probabilmente di natura chimica — dei neuroni e dei loro contatti sinaptici che è decisiva per il loro effetto eccitatorio o inibitorio sugli altri neuroni. Esperimenti su dati embriologici (SZÉKÉLY e SZÉNTHAGOTAI, 1962) hanno mostrato che la inibizione può avvenire in gruppi di cellule nervose non organizzate e possedenti delle connessioni completamente casuali; alla stessa conclusione sono giunti CRAIN e PETERSON (1954), dopo analisi fisiologiche di culture di tessuto nervoso.

Naturalmente però perchè una organizzazione neuronica abbia un funzionamento finalistico la connessione inibitoria deve essere situata nel punto giusto e non a caso. Su quale o su quali degli elementi formanti il circuito su cui si basa la armonica funzionalità cardiaca e con quali meccanismi l'inibizione venga effettuata senza gettare tutto il sistema in confusione i nostri preparati istologici purtroppo non possono chiarire.

La più probabile supposizione che si può fare e che si riconcilia con i fatti istologici conosciuti circa la inibizione (SZÉNTHAGOTAI, 1968) è di invocare la presenza di mediatori specifici eccitatori o inibitori (BIONDI e OREGLIA, 1971) rilasciati dai rispettivi terminali presinaptici, e la presenza di una sensibilità specifica di alcuni punti della superficie del neurone postsinaptico verso l'uno o l'altro di questi mediatori.

#### RINGRAZIAMENTI

Desidero esprimere il mio ringraziamento al Sig. Domenico Gioffré per la preparazione del materiale istologico ed al Sig. Edoardo Casale per le fotografie.

*Laboratorio di Cibernetica del C.N.R.  
Istituto di Fisiologia Generale dell'Università di Napoli.*

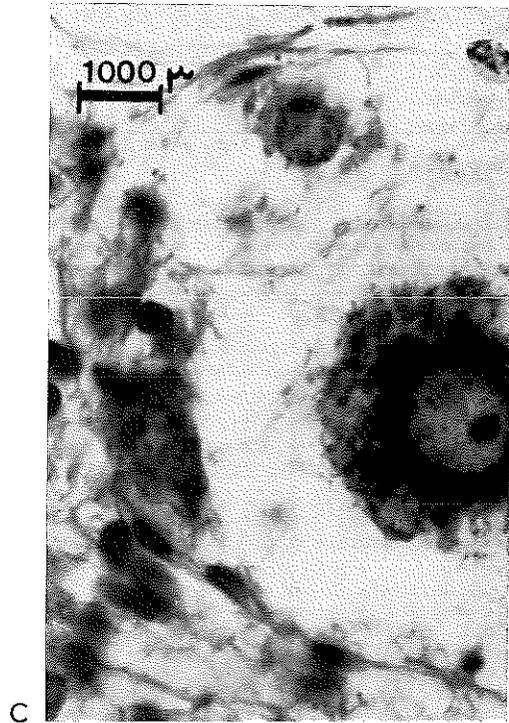
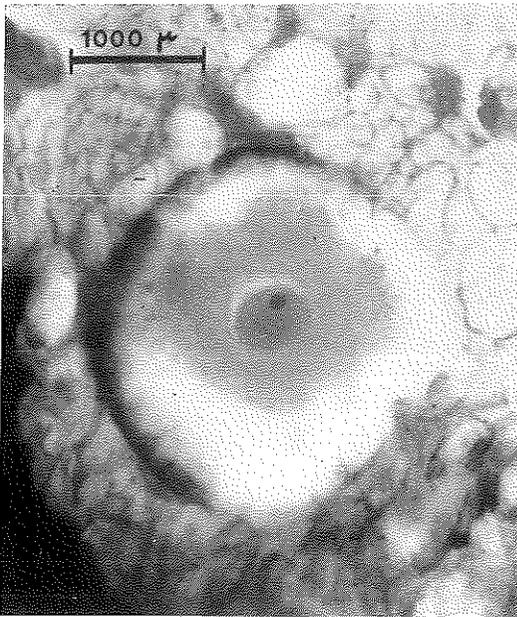
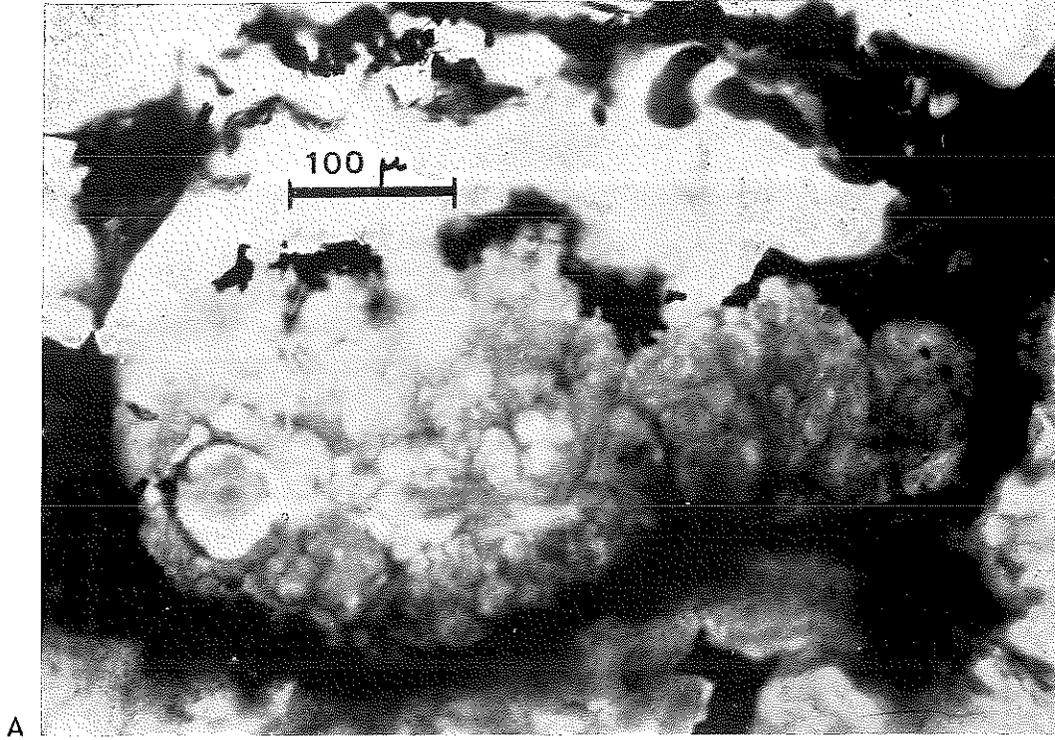
BIBLIOGRAFIA

- ADOLPH E. F., *The heart's pacemaker*. *Scient. Amer.*, **216**, 32-37 (1967).
- ALEXANDROWICZ J. S., *The innervation of the heart of the Crustacea. I. Decapoda*. *Quart. J. Micr. Sci.*, **75**, 181-249 (1932).
- ARMSTRONG F., MAXFIELD M., PROSSER L., SCHOEFFE G., *Analysis of the electrical discharge from the cardiac ganglion of Limulus*. *Biol. Bull. Woods Hole*, **77**, 327 (1939).
- BIONDI A., OREGLIA M. L., *L'acido  $\gamma$ -amino-butirrico nel cordone nervoso del cuore di Limulus polyphemus in corso di stampa su Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. Napoli* (1971).
- CARLSON A. J., *The nervous origin of the heart-beat in Limulus and the nervous nature of coordination or conduction in the heart*. *Am. J. Physiol.*, **12**, 67-74 (1904).
- : *Further evidence of the nervous origin of the heart-beat in Limulus*. *Am. J. Physiol.*, **12**, 471-498 (1904).
- : *The nature of cardiac inhibition with special reference to the heart of Limulus*. *Am. J. Physiol.*, **13**, 217-240 (1905).
- : *Comparative physiology of the invertebrate heart*. *Biol. Bull. Vol. VIII*, 123-168 (1905).
- : *A note on the action of curare, atropine and nicotine on the invertebrate heart*. *J. Gen. Physiol.*, **4**, 559 (1922).
- CARLSON A. J. and MEEK W. J., *On the mechanism of the embryonic heart rhythm in Limulus*. *Am. J. Physiol.* **XXI**, 1-10 (1908).
- CORNING W. C. and VON BURG R., « *Behavioral and neurophysiological investigations of Limulus polyphemus* » in *Neurobiology of Invertebrates*. Ed. J. Salánki, N. Y., 1968.
- CRAIN S. M. and PETERSON E. R., *Complex bioelectric activity in organized tissue cultures of spinal cord (human, rat and chick)*. *J. cell. comp. physiol.* **64**, 1-13 (1964).
- DEMOOR J. and RIJLANT P., *A propos du mechanism intime de l'automatisme et de la rythmicité du coeur chez les mammiferes et la Limule polypheme*. *Arch. Int. de Physiol.* **XXXVI**, fasc. 2 and 3, 141-165 (1933).
- DUBUISSON M., *Contributions a l'etude de la physiologie du muscle cardiaque des invertebres - L'automatisme et le role du plexus nerveux cardiaques de Limulus polyphemus*. *Arch. Int. de Physiol.* **XXXI**, I, Fasc. 3, 257-281 (1931).
- FEDELE M., *Sulla innervazione intracardiaca del Limulus polyphemus*. *Arch. Zool. It. Napoli* **30**, 39-137 (1942).
- GARREY W. E., *The pacemaker of the cardiac ganglion of Limulus polyphemus*. *Am. J. Physiol.* **93**, 178-185 (1930).
- : *The electrocardiogram of the heart of Limulus polyphemus*. *J. cell. comp. Physiol.* **1**, n. 2, 211-223 (1932).
- : *The fractionate innervation of the myocardium Limulus polyphemus. A disproof of myal conduction*. *J. cell. comp. Physiol.*, **2**, 355-365 (1932).
- : *An analysis of the action of acetylcholine on the cardiac ganglion of Limulus polyphemus*. *Am. J. Physiol.* **136**, 182-193 (1942).
- GARREY W. E. and KNOWLTON F. P., *The genesis of inhibition of the cardiac ganglion of Limulus by stimuli of increasing frequency*. *J. cell. comp. Physiol.*, **5**, n. 4, 416-431 (1935).
- HEINBECKER P., *The heart and median cardiac nerve of Limulus polyphemus*. *Am. J. Physiol.*, **103**, 104-120 (1933).
- : *The potentian analysis of a pacemaker mechanism in Limulus polyphemus*. *Am. J. Physiol.*, **117**, 686-700 (1936).
- KAWAGUTI S., *Electron microscopic study of the cardiac muscle of the horseshoe crab*. *Biol. J. Okayama Univ.*, **9**, 11-26 (1963).

- KRIJGSMAN B. J., *Contractile and pacemaker mechanism of the heart of arthropods*. Biol. Rev., **27**, 320-346 (1952).
- LEYTON R. A. and SONNENBLICK E. H., « *Cardiac muscle of the horseshoe crab, Limulus polyphemus. I. Ultrastructure* ». J. cell. biol., **43**, 101-119, (1971).
- MEEK W. J., *Structure of Limulus heart muscle*. J. Morph., **20**, 403-412 (1909).
- PATTEN M. and REDENBAUGH W. A., *Studies on Limulus. II. The nervous system of Limulus polyphemus with observations upon the general anatomy*. J. Morph. XVI, 91 - 200 (1899).
- PROSSER C. L. *Single unit analysis of the heart ganglion discharge in Limulus polyphemus*. J. cell. comp. Physiol., **21**, 295-305 (1943).
- RIJLANT P., *Les mécanismes intimes de l'activité nerveuse du coeur de la Limule*. Arch. int. Physiol., **35**, 381 (1932).
- SZÉKÉLY G. and SZÉNTAGOTHAI J., *Experiments with « model nervous systems »*. Acta biol. hung., **12**, 253-269 (1962).
- SZÉNTAGOTHAI J., *The possible histological basis of inhibition in Brain Reflexes*, Progress Brain Research, **22**, 148-160 (1968).

## TAVOLA I

- A) Golgi rapido. Sezione trasversa. X 220.  
La sezione è stata condotta a livello di una cellula gigante. La superficie inferiore del ganglio poggia sulla parete muscolare.
- B) Ingrandimento (X 1.800) della precedente cellula gigante.  
Dei due nucleoli uno solo è a fuoco.
- C) Nissl. Sezione sagittale. Xl. 100.  
Il raggrinzimento citoplasmatico della cellula gigante è più evidente che nel Golgi rapido. Si vedono delle delicate trabecole che uniscono il citoplasma alla capsula che lo avvolge. Sulla superficie di quest'ultima vi sono dei nuclei allungati. In alto a sinistra si nota nell'interno della cellula gigante il nucleo di un'altra cellula racchiuso in una seconda capsula.

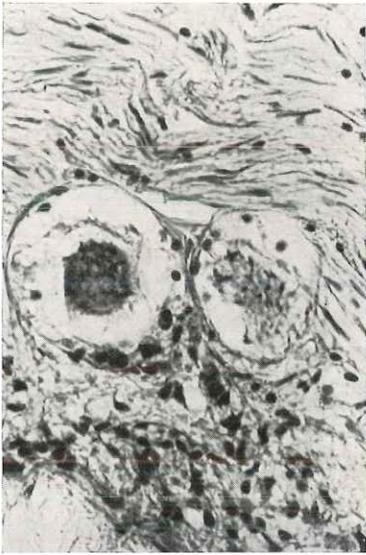


## TAVOLA II

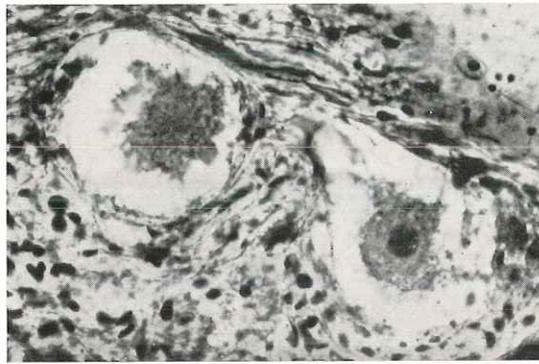
Cellule giganti in cui il raggrinzimento citoplasmatico è notevole mostrate tutte in sezioni sagittali.  $\times 550$ .

Dorsalmente fascio di fibre; ventralmente superficie muscolare.

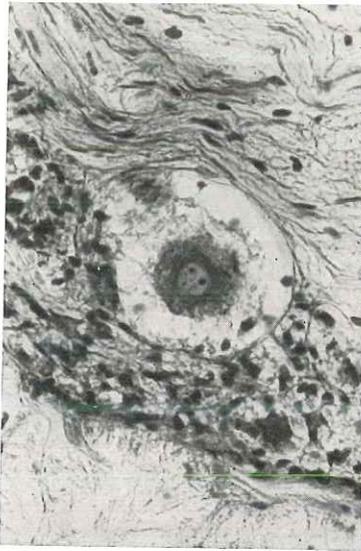
- A) Nissl. Foto a contrasto di fase. Due cellule appaiate. Notare il contatto fra le due capsule connettivali e le cellule satelliti attorno alla cellula a destra.
- B) Nissl. Foto a contrasto di fase. Cellula gigante con un'altra cellula inglobata, in alto a sinistra. Questo particolare è ingrandito nella Tav. I C.
- C) Nissl. Sono visibili tre nucleoli. In basso a destra probabilmente l'output della cellula.
- D) Bodian. Due cellule appaiate.
- E) Nissl. Due cellule appaiate.
- F) Bodian. Cellula singola.



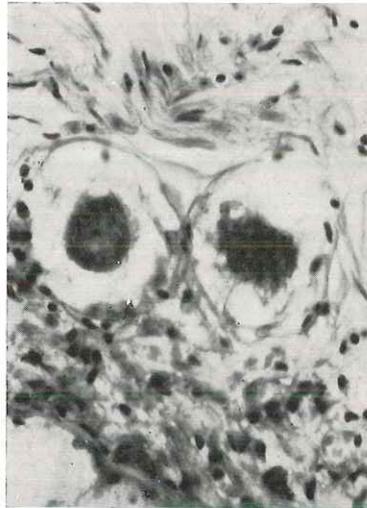
A



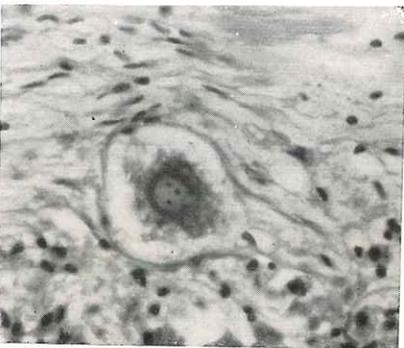
D



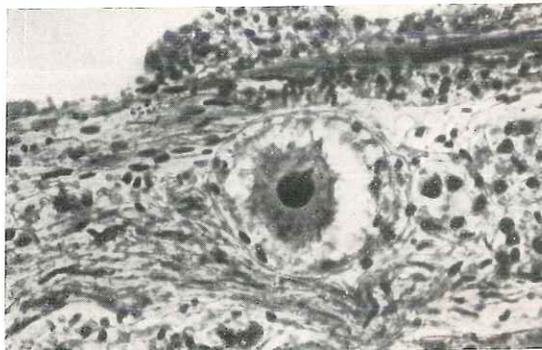
B



E



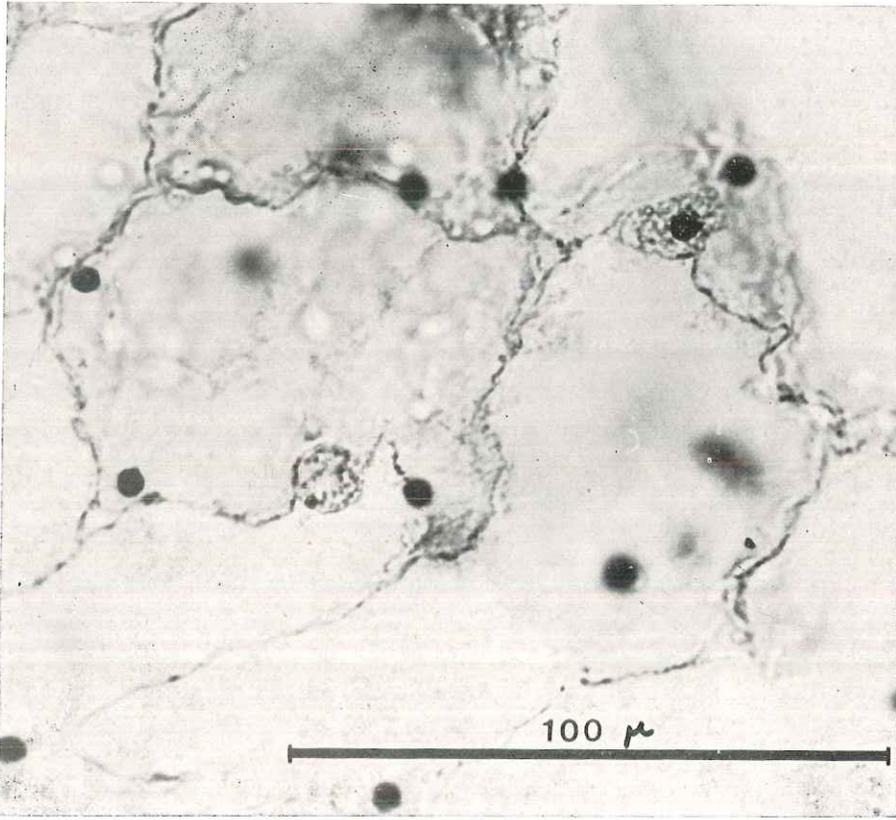
C



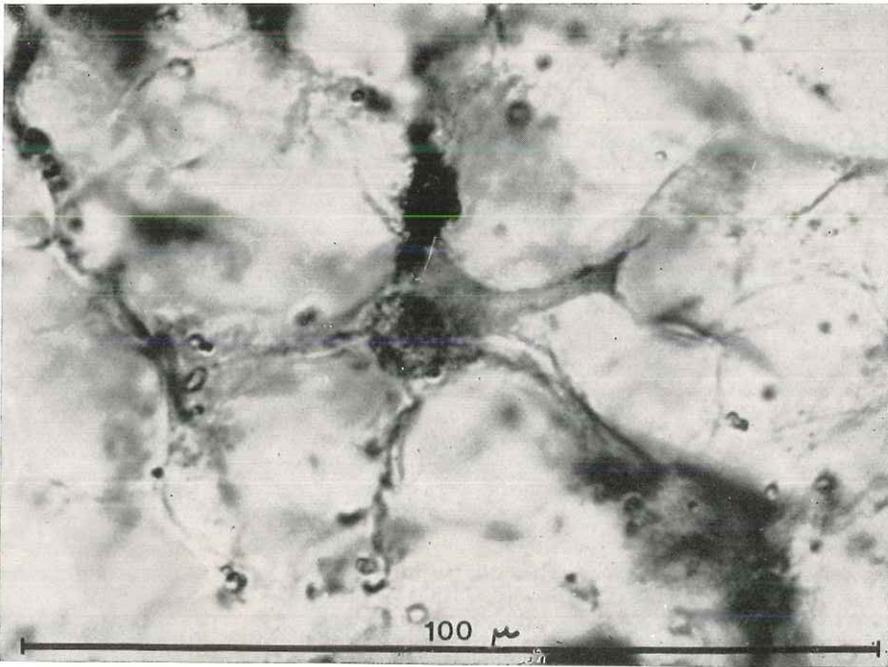
F

TAVOLA III

- A) Golgi classico. Sezione Orizzontale.  $\times 800$ .  
Esempio di rete.
- B) Golgi classico. Orizzontale.  $\times 1.140$ .  
Esempio di neurone multipolare.



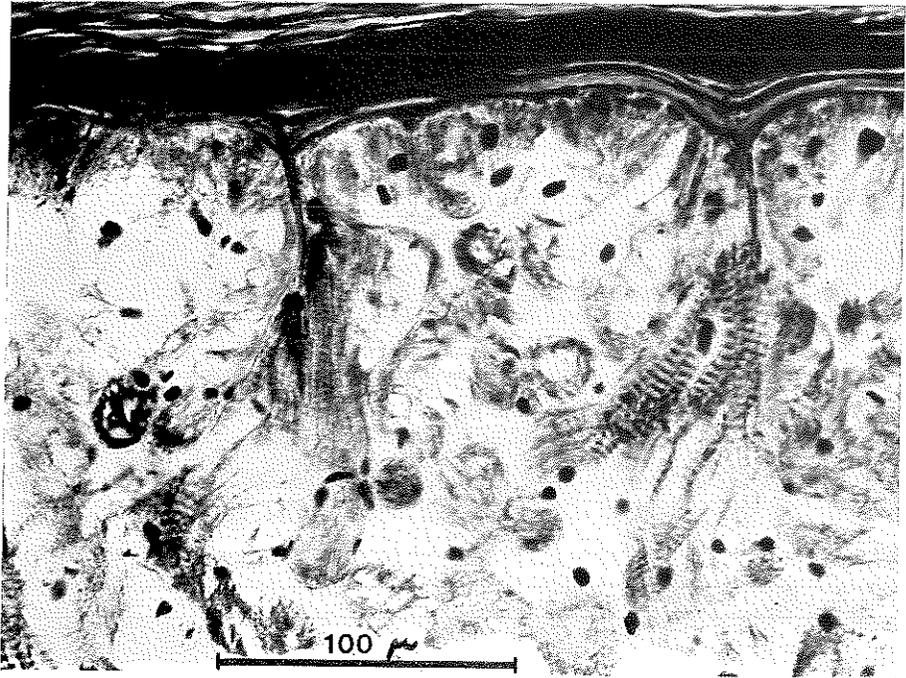
A



B

TAVOLA IV

Bodian. Sezione sagittale  $\times 390$ .  
Tratto di cordone nervoso dorsale e tessuto muscolare sottostante.





## Preparazione su blocco di Pevikon di una proteina placentare ad attività enzimatica che trasforma il testosterone in estrone

*Nota del prof. Augusto Biondi e della dott.ssa Irene Agrelli  
presentata dal socio ordinario Antonietta Orrù*

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Gli AA., mediante elettroforesi preparativa su blocco di Pevikon hanno ottenuto, da tessuto placentare umano, una frazione proteica che si è dimostrata capace di trasformare il testosterone in estrone.

SUMMARY. — The AA. have obtained a protein fraction from human placental tissue, using preparative electrophoresis, on Pevikon bed.

The isolated fraction was active in converting testosterone into estrone.

È noto che in gravidanza le urine e il sangue materno presentano una elevata concentrazione di estrogeni rappresentati da estrone, estrene, estradiolo  $17\beta$ , e che la biosintesi di tali composti avviene a partire da steroidi androgeni a 19 atomi di C (1).

Questo processo consiste nel distacco del gruppo metilico in C 19 (2-3), e successiva insaturazione dell'anello A.

RYAN dimostrò che incubando il 4-androstene-3,17-dione, il deidroepiandrosterone e il testosterone in presenza di microsomi placentari si ottenevano alti livelli di estrogeni (4). DORFMANN (5) HAYANO e coll. (6) sempre utilizzando la frazione microsomica hanno proposto una sequenza di reazioni per spiegare queste conversioni. Quest'ultimo prospettò l'ipotesi che il metile in C<sub>19</sub> venga eliminato con rimozione di aldeide formica dal 19-ossiderivato del 19-cheto-4-androstene-3-17-dione e 19-idrossi-4-androstene-3-17-dione. Tale ipotesi fu confermata da BREUER e GRILL (7) che trovarono nel liquido di reazione condotta con la stessa metodica, sia estrone che formaldeide nel rapporto molare di circa 1. Comunque non è ancora definitivamente accertato il meccanismo che porta al distacco del C 19 e alla insaturazione dell'anello A (8).

Le ricerche sopraindicate sono state condotte con fettine di placenta e d'ovario, o con microsomi particolarmente ricchi di numerosi enzimi, e ciò presenta a nostro avviso una limitazione alla possibilità di una più sicura interpretazione dei risultati.

Pertanto ci è sembrato interessante mettere a punto un metodo che permettesse di separare dal tessuto placentare quella proteina ad attività enzimatica che trasforma il testosterone in estrone.

#### MATERIALE E TECNICA

Da placenta umana, utilizzata immediatamente dopo il parto di nati maschi, venivano prelevate isole di tessuto ed omogenizzate in Potter, con tampone fosfato a pH 7.2, secondo la tecnica indicata da Bocci (9).

L'omogenato, filtrato su garza, veniva congelato a  $-20^{\circ}\text{C}$  e scongelato a temperatura ambiente 6 volte per 4 giorni (freezing and tawing). Si riomogenizzava quindi e, dopo filtrazione su garza si centrifugava a 1800 giri per 1 ora.

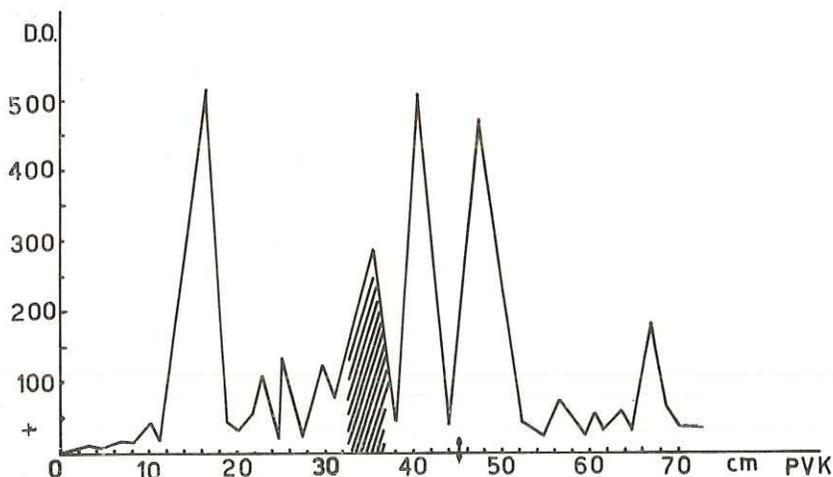


Grafico dell'assorbimento all'U.V. delle frazioni proteiche eluite dal blocco di PVK. Sull'ordinata D.O., sull'ascissa cm di migrazione, la freccia al 45° cm indica il punto di deposizione della soluzione contenente le diverse proteine. La zona tratteggiata tra i cm 32-37 indica la frazione attiva.

Il sovrantante limpido veniva liofilizzato. La maggiore parte delle proteine provenienti dalla lisi cellulare, contenute nella polvere bruna ottenuta dalla liofilizzazione, veniva separata su blocco di Pevikon (acetato e cloruro di polivinile) in tampone Veronal acetato pH 8.64,  $\mu = 0.05$  (9). Le dimensioni del blocco di Pevikon erano: lunghezza cm 70, larghezza cm 4, altezza cm 2. L'intero blocco si manteneva a  $4^{\circ}\text{C}$  mediante circolazione di acqua refrigerata. La quantità di proteine messe a migrare era di mg 500, sotto una ddp di 700 volts per 18 ore.

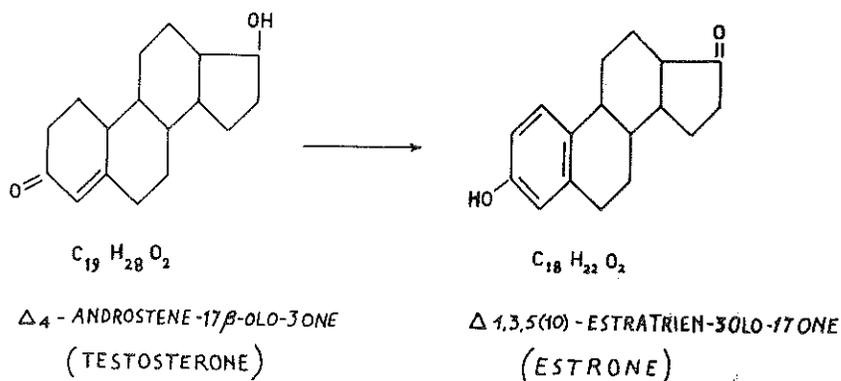
Al termine della migrazione il blocco di Pevikon si suddivideva in segmenti di cm 1, ciascuno; ognuno di esso si eluiva due volte con ml 5 di tampone fosfato pH 7,2, 0,0015 M.

Gli eluati, dopo centrifugazione, venivano esaminati allo spettrofotometro (Optica CF-4) a 282 m $\mu$  e successivamente liofilizzati (grafico A).

Di ogni frazione si saggiò quindi, l'attività enzimatica.

Nelle nostre condizioni sperimentali l'unica frazione attiva su testosterone risultò quella compresa tra i segmenti 32-37 del blocco di Pevikon.

All'esame elettroforetico su acetato di cellulosa, tale frazione si presentava sufficientemente omogenea.



L'attività di tale frazione si studiò con la seguente metodica (indicata da RYAN - 1959):

25  $\mu$ g di testosterone si scioglievano in ml 0,5 di glicol propilenico in beute di Erlenmeyer e si portavano a 37°C. Si aggiungevano quindi ml. 3,3 di tampone fosfato pH 7,2, ml 6,6 di KCl 0,15 M, ml 0,11 di fosfato monopotassico,  $\mu$ moli 50 di glucosio-6-fosfato, 5 unità Kornberg di glucosio-6-fosfatodeidrogenasi,  $\mu$ moli 5 di NADP, infine un'aliquota di soluzione proteica corrispondente a  $\mu$ g 2 della proteina isolata dalle frazioni 32-37.

L'incubazione della miscela si eseguiva a 37°C; le beute venivano prelevate ad intervalli di tempo di 5', fino a 40' (4) e la reazione si bloccava infine per aggiunta di ml 50 di etanolo, a freddo (10). L'etanolo si allontanava per evaporazione. Il residuo acquoso, aggiustato a pH 8,2 per aggiunta di Ca(OH)<sub>2</sub> 0,017 M, veniva estratto per tre volte con una miscela etere etilico-benzene-clorofornio 3:2:1. L'estratto, portato a secco, veniva sciolto in ml 1 di benzene-metanolo 70:30.

Si eseguiva quindi un saggio qualitativo cromatografico su strato sottile di gel di silice (Merck F254), mentre la quantità di estrone formato si determinava mediante cromatografia preparativa su piastra di gel di silice (Merck), e per successiva eluizione con etanolo (sistemi solventi: cloroformio).

Incubazione a 37 °C e a pH 7,2 Variazioni con l'aumentare del tempo			Incubazione per 30' e a 37 °C a Valori differenti di pH			Incubazione per 30' a pH 7,2 al variare della temperatura		
Tempo in m'	Estrone formato in µg	% di testo- sterone trasformato in estrone	pH	Estrone formato	% di testo- sterone trasformato in estrone	Temperatura in °C	Estrone formato	% di testo- sterone trasformato in estrone
5'	5,5	22,4	6,6	0	0	36	1,4	5,6
10'	10	40	6,8	0	0	37	19,5	78
15'	14,5	58	7,0	2,9	11,6	38	17	68
20'	17,5	70	7,2	19,5	78	39	15	60
25'	19,5	78	7,4	8,1	12,4	40	18,7	39
30'	19,5	78	7,6	0	0	41	9,7	55,5
35'	19,5	78	7,8	0	0	42	1,2	5,3
40'	19,5	78						

Valori che si riferiscono alla quantità di estrone formato in presenza di 25 µg di testosterone e di 2 µg di estratto enzimatico in funzione delle variazioni di tempo, di pH e della temperatura.

mio-2, benzene-5, etile-acetato-5). Sull'eluato si effettuava la reazione di Zimmermann modificata (11) per la lettura spettrofotometrica a 520 m $\mu$ .

La stessa metodica veniva adoperata per il dosaggio dell'estrone formato variando le condizioni di pH e di temperatura (Tabella 1).

## RISULTATI

Dalla tabella 1 si ricava che con quantità di substrato costante (25  $\mu$ g di testosterone), a 37°C e a pH 7,2, le quantità di estrone formato sono pari al 22,4% dopo 5' al 40% dopo 10'; al 58% dopo 15'; al 70% dopo 20'; al 78% dopo 25' e 30'.

A 35' e 40' il valore non è modificato. Valori ottimali di pH e di temperatura sono risultati essere rispettivamente: 7,2 e 37°C.

## CONCLUSIONE

Le esperienze su indicate hanno permesso di separare con particolari metodiche di frazionamento delle varie proteine placentari, una frazione capace di agire sul testosterone, trasformandolo in estrone. L'attività di tale frazione enzimatica mostra un optimum a pH = 7,2 a T = 37°C e per la durata di incubazione di 30'.

Ricerche in corso e successive permetteranno lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche della proteina ad attività enzimatica così isolata e di altre eventuali attività enzimatiche legate alle altre frazioni proteiche placentari.

*Istituto di Fisiologia Generale dell'Università di Napoli.*

## BIBLIOGRAFIA

- 1) MEYER A. S., *Biochem. Biophys. Acta*, 17, 441, 1955.
- 2) ZANDER S. J., *Biol. Chem.*, 232, 117, 1958.
- 3) SNEEDEN R. S. A., TURNER R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 130, 1955.
- 4) RYAN K. J., *J. Biol. Chem.*, 223, 268, 1959.
- 5) DORFMAN R. I., *The Hormones*, 3, 589, 1955.
- 6) HAYANO M., LONGEHAMPT S., *Acta Endocr.*, 51, 699, 1960.
- 7) BREUER H., GRILL P., *Hoppe Selyer's Z. Physiol. Chemie*, 324, 254, 1961.
- 8) AXELRODE L. R., MATTHISEEN C., *Acta Endocr.*, 48, 383, 1965.
- 9) BOCCI V., *Atti Acc. Fis. Serie XIII*, 12, 1395, 1963.
- 10) SORCINI F., FORCHIELLI A., *Anal. Biochem.*, 5, 416, 1963.
- 11) HUIS L. G. in 't VELD, Van der BROECK E. B., *Research on steroids*, 1, 38, 399, 1964.

## L'acido $\gamma$ -amminobutirrico nel cordone nervoso dorsale del cuore di *Limulus poliphemus*

*Nota del prof. Augusto Biondi e della dott.ssa Maria Letizia Oreglia  
presentata dal socio ordinario Antonietta Orrù*

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Gli AA. hanno messo in evidenza la presenza dell'acido  $\gamma$ -amminobutirrico nel cordone nervoso dorsale del cuore di *Limulus Poliphemus*.

Nella base di tale reperto essi propongono una nuova ipotesi circa l'automatismo cardiaco in tale merostoma, individuando, anche mediante dati istologici, una funzione autocontrollante riprodotte tutte le componenti di un servo-sistema.

SUMMARY. — The AA. have demonstrated the  $\gamma$ -aminobutyric acid occurrence in the cardiac nervous cord of *Limulus poliphemus*.

On the basis of such a finding, and also through histological observations, they propose a new model for cardiac automatism in this merostome, suggesting a feed-back mechanism which exhibits all the functions of a self-regulating system.

L'origine neurogena dell'automatismo cardiaco del cuore di *Limulus poliphemus* fu affermata dalle classiche esperienze di CARLSON (1904), il quale dimostrò che l'attività del miocardio si arrestava separando il cordone nervoso dal muscolo sottostante. Tale teoria venne più tardi confermata da altri autori utilizzando tecniche più moderne.

GARREY e KNOWLTON (1935) hanno dimostrato che il muscolo cardiaco di *Limulus poliphemus*, privato del suo ganglio nervoso, risponde con una contrazione locale a stimoli locali: è questa una caratteristica comune a tutte le fibre muscolari; ma il suo automatismo è dovuto ad un « pace-maker » situato nel ganglio nervoso ed è regolato da una innervazione estrinseca che proviene dal sistema nervoso centrale.

I nervi emali, provenienti dal ganglio cefalico, portano al cuore fibre inibitrici che agirebbero, secondo CARLSON (1905) direttamente sul ganglio che funge da « pace-maker », mentre quelli che provengono dai gangli toracici portano al cuore fibre acceleratrici.

RIJLANT (1932), HEINBECKER (1933), DUBUISSON (1931) hanno dimostrato che il cuore di *Limulus poliphemus*, privato del suo ganglio nervoso, presenta un suo ritmo a carattere peristaltico, ma più lento.

CARLSON e MEEK avevano d'altronde dimostrato che il cuore embrionale

di *Limulus* presenta un automatismo miogeno che si trasferisce, ad un certo stadio, ad elementi nervosi, per cui nel cuore adulto domina un automatismo neurogeno che possiede una frequenza maggiore.

GARREY (1930) ha dimostrato che un singolo stimolo provoca una extrasistole, mentre stimoli che arrivano ad una determinata frequenza e intensità, provocano una interruzione della funzionalità del ganglio dorsale, prima parziale e poi totale.

L'effetto inibitore è più evidente a temperatura più elevata e ciò suggerisce l'idea che esso sia dipendente da attività enzimatiche (GARREY e KNOWLTON - 1935).

Mediante registrazione con elettrodi esterni è stato dimostrato da RIJLANT (1932) che la regione ove hanno sede i grandi neuroni mostra una onda lenta che precede l'insorgere dell'eccitamento dei motoneuroni. PROSSER suggerisce l'idea (1943) che questa onda lenta sincronizzi l'attività di molti neuroni.

Estesi studi sulla morfologia delle cellule presenti nel ganglio dorsale sono stati condotti da numerosi autori (FEDELE - 1942, HEINBECKER - 1931).

I neuroni intrinseci sono di vari tipi: i grandi neuroni unipolari del segmento mediano (100-140  $\mu$ ) i cui assoni attraversano il ganglio, danno collaterali al muscolo e rappresentano i probabili recettori dell'allungamento; cellule bipolari (da 15-20  $\mu$  e da 40-60  $\mu$ ) che si trovano tra neuroni giganti, e ancora molte cellule multipolari che inviano numerosi assoni al muscolo e che rappresentano i motoneuroni.

Lo scopo della presente ricerca è quello di apportare un ulteriore contributo alla conoscenza del meccanismo che regola la attività automatica del cuore di *Limulus* e a tale scopo sono state condotte parallelamente, sul cordone dorsale del cuore, una ricerca istologica <sup>\*)</sup>, ed una indagine biochimica, quest'ultima diretta a mettere in evidenza la presenza di eventuali composti aventi azione inibitrice nella trasmissione sinaptica, quali alcuni specifici amminoacidi liberi, ed in particolare l'acido  $\gamma$ -amminobutirrico (GABA).

#### PARTE SPERIMENTALE

Sono stati adoperati 40 *Limulus polyphemus* fornitici dal Laboratorio di Biologia marina di Woods Hole, lunghi 6-8 pollici.

Da dieci di essi si prelevò l'intero cuore che venne fissato in vari liquidi adatti per i diversi metodi istologici (vedi nota precedente).

Dai rimanenti si separò l'intero cordone dorsale del cuore, che venne

---

<sup>\*)</sup> L'indagine istologica è stata eseguita presso il Laboratorio di Cibernetica del C. N. R. dalla Dott. M. Kemali.

trattato secondo la tecnica indicata da KRAWITZ (1963) per la separazione dell'acido  $\gamma$ -amminobutirrico e degli altri amminoacidi liberi.

Sul liquido di estrazione, ottenuto con tale metodica e contenente gli amminoacidi liberi, si eseguirono indagini cromatografiche su strato sottile di gel di cellulosa (BUJARD e MAUROU - 1966) e di gel di silice (SHELLARD e JOLIFFE - 1968) adoperando diversi sistemi eluenti:

- 1) cloroformio-metanolo-ammonio idrato 17% (2:2:1)
- 2) " " " " (1:2:1)
- 3) Piridina-acqua-metanolo (2:10:40)
- 4) Etanolo 96%-acqua (70:30)
- 5) metanolo-etanolo-propanolo-butanolo-acqua (2:5:1:1:4)
- 6) etanolo-butanolo-ac. acetico-etile acetato-acqua (3:1:1:1:2).

Per la cromatografia bidimensionale, condotta su gel di silice, si adoperarono i sistemi solventi n. 5 e n. 6; per la cromatografia preparativa su strato spesso di gel di silice si adoperò il sistema n. 5. Si poterono con tali tecniche mettere in evidenza gli amminoacidi presenti di cui si parlerà nell'ultima parte della nota.

Con il sistema n. 5 su gel di silice, si potè procedere all'isolamento del GABA asportando la zona cromatografica corrispondente a quella ove compariva la macchia del GABA standard, messo come riferimento.

Il composto così isolato e purificato fu sottoposto ad un « test » enzimologico, adoperando l'enzima  $\gamma$ -amminobutirrico- $\alpha$ -chetoglutarato-transaminasi, secondo la tecnica indicata da BAXTER e ROBERTS (1958).

L'enzima veniva preparato dal cervello di bue, prelevato immediatamente dopo l'uccisione dell'animale, e mantenuto a  $-8^{\circ}\text{C}$ . Si separava la sostanza grigia che si omogenizzava a  $-10^{\circ}\text{C}$  in acetone (10 ml per g di tessuto) e si filtrava a  $-20^{\circ}\text{C}$ ; il filtrato veniva allontanato e la parte residua sul filtro si faceva adsorbire su trucioli di paraffina e su gel di silice granulare, e quindi si teneva sotto vuoto a  $-4^{\circ}\text{C}$  per 24 ore.

Al momento dell'uso la polvere veniva ripresa in tampone borato pH 8,2 con l'aggiunta di Tris 0,1 M e dopo una prima centrifugazione a  $-2^{\circ}\text{C}$  e a 600xg (per allontanare il gel di silice che precipita ed i trucioli di paraffina che flottano) il sovrinatante, filtrato su garza, si centrifugava per 2 h a 40000 xg a  $-2^{\circ}\text{C}$ .

Il nuovo sovrinatante limpido ottenuto si dializzava, quindi, contro tampone borato (5 ml contro 500 ml di tampone) per 2 h e mezzo, rinnovando 5 volte il tampone ogni 30' e mantenendo la temperatura del sistema a  $4^{\circ}\text{C}$ .

Nel liquido così ottenuto era presente la maggior parte dell'attività  $\gamma$ -amminobutirrica- $\alpha$ -chetoglutarico-transaminasi; esso veniva utilizzato im-

mediatamente procedendo all'incubazione sia con substrato contenente GABA standard, sia con l'eventuale GABA estratto (come descritto in precedenza).

L'incubazione si conduceva in provette da centrifuga chiuse, a 49°C per 30'. La miscela era così costituita: GABA 40  $\mu$ M,  $\alpha$ -chetoglutarato 40  $\mu$ M, piridossal fosfato 150 mg e ml 1,5 di soluzione enzimatica contenente 150 mg di proteina. Il volume finale si portava a 2 ml con tampone borato a pH 8,2. Si preparava contemporaneamente un campione in bianco con tutti i costituenti, che veniva però inattivato aggiungendo TCA 25% prima della incubazione.

Al termine del periodo di incubazione si aggiungevano ad ogni campione 0,85 ml di TCA 25% e si centrifugava a 1500 giri per 20'.

Il supernatante limpido si lava 3 volte con etere etilico saturo d'acqua (5 ml/ml di soluzione), allontanando poi l'eccesso di etere per immersione delle provette, per qualche minuto, in acqua a 80°C.

L'acido glutammico formato si dosava, quindi, nel seguente modo: ad un ml della soluzione venivano aggiunti 3 ml di  $\text{CuSO}_4$  preparato secondo la tecnica di ALBANESE ed IRVY (1944) e dopo 10' si centrifugava. Ad 1 ml del sovrinatante si aggiungevano 3 ml di neocuproina (SMITH, 1922) 0,0069 M sciolta in tampone acetato a pH 5 e 50 mg di ac. ascorbico cristallino; si sviluppava così, a temperatura ambiente, un colore giallo, indice della presenza di acido glutammico.

La positività della reazione era rilevabile dalla densità ottica del campione, letta a 454 m $\mu$  nei confronti di quella del campione in bianco, preparato allo stesso modo ma inattivato, all'inizio dell'incubazione, con TCA al 25%. Campioni preparati allo stesso modo con il GABA estratto e con quello standard, senza l'aggiunta di enzima, davano una densità ottica uguale a quella del campione in bianco di cui sopra.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

L'indagine cromatografica monodimensionale su strato sottile di gel di silice (foto I-a) rivela la presenza di diversi amminoacidi nell'estratto del cordone nervoso; tra questi sono stati identificati, adoperando composti standard di riferimento, quegli amminoacidi ai quali sono state attribuite specifiche azioni nella trasmissione sinaptica, e cioè l'acido glutammico (FLOREY - 1967), la glicina (CURTIS e coll. - 1968, WERMANN e coll. - 1966, APRISON e coll. - 1965) e l'acido  $\gamma$ -ammino-butirrico (CXRTIS, 1967, TAKENCHI, 1966).

È su tale amminoacido, a cui è stata attribuita a livello sinaptico una azione inibitrice notevole, che ci siamo soffermati in questa ricerca.

Il riconoscimento di tali sostanze è stato possibile anche con cromato-

TABELLA

Miscela	Acido Glutammico Rf	Acido $\gamma$ -ammino- butirrico Rf	Glicina Rf	Taurina Rf
1	0.093	0.061	0.25	0.45
2	0.52	0.88	0.69	0.89
3	0.43	0.59	0.54	0.76
4	0.59	0.38	0.35	0.48
5	0.55	0.40	0.26	0.50
6	0.53	0.65	0.50	0.70

- Miscela 1: Butanolo-Acido acetico-acqua (4:4:1). Supporto: gel di silice.  
 2: Cloroformio-Metanolo-idrato d'ammonio (2:2:1). Supporto: gel di cellulosa.  
 3: Cloroformio-metanolo-idrato d'ammonio (1:2:1). Supporto: gel di cellulosa.  
 4: Alcool etilico 95%-acqua (70:30). Supporto: gel di silice.  
 5: Metanolo-etanolo 95%-propanolo-butanolo-acqua (2:5:1:1:4). Supp.: gel di silice.  
 6: Butanolo-etanolo 95%-ac. acetico-etil acetato-acqua (1:3:1:2). Supporto: gel di silice.

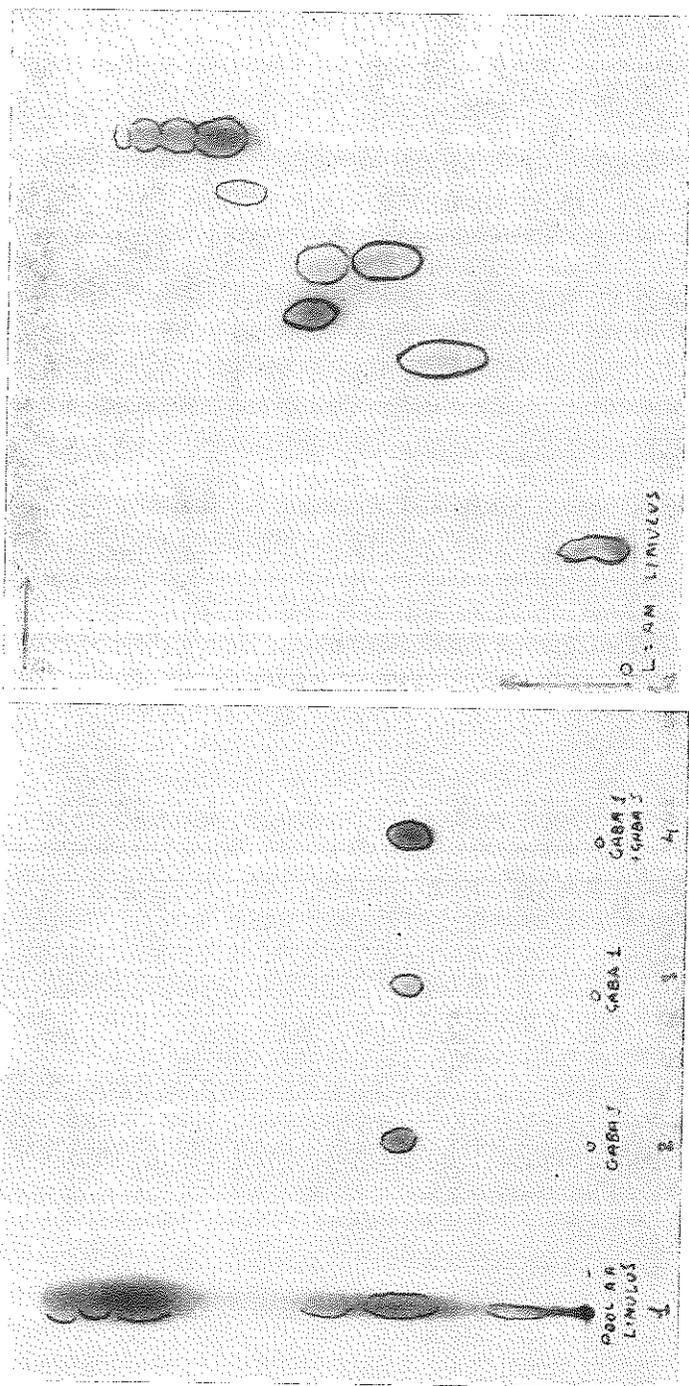
grafia bidimensionale (foto 1-a); il cromatogramma (foto 1-a) mostra le macchie che si riferiscono al GABA standard e a quello estratto e purificato anche dopo arricchimento.

Il test enzimologico, ripetuto più volte, sul GABA estratto e purificato ha dato, come per il composto standard, una netta positività alla reazione della neocuproina.

Le esperienze di ROBERTS (1960), ELLIOT (1959), hanno dimostrato che il GABA si forma nel tessuto nervoso per decarbossilazione dell'acido glutammico mediante un enzima glutammico decarbossilasi che è responsabile, quindi, della sua sintesi; esso può subire una transaminazione reversibile con KGA per mezzo di un enzima (GABA transaminasi) che si trova nella sostanza grigia del cervello, per formare nuovamente acido glutammico ed emialdeide succinica.

È stato dimostrato che il GABA esplica funzioni inibitorie a livello delle sinapsi periferiche e centrali nei crostacei (ROBERTS e coll. 1967-68, OTSUKA e coll. 1968) e di quelle centrali nei mammiferi (KRUEVIC e coll. 1967, CRAWFORD e coll. 1964).

SALGANIKOFF e DE ROBERTIS, 1963 e 1965, hanno proposto due possibili meccanismi di azione del GABA, e cioè 1) che esso sia prodotto nelle terminazioni nervose non colinergiche, accumulandosi nell'assoplasma, e fluisca poi, attraverso la sinapsi, per regolare l'eccitabilità degli altri neuroni;



A = 1) Estratto aminoacidi cordone nervoso del cuore di Limulus.

2) Gamma - aminobutirrico standard.

3) Gamma - aminobutirrico isolato dal pool di aminoacidi estratti dal cordone nervoso.

4) Gamma - aminobutirrico isolato e arricchito. (Miscela 5).

B = Cromatogramma bidimensionale del pool di aminoacidi estratti dal cordone nervoso (Miscela 5 I<sup>a</sup> dimensione, miscela 6 II<sup>a</sup> dimensione).

2) che esso possa accumularsi, invece, nelle vescicole sinaptiche per essere poi liberato all'arrivo dell'impulso nervoso.

SITHINSKI (1969) asserisce che il GABA contenuto nelle terminazioni nervose acolinergiche, viene rilasciato a livello delle sinapsi inibitorie durante il loro stato eccitatorio e che la quantità di GABA rilasciata dipende dalla frequenza degli stimoli e dalla durata del periodo di stimolazione.

La presenza di particolari composti (ed in specie del GABA), che esercitano specifiche funzioni a livello sinaptico, e la peculiare popolazione neuronica che costituisce il « pace-maker » del cuore di *Limulus*, forniscono dati sufficienti a formulare una ipotesi intorno all'automatismo cardiaco in tale cuore.

Già il FEDELE, sulla base delle sue osservazioni morfologiche, riteneva che l'attività automatica fosse regolata da riflessi le cui vie anatomiche potevano essere rappresentate dalla speciale struttura neuronica da lui osservata e descritta.

L'indagine istologica eseguita contemporaneamente (KEMALI, 1971) ha messo in evidenza, confermando i dati riferiti da FEDELE e altri Autori, cellule bipolari, tipici elementi di connessione, qualche cellula a T, neuroni multipolari e ancora neuroni monopolari giganti. Una struttura così ricca di diversi tipi di neuroni suggerisce l'idea che almeno alcune delle sinapsi presenti esercitino funzioni inibitorie; tale concetto acquista maggior valore ove si consideri la presenza del GABA e di altri composti inibitori, messa in evidenza in questa nota.

Interessanti ricerche riferite in letteratura offrono una ulteriore convalida a quanto prima detto: PAX e SAMBORN (1967) hanno saggiato il GABA sul cuore di *Limulus* ed hanno concluso che esso non era il trasmettitore dei nervi cardioinibitori estrinseci; perchè l'applicazione di questo amminoacido non riproduce completamente quanto si osserva dopo la stimolazione di tali nervi. Questa stimolazione, ha infatti, un effetto inotropo e cronotropo negativo, mentre il GABA, se riproduce solo in parte gli effetti dei nervi cardioinibitori sulla frequenza cardiaca, diminuisce però l'intensità della contrazione molto meno della stimolazione di essi.

L'azione del GABA è stata anche studiata sul sistema neuromuscolare del cuore di *Limulus* solo deganglionato: stimolando i nervi laterali ed osservando gli effetti sui potenziali intracellulari risultò che in tali condizioni anche alle alte concentrazioni ( $10^{-4}$  M) esso non ha alcun effetto sull'attività elettrica e meccanica (PARNAS, ABBOTT e LANG, 1969).

Viceversa il GABA saggiato su cuori non deganglionati alla concentrazione di  $10^{-6}$  M, riduce notevolmente l'attività elettrica del ganglio; concentrazioni ancora più basse ( $10^{-7}$  M) riducono la frequenza e l'ampiezza degli « spikes » ganglionari, aumentando inoltre l'intervallo tra le risposte delle unità ripetitive ganglionari (PARNAS, 1969).

Alcuni Autori (ABBOTT, 1969, PARNAS, 1968) affermano che la picro-

tossina (composto che blocca l'azione inibitrice sui muscoli scheletrici dei crostacei), blocca l'effetto del GABA se applicata su questi sistemi, ma non elimina l'effetto del GABA sul cuore di *Limulus*, pur bloccando l'effetto dei nervi cardiainibitori.

Sulla base di tutte queste osservazioni e della riconosciuta presenza del GABA a livello del ganglio nervoso dorsale cardiaco del *Limulus* (messa in evidenza con la presente esperienza) è quindi possibile proporre un probabile modello di circuito attraverso il quale si svolge la funzione automatica.

Questa potrebbe essere convenientemente interpretata schematizzando il processo nel seguente modo: l'eccitamento generato dal motoneurone provoca la contrazione del miocardio; durante tale fase verrebbero stimolati i plessi profondi intramiocardici (descritti dal FEDELE) i quali genererebbero a loro volta un eccitamento centripeto che, attraverso neuroni intercalari, darebbero luogo, a livello delle sinapsi, alla liberazione dei mediatori sinaptici inibitori sul motoneurone multipolare. In conseguenza di ciò quest'ultimo non può provocare un successivo eccitamento fin quando dura l'effetto inibitore, che cesserebbe durante la fase diastolica; a partire da tale periodo il ciclo riprenderebbe.

In tale modello compaiono tutte le componenti di un servo-sistema autocontrollato: vi si riconosce, infatti, un sistema controllato ed uno controllante. Il primo è rappresentato dal gruppo dei neuroni che generano l'eccitamento, il secondo dall'insieme dei neuroni inibitori e modulatori che regolano la durata, l'intensità e gli intervalli tra gli eccitamenti dei motoneuroni.

*Istituto di Fisiologia Generale dell'Università di Napoli.*

*Laboratorio di Cibernetica del C.N.R.*

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) ABBOTT B. C., LANG F., PARNAS J. *Comp. Biochem. Physiol.*, **28**, 149 (1969).
- 2) ALBANESE A., IRVY V. J. *Biol. Chem.*, **153**, 583 (1944).
- 3) APRISON M. H., WERMANN R. *Life Sci.*, **4**, 20755 (1965).
- 4) BAXTER C. F., ROBERTS E. J. *Biol. Chem.*, **233**, 1135 (1958).
- 5) BUJARD E. L., MAURON J. J. *Chromat.*, **21**, 19 (1966).
- 6) CARLSON A. J. *Am. J. Physiol.*, **12**, 67 (1904). *Biol. Bull. Woods Hole*, **8**, 123 (1905).
- 7) CARLSON A. J., MECK W. J., *Am. J. Physiol.*, **21**, 1, (1908).
- 8) CRAMFORD J. M., CURTIS D. R. *Brit. J. Pharmacol.*, **23**, 313 (1964).
- 9) CURTIS D. R., WATKINS J. C. *Fed. Proc.*, **26**, 1164 (1967).
- 10) CURTIS D. R., HÖSLI L., JONNTON G. A. R. *Exp. Brain Res.*, **6**, 1 (1968).
- 11) DUBUISSON M., MONNIER A. M. *Arch. int. Physiol.*, **33**, 282 (1931).
- 12) ELLIOTT K. A. C. *Biochem. of the Centr. Nerv. System - Fourth Congr. of Biochem.* - Vienna (1959), p. 251.

- 13) FEDELE M. *Arch. Zool., Napoli*, **30**, 39 (1942).
- 14) FLOREY E. *Fed. Proc.*, **26**, 1164 (1967).
- 15) GARREY W.E., *Am. J. Physiol.*, **93**, 178 (1930).
- 16) GARREY W.E., KNOWLTON E.P. *J. Cell. Comp. Physiol.* **5**, n. 4, 416 (1935).
- 17) HEINBECKER P. *Am. J. Physiol.*, **97**, 531 (1931); *Am. J. Physiol.* **103**, 104 (1933).
- 18) KEMALI M. In corso di stampa. (1971).
- 19) KRUIJEVIC K., SCHWARTZ S. *Exptl. Brain Res.*, **3**, 320 (1967).
- 20) KRAVITZ E. A., KUFFLER S. W., POTTER D. D. and VAN SELDER N. H. *J. of Neurophysiol.*, **26**, 729 (1963).
- 21) OTSUKA M., KRAVITZ E. A., POTTER D. D. *J. Neurophysiol.*, **30**, 725 (1967).
- 22) PARNAS J., ABBOTT B. C., SHAPIRO B., LANG F. *Comp. Biochem. Physiol.* **26**, 467 (1968).
- 23) PARNAS J., ABBOTT B. C., LANG F. *Comp. Physiol. of the Heart Current trends*. p. 237 Ed. by McCann F. V., New Hampshire USA.
- 24) PROSSER G. L. *J. of Cell comp. Physiol.*, **22**, 131 (1943).
- 25) PAX R. A., SANBORN R. C. *Biol. Bull*, 132 (1967).
- 26) RIJLANT P. *C. R. Soc. Biol. Paris*, **109**, 33 1932).
- 27) ROBERTS E. *Fourth Intern. Congr. of Biochem.*, p. 268 (1960), Vienna, Ed. by Brucke F. - Pergamon Press N. Y.
- 28) ROBERTS E., KURIYAMA *Japan Life Sci.*, Tokio, **15**, 2 (1967); *Brain Res.*, **8**, 1 (1968).
- 29) SALGANICOFF L. DE ROBERTIS E. *Life Sci.*, **2**, 85 (1963).
- 30) SALGANICOFF L., DE ROBERTIS E. *J. Neurochem.*, **12**, 287 (1965).
- 31) SAMYOLOFF A. *Am. J. Physiol.*, **93**, 186 (1930).
- 32) SHELLARD E. J., JOLIFFE G. H. *J. Chromat.*, **38**, 257 (1968).
- 33) SITHINSKI S. A. *Second Intern. Meet. of the Soc. for Neurochem.*, p. 387 (1969) Milano, Ed. by Paoletti R., Fumagalli R. e Galli C.
- 34) SMITH G. F., MC CURDY W. H. *Analit. Chem.*, **24**, 371 (1952).
- 35) TAKENCHI A., TAKENCHI N. *J. Physiol.*, **183**, 433 (1966).
- 36) WERMAN R., DAVIDOFF R. A., APRISAN M. H. *Life Sci.*, **5**, 1431 (1966).
- 37) ZAC B., RESSLER N. *Analit. Chem.*, **28**, 1158 (1944).

# Sulla risoluzione di un'equazione funzionale col metodo delle approssimazioni successive

Nota della dott.ssa Laura Castellano  
presentata dal socio corrispondente Carlo Ciliberto

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Indicato con  $D_k$  uno spazio vettoriale di funzioni numeriche definite in un sottoinsieme compatto di uno spazio metrico e con  $\Phi$  una funzione di  $D_k$  in  $D_k$ , vengono dati, applicando il metodo delle approssimazioni successive, teoremi di esistenza ed unicità per la soluzione dell'equazione  $U = \Phi_U$ .

SUMMARY. — Denoted with  $D_k$  a vectorial space of functions of a compact subset of a metric space into  $\mathbf{R}$  and with  $\Phi$  a function of  $D_k$  into  $D_k$  applying the successive approximation method, one finds uniqueness and existence theorems concerning the equation  $U = \Phi_U$ .

Data una funzione vettoriale  $f$  a  $k$  componenti numeriche, definita nell'insieme  $\{(t, x) : t \in [0, a], x \in \mathbf{R}^k\}$  ( $a \in (0, +\infty)$ ), per il problema

$$(I) \quad \dot{x}(t) = f(t, x(t)) \quad x(0) = 0$$

è stato dato recentemente da R. M. BIANCHINI [1] un teorema di convergenza della successione delle approssimazioni successive verso l'unica soluzione, in ipotesi di questo tipo: *esistono due funzioni numeriche non negative,  $V$  e  $\psi$ , godenti di certe opportune proprietà, tali che*

$$V \left( t, \int_0^t [f(s, x(s)) - f(s, y(s))] ds \right) \leq \int_0^t \psi(s, V(s, x(s) - y(s))) ds.$$

Si può osservare ora che, definita in un opportuno insieme la funzione

$$\Phi : x(t) \rightarrow \int_0^t f(s, x(s)) ds,$$

il problema (I) è equivalente all'equazione funzionale

$$(II) \quad U = \Phi U$$

nell'insieme di definizione di  $\Phi$ .

Orbene, in un precedente lavoro [4], mi sono occupata della risoluzione dell'equazione (II) nel caso in cui  $\Phi$  è una generica funzione di uno spazio vettoriale  $D_k$  in  $D_k$ , dove gli elementi di  $D_k$  sono  $k$ -ple di funzioni numeriche definite in un sottoinsieme compatto di uno spazio topologico. Precisamente, seguendo un'idea di T. WAZEWSKI [9], ho stabilito, in ipotesi abbastanza generali per la funzione  $\Phi$ , teoremi di convergenza della successione delle approssimazioni successive verso la soluzione dell'equazione (II) <sup>1)</sup> e di tali risultati vengono date anche alcune applicazioni; però da tali teoremi non segue il risultato di BIANCHINI.

Mi si è posta spontanea quindi la questione di stabilire per un'equazione di tipo (II), nel caso che  $\Phi$  è una generica funzione di  $D_k$  in  $D_k$ , un nuovo teorema di esistenza ed unicità, col metodo delle approssimazioni successive, che generalizzasse quello di BIANCHINI.

Tale risultato viene stabilito nel n. 1 della presente Nota; nel n. 2 ne vengono date due applicazioni, di cui la prima contiene il risultato di BIANCHINI.

Viene mostrato inoltre, nel n. 3, come dal teorema principale del n. 1 si può ricavare, in un certo senso, il TEOREMA I di [4] e viene colta l'occasione per dare, di quest'ultimo, ulteriori applicazioni. La prima di queste è fatta per un'equazione di tipo (II) con  $\Phi$  sempre abbastanza generica e viene mostrato inoltre come il risultato che si ottiene si possa ricavare anche da un teorema di A. ZITAROSA [10]; le altre applicazioni sono relative a particolari sistemi di equazioni differenziali od integro-differenziali ed alcune di esse ne migliorano certe esposte in [4].

I. - Siano:  $A$  un sottoinsieme compatto di uno spazio metrico,

$\mathcal{C}(A, \mathbf{R})$  l'insieme delle funzioni continue di  $A$  in  $\mathbf{R}$  <sup>2)</sup>,

$S_k = (\mathcal{C}(A, \mathbf{R}))^k$  con  $k \in \mathbf{N} - \{0\}$ ,

$\forall k \in \mathbf{N} - \{0\}$ ,  $O$  la  $k$ -pla di funzioni di  $A$  in  $\mathbf{R}$  identicamente nulle,

$\leq$  la relazione d'ordine in  $S_k$  così definita:

$\forall U = (U^{(1)}, \dots, U^{(k)}), W = (W^{(1)}, \dots, W^{(k)}) \in S_k$

$(U \leq W) \stackrel{\text{def}}{=} (\forall i \in \{1, \dots, k\}, \forall x \in A, U^{(i)}(x) \leq W^{(i)}(x)),$

<sup>1)</sup> Sempre seguendo l'idea di WAZEWSKI, A. PELCZAR, [7] ha ottenuto un teorema dello stesso genere per un'equazione di tipo (II) dove  $\Phi$  è una particolare funzione di  $D_{3m}$ .

<sup>2)</sup> Con  $\mathbf{R}$  denotiamo l'insieme di numeri reali, con  $\mathbf{N}$  quello degli interi non negativi.

$\forall U \in S_k, |U| \stackrel{\text{def}}{=} (|U^{(1)}|, \dots, |U^{(k)}|),$   
 $E_k \subseteq \{U \in S_k : U \geq O\}$  e tale che  $O \in E_k,$   
 $D_k \subseteq S_k$  completo rispetto alla convergenza uniforme <sup>3)</sup>.

Fatte le seguenti ipotesi:

- $\alpha)$   $L : E_h \rightarrow E_h$  è crescente ed  $\exists M \in E_h : \forall U \in E_h, L_U \leq M$  <sup>4)</sup>,
- $\beta)$   $\forall U \in E_h,$  se la successione  $(L_U^n)_{n \in \mathbf{N}}$  è monotona, essa converge puntualmente ad  $O,$
- $\gamma)$   $\Phi : D_k \rightarrow D_k$  è continua ed  $\exists U_0 \in D_k$  tale che gli elementi della successione  $(\Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbf{N}}$  sono funzioni equicontinue ed equilimitate,
- $\delta)$   $V : D'_k \subseteq S_k \rightarrow E_h$  è continua e tale che  $(V_U = O) \implies (U = O),$
- $\varepsilon)$   $\exists \nu \in \mathbf{N} : \forall U, W \in \Phi_{D_k}^\nu, U - W \in D'_k$  e  $V(\Phi_U - \Phi_W) \leq L_{V(U-W)},$   
 vale il

TEOREMA I - Nelle ipotesi  $\alpha), \beta), \gamma), \delta), \varepsilon)$  l'equazione funzionale

$$(1) \quad U = \Phi_U$$

ha una e una sola soluzione, limite (uniforme) della successione  $(\Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbf{N}}.$

Quanto all'unicità, essa si prova subito in base alle ipotesi  $\alpha), \beta), \delta), \varepsilon).$  Invero, indicate con  $U^*$  e  $U^{**}$  due soluzioni della (1), si ha, per la  $\varepsilon)$ :

$$\begin{aligned} V(U^* - U^{**}) &= V(\Phi_{U^*}^{\nu+1} - \Phi_{U^{**}}^{\nu+1}) = V(\Phi(\Phi_{U^*}^\nu) - \Phi(\Phi_{U^{**}}^\nu)) \leq \\ &\leq L_{V(\Phi_{U^*}^\nu - \Phi_{U^{**}}^\nu)} = L_{V(U^* - U^{**})}, \end{aligned}$$

<sup>3)</sup> Indicata con  $d$  la metrica lagrangiana in  $\mathcal{G}(A, \mathbf{R}),$  si può ad esempio definire in  $S_k$  una metrica  $\tau$  in questo modo:

$$\forall U, W \in S_k, \tau(U, W) = \max_i d(U(i), W(i)).$$

<sup>4)</sup>  $\forall U \in S_k$  o  $U \subseteq S_k$  e per ogni funzione  $T$  definita in  $S_k$  indichiamo con  $T_U$  o  $T(U)$  l'immagine di  $U$  tramite  $T$  ed inoltre poniamo

$$\forall_n \in \mathbf{N}, T_U^n = \begin{cases} U & \text{per } n = 0 \\ T_U & \text{per } n = 1 \\ T_U^{n-1} & \text{per } n > 1 \end{cases}$$

da cui, poichè le  $\alpha$ ) e  $\beta$ ) permettono di applicare il LEMMA I di [4] <sup>5)</sup>, si ha  $V(U^* - U^{**}) = O$ , e, per la  $\delta$ ),  $U^* - U^{**} = O$ .

Per dimostrare l'esistenza della soluzione premettiamo il seguente lemma, che è una generalizzazione di un teorema di M. J. DIEUDONNÉ <sup>6)</sup> e che, a quanto consta, non pare risulti essere già stabilito.

LEMMA - Nell'ipotesi  $\gamma$ ) e le seguenti altre:

$\eta$ ) l'equazione (1) ha al più una soluzione,

$$\zeta) \forall x \in A, \lim_n \left( \Phi_{U_0}^{n+1}(x) - \Phi_{U_0}^n(x) \right) = 0 \quad \eta),$$

la successione  $\left( \Phi_{U_0}^n \right)_{n \in \mathbf{N}}$  converge (uniformemente) alla soluzione della (1).

Detta infatti  $\left( \Phi_{U_0}^{n_k} \right)_{k \in \mathbf{N}}$  una successione (uniformemente) convergente estratta dalla successione  $\left( \Phi_{U_0}^n \right)_{n \in \mathbf{N}}$ , esistente per l'ipotesi  $\gamma$ ), posto  $\lim_k \Phi_{U_0}^{n_k} = \bar{U}$ , si ha:

$$(2) \quad \lim_k \Phi_{U_0}^{n_k+1} = \lim_k \Phi \left( \Phi_{U_0}^{n_k} \right) = \Phi_{\bar{U}};$$

inoltre è:

$$|\Phi_{U_0}^{n_k+1} - \bar{U}| \leq |\Phi_{U_0}^{n_k+1} - \Phi_{U_0}^{n_k}| + |\Phi_{U_0}^{n_k} - \bar{U}|,$$

e quindi per l'ipotesi  $\zeta$ ), si ha

$$\forall x \in A, \lim_k \Phi_{U_0}^{n_k+1}(x) = \bar{U}(x);$$

da quest'ultima e dalla (2) si deduce  $\bar{U} = \Phi_{\bar{U}}$  e quindi, per l'ipotesi  $\eta$ ), la stessa successione  $\left( \Phi_{U_0}^n \right)_{n \in \mathbf{N}}$  converge (uniformemente) all'unica soluzione della (1).

<sup>5)</sup> Indicato con  $\tilde{A}$  un insieme,  $\mathfrak{F}(\tilde{A}, \mathbf{R})$  l'insieme delle funzioni di  $\tilde{A}$  in  $\mathbf{R}$ ,  $\tilde{E}_h$ , con  $h \in \mathbf{N} - \{0\}$ , un sottoinsieme dell'insieme  $\{U \in (\mathfrak{F}(\tilde{A}, \mathbf{R}))^{\mathbf{N}} : U \geq O\}$  tale che  $O \in \tilde{E}_h$ , il lemma cui ci riferiamo è il seguente:

Se una funzione  $L : \tilde{E}_h \rightarrow \tilde{E}_h$  è crescente ed è tale che,  $\forall U \in \tilde{E}_h$ , se la successione  $\left( L_U^n \right)_{n \in \mathbf{N}}$  è convergente puntualmente ad  $O$ , vale l'implicazione:  $(U \leq L_U) \implies (U = O)$ .

<sup>6)</sup> Ci riferiamo al Teorema I di [5], pagg. 63-64.

<sup>7)</sup> Conveniamo di indicare con  $0$  l'origine di  $\mathbf{R}^k$ ,  $\forall k \in \mathbf{N} - \{0\}$ .

Ciò premesso, consideriamo ora la successione  $(L_n)_{n \in \mathbb{N}}$  così definita:

$$\forall n \in \mathbb{N} \quad L_n = \begin{cases} M & \text{per } n \leq \nu \\ L_M^n & \text{per } n > \nu \end{cases}$$

dove  $\nu$  è il numero di cui all'ipotesi  $\varepsilon$ ).

Tale successione, per l'ipotesi  $\beta$ ) ed un teorema di U. DINI<sup>s)</sup>, è convergente (uniformemente) ad  $O$ , ed inoltre, applicando il principio d'induzione rispetto ad  $n$ , si vede che

$$(3) \quad \forall m, n \in \mathbb{N}: m > n \geq \nu + 1, \quad V(\Phi_{U_0}^m - \Phi_{U_0}^n) \leq L_{n-1};$$

infatti, per l'ipotesi  $\alpha$ ) ed  $\varepsilon$ ), si ha:

$$\forall m > \nu + 1, \quad V(\Phi_{U_0}^m - \Phi_{U_0}^{\nu+1}) \leq L_{V(\Phi_{U_0}^{m-1} - \Phi_{U_0}^{\nu})} \leq M = L_{\nu},$$

$$\forall n > \nu + 1, \quad \forall m > n + 1, \quad V(\Phi_{U_0}^m - \Phi_{U_0}^n) \leq L_{V(\Phi_{U_0}^{m-1} - \Phi_{U_0}^{n-1})} \leq \\ \leq L_{L_{n-2}} = L_{n-1}.$$

Si deduce allora

$$(4) \quad \lim_n V(\Phi_{U_0}^{n+1} - \Phi_{U_0}^n) = O.$$

Indichiamo ora con  $(T_k)_{k \in \mathbb{N}}$  una successione (uniformemente convergente), estratta dalla successione  $(\Phi_{U_0}^{n+1} - \Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbb{N}}$  esistente per ipotesi  $\gamma$ ); per la (4) è  $\lim_k V(T_k) = O$ , inoltre, per l'ipotesi  $\delta$ ) si ha:  $\lim_k V(T_k) = V(\lim_k T_k) = O$  e  $\lim_k T_k = O$ ; ancora per la  $\gamma$ ) possiamo concludere che la successione  $(\Phi_{U_0}^{n+1} - \Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbb{N}}$  è essa stessa convergente ad  $O$ , cosa che, per il LEMMA premesso, assicura che la tesi del TEOREMA I è vera.

<sup>s)</sup> Se  $A$  è uno spazio topologico compatto, se  $f$  ed  $f_n$  appartengono a  $\mathcal{C}(A, \mathbb{R})$  e la successione  $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$  è monotona e convergente puntualmente ad  $f$ , la convergenza è uniforme (cfr. ad es. Choquet, Cours d'Analyse, Tome II, pag. 95).

*Osservazione I.* — La tesi del TEOREMA I vale ancora se ad  $E_h$  appartengono funzioni anche non continue, purchè  $L$  trasformi funzioni continue in funzioni continue ed  $M$  sia continua.

*Osservazione II.* — Se l'insieme  $D'_k$  è tale che  $\forall U, W \in D_k, |U - W| \in D'_k$ , si ottiene la stessa tesi del TEOREMA I se all'ipotesi  $\varepsilon$ ) si sostituisce la seguente:

$$\varepsilon^*) \exists \nu \in \mathbf{N}: \forall U, W \in \Phi_{D_k}^\nu, \forall (|\Phi_U - \Phi_W|) \leq L\nu(|U - W|).$$

*Osservazione III.* — Diamo alcuni esempi di funzioni che soddisfano l'ipotesi  $\delta$ ) con  $h = 1$  e  $h = k$ :

$$V_1: (U^{(1)}, \dots, U^{(k)}) \in S_k \longrightarrow \sqrt[2s]{(U^{(1)})^{2r} + \dots + (U^{(k)})^{2r}} \text{ con } r, s \in \mathbf{N} - \{0\},$$

$$V_2: (U^{(1)}, \dots, U^{(k)}) \in S_k \longrightarrow |U^{(1)}| + \dots + |U^{(k)}| \in E_1$$

$$V_3: (U^{(1)}, \dots, U^{(k)}) \in S_k \longrightarrow (\max |U^{(1)}|, \dots, \max |U^{(k)}|) \in E_k^9)$$

$$V_4: (U^{(1)}, \dots, U^{(k)}) \in S_k \longrightarrow (|U^{(1)}|, \dots, |U^{(k)}|) \in E_k;$$

se poi indichiamo con  $\|\cdot\|$  una norma in  $S_k$ , un'altra funzione che verifica l'ipotesi  $\delta$ ) è la seguente:

$$V_5: U \in S_k \longrightarrow \|U\| \in E_1.$$

Ancora altri due esempi, nel caso  $A = [0, 1]^s$  con  $s \in \mathbf{N} - \{0\}$ , sono i seguenti:

$$V_6: U \in D'_k \longrightarrow \int_A \varphi(\xi, U(\xi)) d\xi \in E_k$$

$$V_7: U \in D'_k \longrightarrow \int_0^{a_1} \dots \int_0^{a_s} \varphi(\xi_1, \dots, \xi_s, U(\xi_1, \dots, \xi_s)) d\xi_1 \dots d\xi_s \in E_k$$

dove  $\varphi: A \times \mathbf{R}^k \rightarrow [0, +\infty)^h$  è continua, limitata, e tale che  $\forall x \in A, (\varphi(x, y) = 0) \implies (y = 0)$ .

Con lo stesso metodo usato nella dimostrazione del TEOREMA I per quel che riguarda l'unicità, si può naturalmente dimostrare anche il seguente

<sup>9)</sup> Per comodità qui e nel seguito viene usato lo stesso simbolo per denotare sia una funzione di  $\mathfrak{F}(A, \mathbf{R})^h$ , che il suo valore in un punto di  $A$ .

TEOREMA II - Nelle seguenti ipotesi <sup>10)</sup>:

λ)  $L : \tilde{E}_h \rightarrow \tilde{E}_h$  è crescente e  $\forall U \in \tilde{E}_h$ , se la successione  $(L_U^n)_{n \in \mathbb{N}}$  è crescente, essa converge puntualmente ad O,

μ)  $V : \tilde{D}'_k \subseteq \tilde{S}_k \xrightarrow{f} \tilde{E}_h$  è tale che  $(V_U = 0) \implies (U = 0)$ ,

π)  $\Phi : \tilde{D}_k \subseteq \tilde{S}_k \xrightarrow{f} \tilde{E}_h$  è tale che  $\exists v \in \mathbb{N} : \forall U, W \in \Phi_{\tilde{D}_k}^v$ ,

$$U - W \in \tilde{D}'_k \text{ e } V(\Phi_U - \Phi_W) \leq L_{V(U-W)},$$

l'equazione (1) ha al più una soluzione.

2. - In questo numero daremo alcune applicazioni del TEOREMA I.

1°) Sia  $f : [0, a] \times \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}^k$  ( $a \in (0, +\infty)$ ,  $k \in \mathbb{N} - \{0\}$ ) una funzione continua e limitata,  $\psi : [0, a] \times [0, +\infty) \rightarrow [0, +\infty)$  continua,  $\bar{V} : [0, a] \times \mathbb{R}^k \rightarrow [0, +\infty)$  continua e tale che  $\forall t \in [0, a]$ ,  $(\bar{V}(t, x) = 0) \implies (x = 0)$ ; facciamo le seguenti ipotesi

α<sub>1</sub>)  $\psi$  è limitata, crescente rispetto alla seconda variabile e tale che l'equazione  $\dot{r}(t) = \psi(t, r(t))$  abbia la sola soluzione nulla,

β<sub>1</sub>) per ogni coppia  $(x, y)$  di funzioni assolutamente continue di  $[0, a]$  in  $\mathbb{R}^k$  e limitate in modulo da  $a \cdot \sup|f|$ , si ha:

$$\bar{V} \left( t, \int_0^t [f(s, x(s)) - f(s, y(s))] ds \right) \leq \int_0^t \psi(s, \bar{V}(s, x(s) - y(s))) ds$$

e dimostriamo, applicando il TEOREMA I, che vale il seguente

TEOREMA III - Nelle ipotesi α<sub>1</sub>) e β<sub>1</sub>) l'equazione differenziale

$$(5) \quad \dot{x}(t) = f(t, x(t))$$

con la condizione  $x(0) = 0$ , ha una e una sola soluzione, definita e continua in  $[0, a]$ , che si può ottenere come limite uniforme della successione delle approssimazioni successive avente come primo elemento una qualunque funzione  $x_0 : [0, a] \rightarrow \mathbb{R}^k$  continua.

Poniamo infatti  $A = [0, a]$ ,  $D_k = \{x \in S_k : |x| \leq a \sup |f|\} \cup \{x_0\}$ ,

<sup>10)</sup> Per i simboli che seguono vedere nota 6).

$E_1 = \{r \in S_1 : r \geq 0\}$ ,  $D'_k = \{x \in S_k : x \text{ è assolutamente continua e } |x| \leq 2 \text{ a sup } |f|\}$  e consideriamo le seguenti funzioni:

$$L : r(t) \in E_1 \longrightarrow \int_0^t \phi(s, r(s)) ds \in E_1$$

$$\Phi : x(t) \in D_k \longrightarrow \int_0^t f(s, x(s)) ds \in D_k$$

$$V : x(t) \in D'_k \longrightarrow \bar{V}(t, x(t)) \in E_1.$$

Osserviamo così che l'ipotesi  $\alpha_1$ ) implica la  $\alpha_2$ ); l'ipotesi  $\beta$ ) è poi anch'essa verificata perchè se la successione  $(L_{U_n}^n)$  è monotona, essa è puntualmente convergente, e, potendosi applicare il teorema del passaggio al limite sotto il segno d'integrale, il suo limite, sempre per la  $\alpha_1$ ), è 0. Le ipotesi  $\gamma$ ) e  $\delta$ ) sono anch'esse chiaramente verificate quando si tenga conto, per la  $\delta$ ), delle proprietà di  $\bar{V}$ ; l'ipotesi  $\beta_1$ ) implica poi la  $\varepsilon$ ) con  $v = 1$ ; quindi essendo verificate tutte le ipotesi del TEOREMA I, la tesi del TEOREMA III è provata.

*Osservazione IV.* — Se si suppone che  $f$  sia definita in un insieme del tipo  $\{(t, x) \in [0, a] \times \mathbb{R}^k : |x| \leq b\}$  con  $b \in (0, +\infty)$ , si ottiene allora, nelle stesse ipotesi del TEOREMA III, un teorema di unicità ed esistenza di una soluzione dell'equazione (5), limite uniforme della successione delle approssimazioni successive, definita in un opportuno intervallo  $[0, a'] \subseteq [0, a]$ . Tale risultato è in sostanza quello ottenuto da BIANCHINI [1]<sup>11)</sup> nell'ulteriore ipotesi però che  $\bar{V}$  sia localmente lipschitziana. D'altra parte è da notare anche che il metodo col quale si è pervenuti a stabilire il TEOREMA III si discosta in buona parte da quello adoperato da BIANCHINI.

2°) Sia  $f : [0, 1]^n \times \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}^k$  ( $n, k \in \mathbb{N} - \{0\}$ ) una funzione continua e limitata, facciamo le seguenti ipotesi:

$\alpha_2$ )  $\varphi : [0, 1]^n \times [0, +\infty)^h \rightarrow [0, +\infty)^h$  ( $h \in \mathbb{N} - \{0\}$ ) è continua, limitata, crescente rispetto alle ultime  $h$  variabili, tale che l'equazione  $\frac{\partial z}{\partial x_1 \dots \partial x_n} = \varphi(x_1, \dots, x_n, z)$  abbia la sola soluzione nulla,

$\beta_2$ )  $\bar{V} : [0, 1]^n \times \mathbb{R}^k \rightarrow [0, +\infty)^h$  è continua, tale che  $\forall x \in [0, 1]^n$   $\bar{V}(x, y) =$

<sup>11)</sup> Cfr. [1], TEOREMA II, pag. 535.

$= 0) \implies (y = 0)$  e tale che  $\forall y, \bar{y} \in (\mathcal{E}([0, 1]^n, \mathbf{R}))^k$  per le quali  $|y|, |\bar{y}| \leq \sup |f|$ , si abbia

$$\begin{aligned} \bar{V} \left( x, \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} [f(\xi, y(\xi)) - f(\xi, \bar{y}(\xi))] d\xi \right) &\leq \\ &\leq \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \varphi(\xi, \bar{V}(\xi, y(\xi) - \bar{y}(\xi))) d\xi. \end{aligned}$$

Si può allora dimostrare, applicando il TEOREMA I, il seguente

TEOREMA IV - Nelle ipotesi  $\alpha_2)$  e  $\beta_2)$  l'equazione

$$\frac{\partial y}{\partial x_1 \dots \partial x_n} = f(x, y)$$

con la condizione  $y(0) = 0$ , ha una e una sola soluzione definita e continua in  $[0, 1]^n$ , limite uniforme della successione delle approssimazioni successive avente come primo elemento una qualunque funzione  $y_0 \in (\mathcal{E}([0, 1]^n, \mathbf{R}))^k$ .

Poniamo infatti  $A = [0, 1]^n$ ,  $D_k = \{y \in S_k : |y| \leq \sup |f|\} \cup \{y_0\}$ ,  $D'_k = \{y \in S_k : |y| \leq 2 \sup |f|\}$ ,  $E_h = \{z \in S_h : z \geq 0\}$ , e definiamo le seguenti funzioni:

$$L : z(x) \in E_h \longrightarrow \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} \varphi(\xi, z(\xi)) d\xi \in E_h$$

$$\Phi : y(x) \in D_k \longrightarrow \int_0^{x_1} \dots \int_0^{x_n} f(\xi, y(\xi)) d\xi \in D_k$$

$$V : y(x) \in D'_k \longrightarrow \bar{V}(x, y(x)) \in E_h.$$

È facile verificare, e per brevità l'omettiamo, che per queste funzioni sono verificate tutte le ipotesi del TEOREMA I, onde la tesi.

3. - Nell'Osservazione III del n. 1 abbiamo dato alcuni esempi di funzioni verificanti l'ipotesi  $\delta)$  del TEOREMA I; supponiamo ora che siano verificate le ipotesi  $\alpha)$ ,  $\beta)$ ,  $\gamma)$  ed  $\varepsilon)$  con  $h = k$  e  $V = V_4$ .

Vogliamo allora osservare che l'ipotesi  $\gamma)$  può essere sostituita dalla seguente meno restrittiva

$\gamma^*) \Phi : D_k \rightarrow D_k$  è continua;

infatti, diversamente dal ragionamento svolto per la dimostrazione del TEOREMA I, in questo caso già la (3), il fatto che  $D_k$  è chiuso e che la successione  $\left(L_M^n\right)_{n \in \mathbf{N}}$  converge (uniformemente) ad  $O$ , permettono di ricavare subito che la successione  $\left(\Phi_{U_0}^n\right)_{n \in \mathbf{N}}$  è (uniformemente) convergente ad un elemento di  $D_k$  che, per l'ipotesi  $\gamma^*$ , risulta soluzione della (1); il risultato del TEOREMA I è così conseguito. Osserviamo ancora che, poichè non c'è più bisogno di applicare il teorema di ASCOLI - ARZELÀ, teorema che è stato applicato per dimostrare sia il LEMMA che l'esistenza di una soluzione della (1), l'insieme  $A$  può essere un sottoinsieme compatto di un qualunque spazio topologico. Quindi, in conclusione, possiamo dire che vale il seguente teorema che non è altro che il TEOREMA I di [4] <sup>12)</sup>:

TEOREMA I' - Sia  $A$  un sottoinsieme compatto di uno spazio topologico, se sono verificate le seguenti ipotesi:

a)  $L: E_k \longrightarrow E_k$  è crescente ed  $\exists M \in E_k: \forall U \in E_k, L_U \leq M$ ,

b)  $\forall U \in E_k$ , se la successione  $\left(L_U^n\right)_{n \in \mathbf{N}}$  è monotona, essa converge puntualmente ad  $O$ ,

c)  $\exists \nu \in \mathbf{N}: \forall U, W \in \Phi_{D_k}^\nu, |U - W| \in E_k$  e  $|\Phi_U - \Phi_W| \leq L_{|U-W|}$ ,

e l'ipotesi  $\gamma^*$ , vale la tesi del TEOREMA I.

Cogliamo dunque l'occasione per dare, in questo numero, alcuni risultati che si conseguono mediante il TEOREMA I'; tra questi ve ne sono alcuni che sono più significativi di quelli esposti nei punti 3°), 4°) e 5°) di [4].

Osservazione V. — Tenendo conto del fatto che  $\forall n \in \mathbf{N}, \Phi_{D_k}^{n+1} \subseteq \Phi_{D_k}^n$ , l'ipotesi  $\gamma^*$  può essere ancora sostituita dalla seguente meno restrittiva:

$\gamma^{**}) \exists \nu \in \mathbf{N}$  tale che  $\Phi$  è continua in  $\overline{\Phi_{D_k}^\nu}$ . <sup>13)</sup>

1°) Consideriamo lo spazio  $S_k$  metrizzato mediante  $\tau$  <sup>14)</sup>, vogliamo dimostrare il seguente

<sup>12)</sup> Per semplicità usiamo qui gli stessi simboli del n. 1.

<sup>13)</sup> Denotiamo con  $\overline{\Phi_{D_k}^\nu}$  la chiusura di  $\Phi_{D_k}^\nu$ .

<sup>14)</sup> Per la definizione di  $\tau$  vedere nota 3°).

TEOREMA V - Nelle seguenti ipotesi:

- a<sub>1</sub>)  $\varphi : [0, +\infty) \rightarrow [0, +\infty)$  è crescente e limitata,  
 b<sub>1</sub>)  $\Phi : D_k \rightarrow D_k$  è tale che  $\exists \nu \in \mathbf{N} : \forall U, W \in \overline{\Phi_{D_k}^\nu}$ ,  
 $\tau(\Phi_U, \Phi_W) \leq \varphi(\tau(U, W))$ ,  
 c<sub>1</sub>)  $\forall \rho \in (0, +\infty)$ ,  $\lim_n \varphi^n(\rho) = 0$ ,

la successione  $(\Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbf{N}}$  converge all'unica soluzione della equazione (1), qualunque sia  $U_0 \in D_k$ .

Per questo poniamo  $E_k = \{U \in S_k : U \geq 0\}$ , definiamo la funzione  $L = (L^{(1)}, \dots, L^{(k)}) : E_k \rightarrow E_k$  in questo modo:

$$\forall i \in \{1, \dots, k\}, L^{(i)} : U \in E_k \longrightarrow \varphi(\max U^{(i)}(x)),$$

e osserviamo che le ipotesi del TEOREMA V implicano quelle del TEOREMA I'. Infatti è chiaro che dalla ipotesi a<sub>1</sub>) segue che la funzione L sopra definita soddisfa l'ipotesi a); inoltre il fatto che  $\varphi$  è crescente e le ipotesi b<sub>1</sub>) e c<sub>1</sub>) implicano che  $\Phi$  è continua in  $\overline{\Phi_{D_k}^\nu}$ <sup>15)</sup>. Si ha poi, per l'ipotesi b<sub>1</sub>):

$$\forall U, W \in \overline{\Phi_{D_k}^\nu}, \max_{i,x} |\Phi_U^{(i)}(x) - \Phi_W^{(i)}(x)| \leq \varphi(\max_{i,x} |U^{(i)}(x) - W^{(i)}(x)|),$$

e quindi

$$\forall i \in \{1, \dots, k\}, |\Phi_U^{(i)} - \Phi_W^{(i)}| \leq \varphi(\max_{i,x} |U^{(i)}(x) - W^{(i)}(x)|),$$

cioè  $|\Phi_U - \Phi_W| \leq L_{|U-W|}$ ; l'ipotesi c) è così pure verificata.

Essendo infine  $\forall U \in E_k, \forall n \in \mathbf{N}$ ,

$$L_U^n = (\varphi^n(\max_{i,x} U^{(i)}(x)), \dots, \varphi^n(\max_{i,x} U^{(i)}(x))),$$

l'ipotesi c<sub>1</sub>) implica la b). La tesi è quindi provata dal TEOREMA I', tenendo anche conto dell'Osservazione V.

Il TEOREMA V, d'altra parte, si può anche dimostrare mediante la proposizione (2.2) di ZITAROSA [10], come adesso vedremo, mentre non pare si possa fare altrettanto per il TEOREMA I'.

<sup>15)</sup> Per la dimostrazione, vedasi [10], pagg. 419, 420.

La proposizione (2. 2) di ZITAROSA è la seguente:

Siano verificate le ipotesi seguenti:

- a)  $(S, \sigma)$  è uno spazio metrico completo;  $\Phi : S \rightarrow S$ ;  $\nu \in \mathbf{N}$ ;  $\varphi : [0, +\infty) \rightarrow [0, +\infty)$  è crescente, tale che  $\forall \rho \in (0, +\infty)$ ,  $\lim_n \varphi^n(\rho) = 0$  e inoltre

$$\forall U, W \in \overline{\Phi_S^\nu}, \sigma(\Phi_U, \Phi_W) \leq \varphi(\sigma(U, W));$$

- b) Esiste un punto  $\xi \in S$  tale che sia limitato l'insieme degli elementi della successione  $(\Phi_\xi^n)_{n \in \mathbf{N}}$ ;

allora,  $\forall U_0 \in S$ , la successione  $(\Phi_{U_0}^n)_{n \in \mathbf{N}}$  converge all'unica soluzione dell'equazione (1).

Notiamo che, posto  $(S, \sigma) = (D_k, \tau)$  ed essendo  $\varphi$  limitata per l'ipotesi a<sub>1</sub>), l'ipotesi b<sub>1</sub>) implica che è limitato l'insieme  $\Phi_{D_k}^{\nu+1}$  e quindi l'ipotesi  $\overline{b)}$  è verificata, essendo  $\xi$  un qualunque elemento di  $D_k$ . Le ipotesi a<sub>1</sub>), b<sub>1</sub>) e c<sub>1</sub>) assicurano poi il verificarsi dell'ipotesi  $\overline{a)}$ , e quindi, applicando la proposizione (2. 2) di ZITAROSA, si ha la tesi del TEOREMA V.

2°) Siano  $F_1$  e  $F_2$  due funzioni numeriche definite in  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times \mathbf{R}^3$  ( $l_1, l_2 \in (0, +\infty)$ ), ivi continue e limitate ( $|F_1|, |F_2| \leq K \in (0, +\infty)$ ), daremo ora dei teoremi di esistenza ed unicità per i sistemi

$$(6) \quad \begin{cases} q_1(x, y) = \int_0^x F_1\left(\xi, y, \int_0^y q_1(\xi, t) dt, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)\right) d\xi \\ q_2(x, y) = \int_0^y F_2\left(x, \eta, \int_0^x q_2(t, \eta) dt, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta)\right) d\eta \end{cases}$$

$$(7) \quad \begin{cases} q_1(x, y) = \int_0^x F_1\left(\xi, y, \int_0^y q_1(\xi, t) dt, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)\right) d\xi \\ q_2(x, y) = \int_0^y F_2\left(x, \eta, \int_0^x q_1(x, t) dt, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta)\right) d\eta \end{cases}$$

nelle incognite  $q_1$  e  $q_2$ , che si possono dimostrare semplicemente mediante il TEOREMA I' <sup>16)</sup>.

<sup>16)</sup> Per questi sistemi, studiati in ipotesi di continuità per  $F_1$  e  $F_2$ , sono stati dati dei teoremi di sola esistenza di una soluzione regolare da L. MERLI [6] e G. CARADONNA [3]. In ipotesi poi più generali per  $F_1$  e  $F_2$  questi sistemi sono stati studiati da

Facciamo allora la seguente ipotesi:

- a<sub>2</sub>)  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono due funzioni numeriche non negative definite e continue in  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, +\infty)^3$ , limitate, crescenti rispetto alle ultime tre variabili, tali che

$$\forall (x, y) \in [0, l_1] \times [0, l_2], \forall (z_1, z_2, z_3, z'_1, z'_2, z'_3) \in \mathbf{R}^6: |z_1|, |z'_1| \leq K l_1 l_2, \\ \forall i \in \{1, 2\}, |z_{i+1}|, |z'_{i+1}| \leq K l_i, \text{ si abbia}$$

$$(8) \quad \forall i \in \{1, 2\}, |F_i(x, y, z_1, z_2, z_3) - F_i(x, y, z'_1, z'_2, z'_3)| \leq \\ \leq \varphi_i(x, y, |z_1 - z'_1|, |z_2 - z'_2|, |z_3 - z'_3|)$$

e tali che il seguente sistema:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_i(x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_i(\xi, \eta, U_i(\xi, \eta), U_3(\xi, \eta), U_4(\xi, \eta)) d\xi d\eta \quad i \in \{1, 2\} \\ U_3(x, y) = \int_0^x \varphi_1(\xi, y, U_1(\xi, y), U_3(\xi, y), U_4(\xi, y)) d\xi \\ U_4(x, y) = \int_0^y \varphi_2(x, \eta, U_2(x, \eta), U_3(x, \eta), U_4(x, \eta)) d\eta \end{array} \right.$$

abbia la sola soluzione nulla nella classe  $C'$  delle quaterne  $(U_1, U_2, U_3, U_4)$  di funzioni di  $[0, l_1] \times [0, l_2]$  in  $[0, +\infty)$  tali che  $U_1$  e  $U_2$  sono continue,  $U_3$  continua rispetto ad  $x$  e semicontinua superiormente rispetto ad  $y$ ,  $U_4$  continua rispetto ad  $y$  e semicontinua superiormente rispetto ad  $x$ ,

oppure la seguente altra:

- b<sub>2</sub>)  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono funzioni del tipo descritto nella prima parte dell'ipotesi a<sub>2</sub>), tali che valga la (8) e tali che il seguente sistema

---

G. SANTAGATI in « Su alcuni sistemi di equazioni integro-differenziali in ipotesi di Carathéodory », Ann. Mat. pura e appl., IV, vol. 67 (1965), 235-299, e da R. FIORENZA in « Criteri di compattezza per le soluzioni di una famiglia di equazioni differenziali: applicazioni ». Ricerche di Mat., vol. XV (1966) 37-63, sempre per quanto riguarda l'esistenza di una soluzione appartenente però ad una classe di funzioni abbastanza generale.

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1(x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_1(\xi, \eta, U_1(\xi, \eta), U_2(\xi, \eta), U_3(\xi, \eta)) d\xi d\eta \\ U_2(x, y) = \int_0^x \varphi_2(\xi, y, U_1(\xi, y), U_2(\xi, y), U_3(\xi, y)) d\xi \\ U_3(x, y) = \int_0^y \varphi_3(x, \eta, U_1(x, \eta), U_2(x, \eta), U_3(x, \eta)) d\eta \end{array} \right.$$

abbia l'unica soluzione nulla nella classe  $C''$  delle terne  $(U_1, U_2, U_3)$  di funzioni di  $[0, l_1] \times [0, l_2]$  in  $[0, +\infty)$  tali che  $U_1$  è continua,  $U_2$  è continua rispetto a  $x$  e semicontinua superiormente rispetto ad  $y$ ,  $U_3$  continua rispetto ad  $y$  e semicontinua superiormente rispetto ad  $x$ ,

e dimostriamo il seguente:

TEOREMA VI - Nell'ipotesi  $a_2)$  (risp.  $b_2)$ ), la successione delle approssimazioni successive relative al sistema (6) (risp. (7)), avente come primo termine un qualunque elemento  $(q_1^{(0)}, q_2^{(0)}) \in (\mathfrak{G}([0, l_1] \times [0, l_2], \mathbf{R}))^2$ , converge uniformemente all'unica soluzione del sistema (6) (risp. (7)).

Poniamo, per questo,  $A = [0, l_1] \times [0, l_2]$ ,  $D_2 = \{(q_1, q_2) \in S_2 : \forall i \in \{1, 2\}, |q_i| \leq k l_i\} \cup \{(q_1^{(0)}, q_2^{(0)})\}$ ,  $E_2 = \{(q_1, q_2) \in S_2 : (q_1, q_2) \geq O\}$ .

Nel caso del sistema (6) definiamo le funzioni

$$\Phi = (\Phi_1, \Phi_2) : D_2 \longrightarrow D_2, L = (L_1, L_2) : E_2 \longrightarrow E_2$$

in questo modo:

$$\Phi_1 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow \int_0^x F_1 \left( \xi, y, \int_0^y q_1(\xi, t) dt, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y) \right) d\xi$$

$$\Phi_2 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow \int_0^y F_2 \left( x, \eta, \int_0^x q_2(t, \eta) dt, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta) \right) d\eta$$

$$L_1 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow \int_0^x \varphi_1 \left( \xi, y, \int_0^y q_1(\xi, t) dt, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y) \right) d\xi$$

$$L_2 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow \int_0^y \varphi_2 \left( x, \eta, \int_0^x q_2(t, \eta) dt, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta) \right) d\eta.$$

Chiaramente la (8) implica l'ipotesi c) con  $v = 1$ ; l'ipotesi  $\gamma^*$ ) è ovvia-

mente verificata; poichè  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono crescenti e limitate anche l'ipotesi a) è verificata; quanto alla b) osserviamo che, indicata con  $(q_{1,n}, q_{2,n})_{n \in \mathbb{N}}$  una successione monotona di approssimazioni successive relativa ad L e posto

$$\bar{q}_{1,n}(x, y) = \int_0^y q_{1,n}(x, t) dt, \quad \bar{q}_{2,n}(x, y) = \int_0^x q_{2,n}(t, y) dt,$$

la successione  $(\bar{q}_{1,n}, \bar{q}_{2,n}, q_{1,n}, q_{2,n})_{n \in \mathbb{N}}$  è monotona, limitata, convergente nella classe C' ad una soluzione del sistema (9) e conseguentemente, per la seconda parte dell'ipotesi a<sub>2</sub>), a O. quindi, per il TEOREMA I', è dimostrata la tesi del TEOREMA VI in riferimento al sistema (6).

Definendo diversamente, ma in maniera abbastanza ovvia, le funzioni  $\Phi$  ed L, la dimostrazione per il sistema (7) è la stessa di quella su esposta.

*Osservazione VI.* — Se  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ , l'ipotesi che il sistema (9) abbia in C' l'unica soluzione nulla è equivalente all'ipotesi che il sistema (10) abbia in C'' l'unica soluzione nulla; un esempio di funzione  $\varphi$  tale che il sistema (10) abbia l'unica soluzione nulla è dato da T. BRUNO in [2]<sup>17)</sup>.

È chiaro poi che, se  $F_1 = F_2 = f$ , determinare una soluzione del sistema (7) è ovviamente equivalente a determinare una soluzione dell'equazione

$$(11) \quad z(x, y) = \int_0^x \int_0^y f(\xi, \eta, z(\xi, \eta), z'_\xi(\xi, \eta), z'_\eta(\xi, \eta)) d\xi d\eta;$$

si ritrova così il Teorema I di BRUNO [2], già peraltro ritrovato nel punto 1° di [4]<sup>18)</sup>.

Se ora facciamo delle ipotesi di tipo un po' diverso, cioè le seguenti:

c<sub>2</sub>)  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono funzioni del tipo richiesto per l'ipotesi a<sub>2</sub>) tali che

$$\forall (x, y) \in A, \forall (z_1, z_2, z_3, z'_1, z'_2, z'_3) \in \mathbb{R}^6 : |z_1|, |z_2| \leq K l_1 l_2, \\ \forall i \in \{1, 2\} |z_{i+1}|, |z'_{i+1}| \leq K l_i$$

si abbia:

<sup>17)</sup> Vedasi pag. 40 di [2].

<sup>18)</sup> Osserviamo che qui le funzioni  $\Phi$  ed L sono state definite diversamente da quanto fatto in [4] per l'equazione (11). Inoltre cogliamo l'occasione per avvertire che in [4] l'insieme  $E_1$  di definizione della L per la equazione (11) è errato e va così corretto:  $E_1 = \{(z, v, w) \in (\mathfrak{F}(A, \mathbb{R}))^3 : (z, v, w) \geq 0, z \text{ è continua, } v \text{ continua rispetto ad } y \text{ e semicontinua superiormente rispetto ad } x, w \text{ continua rispetto ad } x \text{ e semicontinua superiormente rispetto ad } y\}$ .

$$\begin{aligned}
 & | F_1 (z, y, z_1, z_2, z_3) - F_1 (x, y, z'_1, z'_2, z'_3) | \leq \\
 & \leq \int_0^y \varphi_1 (x, \eta, | z_1 - z'_1 |, | z_2 - z'_2 |, | z_3 - z'_3 |) d\eta \\
 (12) \quad & | F_2 (x, y, z_1, z_2, z_3) - F_2 (x, y, z'_1, z'_2, z'_3) | \leq \\
 & \leq \int_0^x \varphi_2 (\xi, y, | z_1 - z'_1 |, | z_2 - z'_2 |, | z_3 - z'_3 |) d\xi
 \end{aligned}$$

e tali che il seguente sistema

$$(13) \quad \begin{cases} q_1 (x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_1 \left( \xi, \eta, \int_0^\eta q_1 (\xi, t) dt, q_1 (\xi, \eta), q_2 (\xi, \eta) \right) d\xi d\eta \\ q_2 (x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_2 \left( \xi, \eta, \int_0^\xi q_2 (t, \eta) d\eta, q_1 (\xi, \eta), q_2 (\xi, \eta) \right) d\xi d\eta \end{cases}$$

abbia la sola soluzione nulla nell'insieme  $E_2 = \{(q_1, q_2) \in S_2 : (q_1, q_2) \geq O\}$ :

d<sub>2</sub>)  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  sono funzioni del tipo descritto nella prima parte dell'ipotesi a<sub>2</sub>) tali che valgano le (12) e tali che il seguente sistema

$$i \in \{1, 2\} \{ q_i (x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_i \left( \xi, \eta, \int_0^\eta q_1 (\xi, t) dt, q_1 (\xi, \eta), q_2 (\xi, \eta) \right) d\xi d\eta$$

abbia la sola soluzione nulla in  $E_2$ .

Si può dimostrare il seguente

TEOREMA VII - Nell'ipotesi c<sub>2</sub>) (risp. d<sub>2</sub>)), vale la tesi del TEOREMA VI.

Per la dimostrazione relativa al sistema (6) basta definire la funzione  $\Phi$  come è stato fatto per il TEOREMA VI, ed  $L = (L_1, L_2) : E_2 \rightarrow E_2$  in questo modo:

$$L_1 : (q_1 (x, y), q_2 (x, y)) \longrightarrow \int_0^x \int_0^y \varphi_1 \left( \xi, \eta, \int_0^\eta q_1 (\xi, t) dt, q_1 (\xi, \eta), q_2 (\xi, \eta) \right) d\xi d\eta$$

$$L_2 : (q_1 (x, y), q_2 (x, y)) \longrightarrow \int_0^x \int_0^y \varphi_2 \left( \xi, \eta, \int_0^\xi q_2 (t, \eta) dt, q_1 (\xi, \eta), q_2 (\xi, \eta) \right) d\xi d\eta$$

e poi ragionare come nel caso del TEOREMA VI, applicando il TEOREMA I'.

Sono ovvie poi le modifiche per la dimostrazione relativa al sistema (7).

*Osservazione VII.* — Nel caso che  $F_1$  e  $F_2$  non dipendano da  $z_1$ , si possono definire  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  in  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, +\infty]^2$  e nell'ipotesi  $c_2$ ) sostituire al sistema (13) il sistema

$$(14) \quad i \in \{1, 2\} \quad q_i(x, y) = \int_0^x \int_0^y \varphi_i(\xi, \eta, q_1(\xi, \eta), q_2(\xi, \eta)) d\xi d\eta;$$

se poi  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ , deve essere necessariamente  $q_1 = q_2$ ; posto allora  $\psi(x, y, q_1)$ , l'ipotesi che il sistema (14) abbia l'unica soluzione nulla è equivalente all'ipotesi che l'equazione

$$q_1(x, y) = \int_0^x \int_0^y \psi(\xi, \eta, q_1(\xi, \eta)) d\xi d\eta$$

abbia la sola soluzione nulla; si ottiene così un teorema più significativo di quello del punto 3°) di [4].

3°) Consideriamo qui il sistema

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_1(x, y) = Q_1(x, y) + \int_0^x F_1(\xi, y, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)) d\xi \\ q_2(x, y) = Q_2(x, y) + \int_0^y F_2(x, \eta, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta)) d\eta \end{array} \right.$$

nelle incognite  $q_1$  e  $q_2$ , dove  $F_1$  e  $F_2$  sono funzioni continue di  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times \mathbf{R}^2$  in  $\mathbf{R}$ ,  $Q_1$  e  $Q_2$  sono funzioni continue di  $[0, l_2]$  e  $[0, l_1]$  in  $\mathbf{R}$  rispettivamente.

Vogliamo far vedere che, ancora applicando il TEOREMA I', si può dimostrare il seguente

**TEOREMA VIII** - *Se esistono quattro numeri reali positivi,  $B_1, B_2, N, H$ , tali che posto  $A = [0, l_1] \times [0, l_2]$ ,  $Q = \{ (z_1, z_2) \in \mathbf{R}^2 : \forall y \in [0, l_2], |z_1 - Q_1(y)| \leq B_1, \forall x \in [0, l_1], |z_2 - Q_2(x)| \leq B_2 \}$ , si abbia*

$$\forall (x, y) \in A, \quad \forall (z_1, z_2) \in Q, \quad \forall i \in \{1, 2\}, \quad |F_i(x, y, z_1, z_2)| \leq N$$

$$(16) \quad \begin{aligned} & \forall (x, y) \in A, \quad \forall (z_1, z_2), (z'_1, z'_2) \in Q, \quad \forall i \in \{1, 2\} \\ & |F_i(x, y, z_1, z_2) - F_i(x, y, z'_1, z'_2)| \leq H (|z_1 - z'_1| + |z_2 - z'_2|), \end{aligned}$$

allora esiste una e una sola soluzione del sistema (15), definita e continua in  $[0, l'_1] \times [0, l'_2]$  essendo

$$\forall i \in \{1, 2\}, l'_i \leq \min_i \left\{ l_i, \frac{B_i}{N} \right\} \text{ e } l'_i < \frac{1}{2H};$$

essa si può ottenere come limite uniforme della successione delle approssimazioni successive di primo elemento  $(q_1^{(0)}(x, y), q_2^{(0)}(x, y)) = (Q_1(y), Q_2(x))$ .

Poniamo

$$\begin{aligned} A' &= [0, l'_1] \times [0, l'_2], \quad D_2 = \{(q_1, q_2) \in S_2 : \forall (x, y) \in A', \\ & |q_1(x, y) - Q_1(y)| \leq B_1, |q_2(x, y) - Q_2(x)| \leq B_2\}, \\ E_2 &= \{(q_1, q_2) \in S_2 : \forall i \in \{1, 2\}, 0 \leq q_i \leq 2 \max_i \{B_i, l'_i\}, K = \max_i \{H l'_i\} \} \end{aligned}$$

e definiamo le funzioni  $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2) : D_2 \rightarrow D_2$  ed  $L : E_2 \rightarrow E_2$  in questo modo:

$$\Phi_1 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow Q_1(y) + \int_0^x F_1(\xi, y, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)) d\xi$$

$$\Phi_2 : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow Q_2(x) + \int_0^y F_2(x, \eta, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta)) d\eta$$

$$L : (q_1(x, y), q_2(x, y)) \longrightarrow (K \max(q_1 + q_2), K \max(q_1 + q_2)).$$

Si vede chiaramente che sono verificate le ipotesi a) e  $\gamma^*$ . La (16) implica poi l'ipotesi c) con  $\nu = 0$ ; infatti si ha:  $\forall (q_1, q_2), (q_1^*, q_2^*) \in D_2$

$$\begin{aligned} & \left| \int_0^x F_1(\xi, y, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)) d\xi - \int_0^x F_1(\xi, y, q_1^*(\xi, y), q_2^*(\xi, y)) d\xi \right| \leq \\ & \leq \int_0^x |F_1(\xi, y, q_1(\xi, y), q_2(\xi, y)) - F_1(\xi, y, q_1^*(\xi, y), q_2^*(\xi, y))| d\xi \leq \\ & \leq H l'_1 \max(|q_1 - q_1^*| + |q_2 - q_2^*|) \leq K \max(|q_1 - q_1^*| + |q_2 - q_2^*|), \end{aligned}$$

e analogamente

$$\left| \int_0^y F_2(x, \eta, q_1(x, \eta), q_2(x, \eta)) d\eta - \int_0^y F_2(x, \eta, q_1^*(x, \eta), q_2^*(x, \eta)) d\eta \right| \leq \\ \leq K \max(|q_1 - q_1^*| + |q_2 - q_2^*|).$$

L'ipotesi b) è poi anch'essa verificata poichè  $\forall U \in E_2$ , la successione  $(L_U^n)_{n \in \mathbb{N}}$  è convergente ad O. Infatti, considerato un elemento  $U = (q_1, q_2) \in E_2$  posto  $P = \max(q_1 + q_2)$ , si ha

$$\forall n \in \mathbb{N} - \{0\}, L_U^n = (2^{n-1} K^n P, 2^{n-1} K^n P) = \left( (2K)^n \frac{P}{2}, (2K)^n \frac{P}{2} \right)$$

e quindi  $L_U^n$  converge a O poichè è  $2K = 2 \max \{ H'_{i} \} < 1$ .

Allora, per il TEOREMA I', la tesi del TEOREMA VIII è provata, si è così ritrovato un noto risultato di F. TRICOMI [8]; è chiaro poi anche come la successione delle approssimazioni successive può avere come primo termine una qualunque funzione di  $D_2$ .

4°) Prendiamo ora in esame il sistema:

$$(17) \quad \left\{ \begin{array}{l} q_1 = \int_0^x F_1(\xi, y, z, q_1, q_2, q_3) d\xi \\ q_2 = \int_0^y F_2(x, \eta, z, q_1, q_2, q_3) d\eta \\ q_3 = \int_0^z F_3(x, y, \zeta, q_1, q_2, q_3) d\zeta \end{array} \right.$$

essendo  $F_1, F_2, F_3$  funzioni numeriche definite in  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, l_3]$ , ivi continue e limitate; è facile vedere come, mediante il TEOREMA I', si possa dimostrare il seguente

TEOREMA IX - Se esistono tre funzioni,  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ , di  $[0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, l_3] \times \mathbb{R}^3$  in  $\mathbb{R}$ , continue, limitate, crescenti rispetto alle ultime tre variabili, tali che

$$\forall (z_1, z_2, z_3, z'_1, z'_2, z'_3) \in \mathbb{R}^6: |z_i|, |z'_i| \leq l_i \sup |F_i|,$$

si abbia

$$\begin{aligned}
 & | F_1(x, y, z, z_1, z_2, z_3) - F_1(x, y, z, z'_1, z'_2, z'_3) | \leq \\
 & \leq \int_0^y \int_0^z \varphi_1(x, \eta, \zeta, |z_1 - z'_1|, |z_2 - z'_2|, |z_3 - z'_3|) d\eta d\zeta \\
 & | F_2(x, y, z, z_1, z_2, z_3) - F_2(x, y, z, z'_1, z'_2, z'_3) | \leq \\
 & \leq \int_0^{\infty} \int_0^z \varphi_2(\xi, y, \zeta, |z_1 - z'_1|, |z_2 - z'_2|, |z_3 - z'_3|) d\xi d\zeta \\
 & | F_3(x, y, z, z_1, z_2, z_3) - F_3(x, y, z, z'_1, z'_2, z'_3) | \leq \\
 & \leq \int_0^{\infty} \int_0^y \varphi_3(\xi, \eta, z, |z_1 - z'_1|, |z_2 - z'_2|, |z_3 - z'_3|) d\xi d\eta
 \end{aligned}$$

e tali che il sistema

$$(18) \quad U_i = \int_0^{\infty} \int_0^y \int_0^z \varphi_i(\xi, \eta, \zeta, U_1, U_2, U_3) d\xi d\eta d\zeta \quad i \in \{1, 2, 3\}$$

abbia la sola soluzione nulla nell'insieme  $E_3 = \{ (U_1, U_2, U_3) \in S_3 : (U_1, U_2, U_3) \geq 0 \}$ , allora la successione delle approssimazioni successive di primo termine un elemento

$$(q_1^{(0)}, q_2^{(0)}, q_3^{(0)}) \in (\mathfrak{G}([0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, l_3], \mathbb{R}))^3$$

converge uniformemente all'unica soluzione del sistema (17).

Posto  $A = [0, l_1] \times [0, l_2] \times [0, l_3]$ ,  $D_3 = \{ (q_1, q_2, q_3) \in S_3 : \forall i \in \{1, 2, 3\}, |q_i| \leq l_i \sup |F_i| \} \cup \{ (q_1^{(0)}, q_2^{(0)}, q_3^{(0)}) \}$ , e definite le funzioni

$$\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3) : D_3 \longrightarrow D_3, \quad L = (L_1, L_2, L_3) : E_3 \longrightarrow E_3$$

in questo modo:

$$\Phi_1 : (q_1, q_2, q_3) \longrightarrow \int_0^{\infty} F_1(\xi, y, z, q_1, q_2, q_3) d\xi$$

$$\Phi_2 : (q_1, q_2, q_3) \longrightarrow \int_0^y F_2(x, \eta, z, q_1, q_2, q_3) d\eta$$

$$\Phi_3 : (q_1, q_2, q_3) \longrightarrow \int_0^z F_3(x, y, \zeta, q_1, q_2, q_3) d\zeta$$

$$(19) \quad \forall i \in \{1, 2, 3\}, L_i : (U_1, U_2, U_3) \longrightarrow \int_0^x \int_0^y \int_0^z \varphi_1(\xi, \eta, \zeta, U_1, U_2, U_3) d\xi d\eta d\zeta,$$

si vede facilmente che sono verificate tutte le ipotesi del TEOREMA I', in particolare l'ipotesi c) è verificata con  $\nu = 1$ .

*Osservazione VIII.* — Se  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi$ , allora necessariamente, se  $(U_1, U_2, U_3)$  è soluzione del sistema (18), è  $U_1 = U_2 = U_3$  e quindi, posto  $\varphi(x, y, z, U_1, U_2, U_3) = \psi(x, y, z, U_1)$ , l'ipotesi che il sistema (18) abbia la sola soluzione nulla è equivalente all'ipotesi che l'equazione

$$U_1 = \int_0^x \int_0^y \int_0^z \psi(\xi, \eta, \zeta, U_1) d\xi d\eta d\zeta$$

abbia la sola soluzione nulla; si ha quindi un teorema più significativo di quello del punto 4°) di [4] e nello stesso tempo viene così emendata anche una svista materiale relativa alla definizione della funzione L data in detto punto 4°) di [4] <sup>10)</sup>.

5°) Come ultima applicazione vogliamo considerare il sistema

$$(20) \quad i \in \{1, \dots, n\} \quad q_i = \int_0^{w_i} F_i(\dots, \xi_i, \dots, q_1, \dots, q_n) d\xi_i, \quad n \in \mathbb{N} - \{0\}$$

dove  $F_1, \dots, F_n$  sono funzioni numeriche definite in  $[0, 1]^n \times \mathbb{R}^n$ , ivi continue e limitate; vale il seguente

**TEOREMA X** - Se  $\varphi_1, \dots, \varphi_n$  sono funzioni numeriche non negative definite e continue in  $[0, 1]^n \times [0, +\infty)^n$ , crescenti rispetto alle ultime  $n$  variabili, tali che

$$\forall (z_1, \dots, z_n, z'_1, \dots, z'_n) \in \mathbb{R}^{2n} : \forall i \in \{1, \dots, n\} \quad |z_i|, |z'_i| \leq \sup |F_i|,$$

<sup>10)</sup> Precisamente nella definizione della funzione L data nel punto 4°) di [4] in luogo degli integrali doppi vanno scritti integrali tripli come è indicato nella (19) della presente Nota.

si abbia

$$\begin{aligned} \forall i \in \{1, \dots, n\} \quad & |F_i(x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_n) - F_i(x_1, \dots, x_n, z'_1, \dots, z'_n)| \leq \\ & \leq \varphi_i(x_1, \dots, x_n, |z_1 - z'_1|, \dots, |z_n - z'_n|) \end{aligned}$$

e tali che il sistema

$$i \in \{1, \dots, n\} \quad U_i = \int_0^{\omega_i} \varphi_i(\dots, \xi_i, \dots, U_1, \dots, U_n) d\xi$$

abbia la sola soluzione nulla, allora il sistema (20) ha un'unica soluzione in  $(\mathfrak{G}([0, 1]^n, \mathbf{R}))^n$  limite uniforme della successione delle approssimazioni successive di primo termine un elemento  $(q_1^{(0)}, \dots, q_n^{(0)}) \in (\mathfrak{G}([0, 1]^n, \mathbf{R}))^n$ .

Basta porre, per la dimostrazione,  $A = [0, 1]^n$ ,  $D_n = \{(q_1, \dots, q_n) \in S_n : |q_i| \leq \sup |F_i|\} \cup \{(q_1^{(0)}, \dots, q_n^{(0)})\}$ ,  $E_n = \{(u_1, \dots, u_n) \in S_n : (u_1, \dots, u_n) \geq 0\}$  e definire le funzioni

$$\Phi = (\Phi_1, \dots, \Phi_n) : D_n \longrightarrow D_n, \quad L = (L_1, \dots, L_n) : E_n \longrightarrow E_n$$

in questo modo:  $\forall i \in \{1, \dots, n\}$

$$\Phi_i : (q_1, \dots, q_n) \longrightarrow \int_0^{\omega_i} F_i(\dots, \xi_i, \dots, q_1, \dots, q_n) d\xi_i$$

$$L_i : (U_1, \dots, U_n) \longrightarrow \int_0^{\omega_i} \varphi_i(\dots, \xi_i, \dots, U_1, \dots, U_n) d\xi_i;$$

esse verificano le ipotesi del TEOREMA I', in particolare l'ipotesi c) è verificata per  $\nu = 1$ . Anche qui, nel caso  $\varphi_1 = \dots = \varphi_n = \varphi$  si ha un teorema più significativo di quello esposto nel punto 5°) di [4].

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] BIANCHINI R. M., *Due criteri di unicità e convergenza del metodo di Picard per equazioni differenziali ordinarie*. Boll. U.M.I., Serie III, anno XXII (1967), 531-538.
- [2] BRUNO T., *Sulla convergenza delle approssimazioni successive per il problema di Darboux*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, serie 4, vol. XXXIV (1967), 29-43.
- [3] CARADONNA G., *Sull'esistenza delle soluzioni per alcuni sistemi di equazioni intergrodifferenziali*. Boll. U.M.I., serie III, anno XVI (1961), 598-407.
- [4] CASTELLANO L., *Sul metodo delle approssimazioni successive per la risoluzione di un'equazione funzionale*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli, serie 4, vol. XXXVII (1970).

- [5] DIEUDONNÉ M. J., *Sur la convergence des approximations successives*. Bull. Sc. Math., vol. 9 (1945), 62-76.
- [6] MERLI L., *Un problema ai limiti per una classe di sistemi di equazioni integrali*. Annali di Mat. pura e applicata, serie 4, tomo LI (1960), 139-146.
- [7] PELCZAR A., *On the existence and uniqueness of solutions of the Darboux problem for the equation  $z_{xy} = f(x, y, z, z_x, z_y)$* . Bull. Acad. Polon. Sc., Série sci. math., astr et phys., Vol. XII, (1964), 703-707.
- [8] TRICOMI F., *Equazioni differenziali alle derivate parziali*. Ed. Cremonese 1958, 117-124.
- [9] WAZEWSKI T., *Sur une extension du procédé de I. Jungermann pour établir la convergence des approximations successives au cas des équations différentielles ordinaires*. Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sc. math., astr. et phys., vol. VIII (1960), 43-46.
- [10] ZITAROSA A., *Una generalizzazione del teorema di Banach sulle contrazioni*. Le Matematiche, vol. XXIII (1968), 417-424.

## Ultrastruttura e composizione chimica del guscio di *Strombus bubonius* Lk. ( = *S. latus* Gm.) vivente e fossile (\*)

Nota dei dott. Elio Abatino, Carmela Barbera Lamagna, Maria Boni  
presentata dal socio corrispondente Angiola M. Maccagno

(Adunanza del 6 marzo 1971)

RIASSUNTO. — In questo lavoro vengono prese in esame le strutture del guscio di alcuni *Strombus bubonius* Lk. vivente e fossile.

I metodi di esame sono stati quelli classici dell'ottica petrografica, integrati da analisi termodifferenziali e roentgenografiche per lo studio della composizione chimica. Numerose strutture sono state esaminate al microscopio elettronico a scansione.

Si è avuta una ulteriore conferma dei più recenti studi, condotti esclusivamente con metodi ottici, sulla struttura del guscio dei gasteropodi e (per la prima volta) si può affermare che le lamelle di 3° ordine sono le più piccole unità finora distinguibili.

Nel confronto tra le strutture degli esemplari viventi e fossili si può dire che nel corso della fossilizzazione gli strati più esterni hanno subito la trasformazione da aragonite in calcite mentre negli strati più interni è conservata la struttura originaria, e questo dato è confermato sia dalle analisi roentgenografiche che da quelle termodifferenziali, che hanno rivelato per il fossile la presenza contemporanea di calcite ed aragonite.

ABSTRACT. — In this paper we examine the structures of the shell of living and fossil specimens of *Strombus bubonius* Lk. Examination methods have been the classic ones of petrographic optics, integrated with thermodifferential and roentgenographic analyses for the study of chemical composition. Several structures have been investigated by the technique of scansion electronic microscope.

We have obtained utter confirmation of the most recent results obtained exclusively by means of the optical methods on the structure of the shell of gastropods and, for the first time, it can be stated that third order *lamellae* are the smallest units identifiable until now.

From comparison between living and fossil specimens we can affirm that in the course of fossilization the outest strata were subjected to transformation from aragonite to calcite, whereas in the inner strata the original structure was maintained: this conclusion is confirmed from both roentgenographic and thermodifferential analyses, which have shown in the case of the fossils the contemporaneous presence of calcite and aragonite.

RÉSUMÉ. — Dans cet étude on a examiné les structures de la coquille de quelques *Strombus bubonius* Lk soit vivants soit fossiles.

Les méthodes d'examen ont été les traditionnelles de l'optique pétrographique et elles ont été complétées par des analyses thermodifférentielles et roentgéographiques pour l'étude de la composition chimique.

---

(\*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

De nombreuses structures ont été examinées au Microscope électronique à balayage. On a eu ainsi la confirmation des recherches les plus récentes conduites exclusivement par les méthodes optiques.

Quant à la structure de la coquille des gastéropodes on peut affirmer (pour la première fois) que les lamelles du troisième ordre sont les unités les plus petites qu'on a distingué jusqu'à présent.

Par la comparaison entre les structures d'exemplaires fossiles et des structures d'exemplaires vivants on a pu remarquer qu'au cours de la fossilisation les couches les plus extérieures ont subi la transformation d'aragonite en calcite tandis que les couches les plus intérieures ont gardé la structure originelle.

Cette donnée a été confirmée tantôt par des analyses roentgéno-graphiques tantôt par des analyses thermodynamiques qui ont montré, par l'exemplaire fossile, la présence de calcite et d'aragonite à la fois.

Oggetto del presente lavoro è lo studio della struttura microscopica e della composizione chimica del guscio di *Strombus bubonius* Lk. (= *Strombus latus* Gm.). Per questo scopo sono stati presi in esame gusci fossili del Tirreniano di Cala Mosca (Cagliari) e gusci viventi provenienti dalle coste del Senegal.

I metodi di studio da noi seguiti sono stati:

- a) Osservazioni ottiche al microscopio polarizzatore;
- b) Analisi roentgenografiche;
- c) Analisi termodifferenziali;
- d) Osservazioni al microscopio elettronico a scansione.

#### STRUTTURA DEL GUSCIO.

Il guscio dei gasteropodi è una formazione cuticolare secreta dal margine del mantello. In generale è composto da tre strati calcarei paragonabili a quelli dei Cefalopodi e dei Lamellibranchi. Come per questi molluschi, del resto, esso si forma posteriormente ad un periostraco di conchiolina ed è secreto dall'epitelio di un solco vicino al bordo palleale e che non è fossilizzato.

La composizione dei tre strati fossilizzabili permette di caratterizzare i Gasteropodi ed anche di distinguere alcuni gruppi; il loro guscio è formato soprattutto d'aragonite mentre quello dei Lamellibranchi possiede uno strato interno calcitico. Ciò spiega il fatto che esso sia frequentemente dissolto e ricristallizzato in calcite o epigenizzato da diversi minerali pur conservando, del resto, sia l'ornamentazione esterna che, talvolta, la struttura interna. Non è questo comunque il nostro caso, perchè uno dei gusci da noi

analizzati appartiene ad un animale vivente, e l'altro, proveniente da una panchina tirreniana, è troppo recente anch'esso perchè sia avvenuta una completa ricristallizzazione.

Per la famiglia degli *Strombidae* il tipo più comune di struttura (BOGGILD, 1930) è simile a quella degli *Aporrhaidae*. Vi sono tre strati, il primo dei quali presenta lamelle trasverse molto regolari e ben distinguibili. Esso costituisce cioè una specie di strato prismatico i cui prismi sfumano però irregolarmente l'uno nell'altro: costituente mineralogico è l'aragonite. Segue lo strato mediano porcellanaceo, formato di lamelle di conchiolina ed aragonite a struttura incrociata. Ognuna di esse è costituita da prismi piccolissimi; il piano degli assi ottici varia però di 30° da un sistema ad un altro di lamelle contigue, rendendo visibilissime quelle fasce che secondo lo stesso BOGGILD sono « lamine principali » e secondo CAYEUX (1916) « pseudoprismi ».

L'insieme costituisce un intricato viluppo di sottili « travette » di aragonite, che realizzano una vera e propria feltratura: il guscio acquista così una grande solidità.

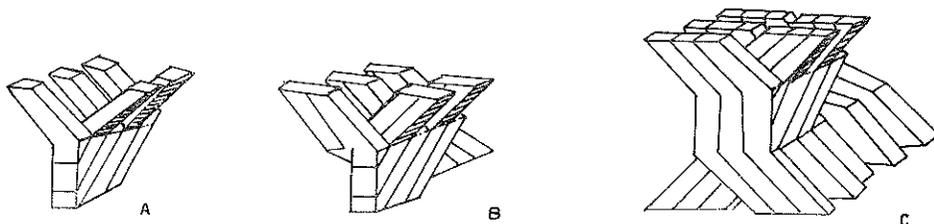


Fig. 1. — Passaggio delle fibrille da uno strato all'altro mostrandone la torsione degli elementi in una sezione normale alla superficie del guscio e parallela alle strie di accrescimento (da PÉTTIJEAN, 1965).

Il terzo strato è diviso in due sub-strati aventi entrambi un'orientazione trasversale.

PÉTTIJEAN (1965) afferma che i Gasteropodi hanno un guscio completamente aragonitico e che in esso i passaggi da uno strato all'altro sono poco distinti, facendo intuire la presenza in tutto lo spessore di una struttura fondamentale simile la cui orientazione è però variabile. Il termine « strato prismatico » quindi non indicherebbe un'effettiva struttura di questo tipo, ma solo una parte di guscio situata in posizione più esterna immediatamente sotto il periostraco. Ciascuno strato principale è formato da lamelle verticali, ognuna delle quali consta di elementi cristallini obliqui aventi, in due lamine adiacenti, orientazioni opposte. Questi sarebbero inoltre costituiti da altri ancora più piccoli (fibrille o laminette). Gli elementi cristallini da uno strato all'altro non si interrompono ma si prolungano

subendo una torsione e spesso, in ciascuno strato, sono uniti tra loro e anastomizzati (fig. 1).

Più recentemente MACCLINTOCK (1967) distingue una struttura incrociata in tutta la conchiglia (la quale corrisponde alla struttura lamellare incrociata che BOCCILD aveva riconosciuto solo nel secondo strato (fig. 2).

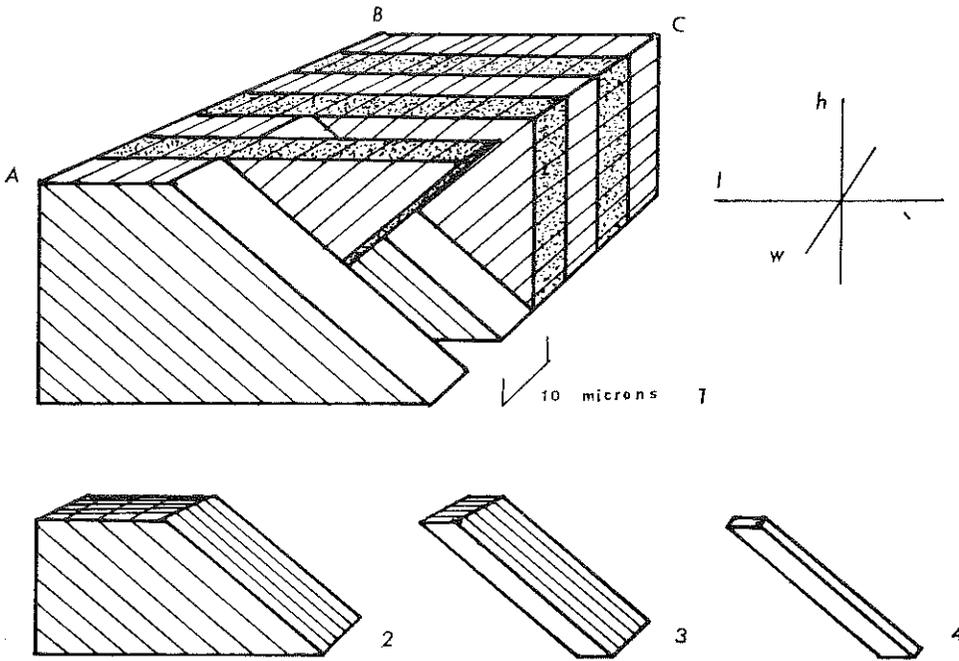


Fig. 2. — 1) Struttura lamellare incrociata schematica; 2) Lamelle di 1° ordine; 3) Lamelle di 2° ordine; 4) Lamelle di 3° ordine (da McCCLINTOCK, 1967).

La distingue in struttura semplice e struttura complessa, secondo l'angolo di inclinazione e le dimensioni delle lamelle di ordine più basso.

#### RISULTATI DELLE OSSERVAZIONI OTTICHE.

Esse sono state condotte su sezioni dei gusci sia perpendicolari che parallele alle strie d'accrescimento, ma in questo lavoro citeremo solo i risultati provenienti dall'osservazione delle sezioni parallele, perchè dalle altre è stato pressochè impossibile trarre altro che non siano le tracce delle linee d'accrescimento stesse. Appare subito evidente la birifrangenza tipica della calcite e dell'aragonite, dato che le osservazioni sono state condotte a Nicols incrociati.

*Strombus bubonius* LAMARK. Fossile.

Sezioni parallele alle strie di accrescimento (Tav. III, figg. 1 e 2, fig. nel testo n. 3), osservate dall'esterno verso l'interno del guscio.

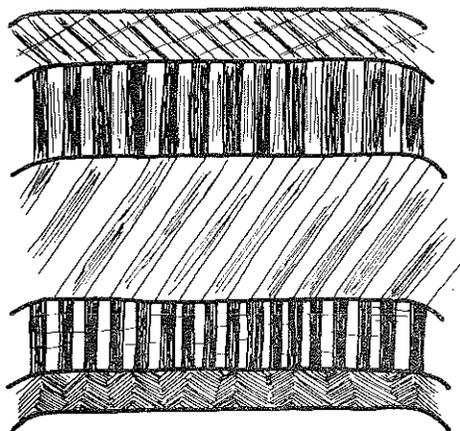


Fig. 3. — *Strombus bubonius* Lk. fossile. Ricostruzione schematica della struttura del guscio in seguito alle osservazioni ottiche in sezioni parallele alle strie di accrescimento.

1° STRATO. — Presenta una fortissima birifrangenza ed una struttura non eccessivamente delineata, con zone a piccole masserelle più scure; evidente è la traccia quindi di quanto rimane del periostraco di conchiolina parzialmente scomparso.

2° STRATO. — Appare complessivamente meno birifrangente del primo. È come una palizzata non molto spessa (ortogonale alla superficie della conchiglia) che al ruotare del tavolino del microscopio presenta una estinzione alternata secondo due orientazioni ottiche non molto pronunciate.

3° STRATO. — A basso ingrandimento presenta anch'esso una struttura a bande piuttosto sfumate, con la differenza però che queste sono oblique rispetto alla superficie del guscio. La birifrangenza di questo strato è elevatissima e le bande di estinzione sono nette. Continuando le osservazioni ad ingrandimenti maggiori si può vedere invece una struttura a lamelle fittamente incrociate, con zone a masserelle più scure di evidente sostanza organica.

4° STRATO. — Esso appare praticamente simile al secondo, con la differenza però dello spessore che è circa il triplo di quello e delle bande che qui appaiono leggermente più larghe.

5° STRATO. — Proprio alla base è visibile un ultimo sottile straterello ad altissima birifrangenza ed a struttura debolmente incrociata (madreperla?) sottolineata da linee parallele di una sostanza organica più scura.

*Strombus bubonius* LAMARCK. Attuale.

*Campione A.* — Sezioni parallele alle linee di accrescimento (Tav. I, figg. 1-3, fig. nel testo n. 4).

Presenta le stesse caratteristiche del campione precedentemente descritto, con la differenza che manca sia del periostraco, sia del probabile

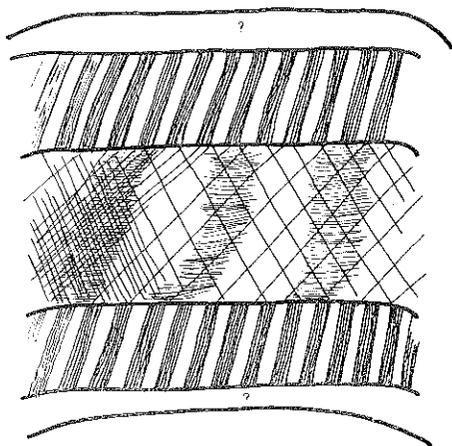


Fig. 4. — *Strombus bubonius* Lk. vivente. Ricostruzione schematica della struttura del guscio in seguito alle osservazioni ottiche in sezioni parallele alle strie di accrescimento.

strato madreperlaceo più interno in quanto i campioni prima di venire in nostro possesso sono stati trattati con HCl.

*Campione B.* — Sezioni parallele alle linee di accrescimento (Tav. II, fig. 1).

È anch'esso simile nelle strutture al campione fossile; ne differisce soltanto perchè manca del periostraco.

#### ANALISI ROENTGENOGRAFICHE.

Sono state condotte con il metodo di Debye-Scherrer impiegando la camera grande di mm 114,8, con radiazioni di  $\text{CuK}\alpha$ , filtrate su nichelio, a 40 Kv e a 18 mA, tempo di esposizione: 3 h.

Dalle analisi roentgenografiche dei due campioni (Tab. 1) possiamo desumere:

Il guscio dello *Strombus* attuale è costituito interamente da aragonite, come già BOCCILD aveva osservato;

TABELLA I

Analisi roentgenografiche dei due campioni, *Strombus* attuale e fossile.

NUMERO	INTENSITÀ	D. IN Å	MINERALE	NUMERO	INTENSITÀ	D. IN Å	MINERALE
1	f	3,39	A R A G O N I T E	1	ff	3,41	aragonite
2	mf	3,25		2	f	3,28	„
3	f	2,69		3	f	3,03	calcite
4	m	2,47		4	dd	2,88	calc.-aragon.
5	m	2,40		5	f	2,71	aragonite
6	m	2,33		6	mf	2,50	calc.-aragon.
7	d	2,17		7	mf	2,37	aragonite
8	d	2,10		8	mf	2,33	„
9	f	1,97		9	d	2,28	calcite
10	mf	1,87		10	d	2,19	aragonite
11	m	1,81		11	mf	2,10	calc.-aragon.
12	mf	1,73		12	ff	1,97	aragonite
13	d	1,46		13	mf	1,87	calcite
14	d	1,41		14	m	1,81	aragonite
15	d	1,35		15	m	1,75	aragonite
16	d	1,24		16	md	1,72	„
17	d	1,20		17	dd	1,60	calcite
18	d	1,16		18	dd	1,55	aragonite
			19	dd	1,49	„	
			20	d	1,46	calc.-aragon.	
			21	d	1,41	„ „	
			22	d	1,36	„ „	
			23	d	1,26	„ „	
			24	d	1,23	calcite	
			25	d	1,20	aragonite	
			26	d	1,18	calc.-aragon.	
			27	d	1,16	„ „	

Il guscio dello *Strombus* fossile si rivela notevolmente diverso. La sua costituzione, infatti, è almeno per il 30%, calcitica, mentre il restante 70% rimane aragonitico. Appare evidente quindi che si è avuta una parziale paramortosi epigenetica della calcite all'aragonite.

Per poter sapere più esattamente in quale degli strati del guscio la paramorfosi sia più avanzata, sarebbe necessaria un'osservazione più particolareggiata a mezzo di microsonde, la qual cosa non rientra attualmente nei nostri mezzi. La fossilizzazione comunque non è evidentemente molto spinta, dal momento che ritroviamo nell'esemplare fossile una parte del periostraco di conchiolina, struttura che è di solito la prima a scomparire al sopraggiungere della fossilizzazione.

#### ANALISI TERMO-DIFFERENZIALI.

Con queste analisi è possibile registrare ogni effetto endo-esotermico che avvenga durante il riscaldamento di una piccola quantità di sostanza. Poichè per ogni minerale è diversa la temperatura alla quale detti effetti si verificano è possibile riconoscerli per questa via. Gli effetti possono aver luogo per perdita di acqua o di anidride carbonica, per ossidazioni e riduzioni, per trasformazioni chimiche. In un forno elettrico si pone un blocchetto refrattario provvisto di due alloggiamenti in uno dei quali è posta

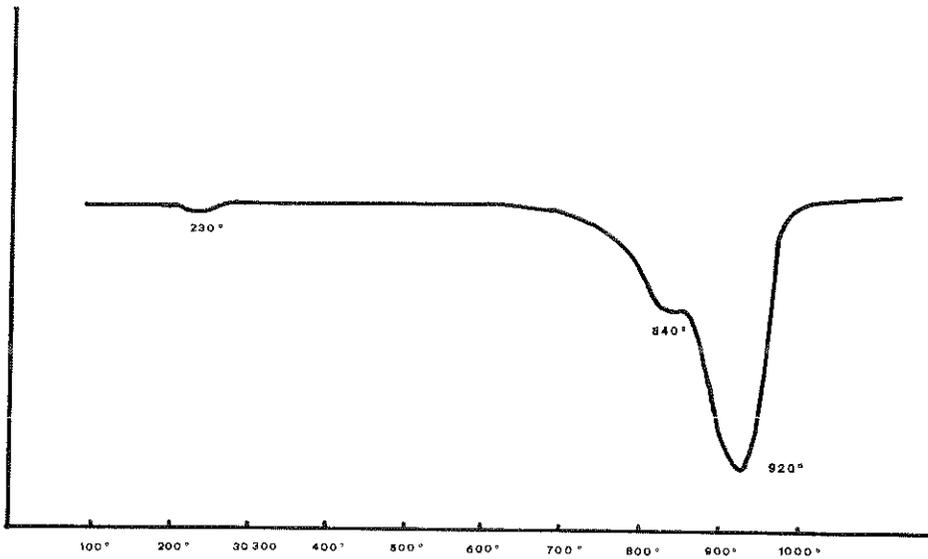


Fig. 5 — *Strombus bubonius* Lk. vivente. 1) Picco endotermico a 230° (?); 2) a 240° (aragonite); 3) a 920° (aragonite).

la quantità necessaria; nell'altro allumina inerte di confronto, che non subisce cioè trasformazioni con l'aumento di temperatura. In ogni pozzetto è immersa una coppia termo-elettrica collegata ad un galvanometro che indicherà un passaggio di corrente all'atto in cui si verifica una trasforma-

zione nella sostanza in esame. La sostanza inerte registra la temperatura del forno elettrico. Le curve ottenute in laboratorio (con l'apparecchio registratore Daystrom Weston) relative alle parti passate al setaccio 325 Mesh, sono riportate qui di seguito:

Lo *Strombus* attuale mostra un picco a 230°C, non attribuito (si potrebbe pensare alla presenza di zeoliti), il secondo picco è a 840°C ed è da attribuirsi alla aragonite, il terzo è a 920°C ed è sempre da attribuirsi all'aragonite (fig. 5).

Lo *Strombus* fossile oltre al picco a 230°C, sempre zeoliti, presenta a circa 900°C un picco attribuibile sia alla calcite che all'aragonite (fig. 6).

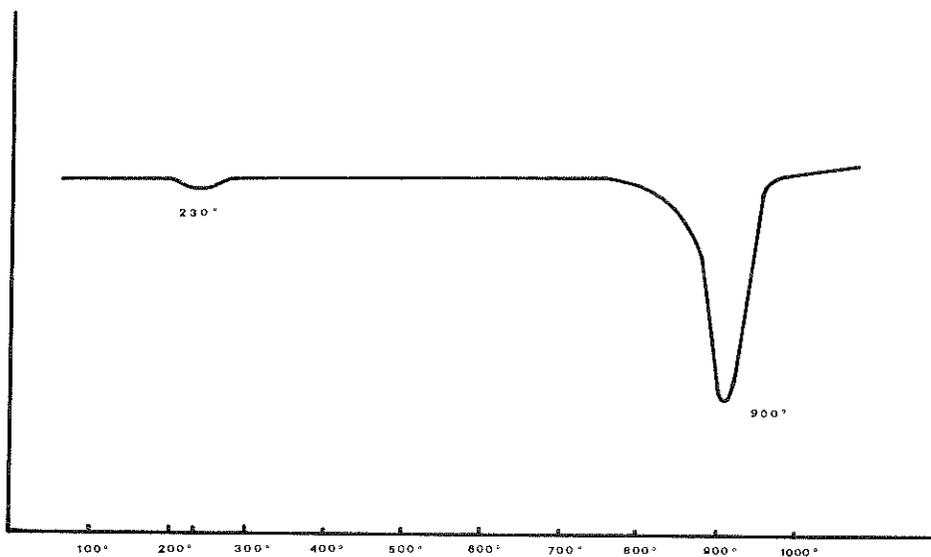


Fig. 6. — *Strombus bubonius* Lk. fossile. 1) Picco endotermico a 230°; 2) a 900° (calcite aragonite).

#### OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE.

Le osservazioni al Microscopio Elettronico a scansione JEOL JSM-2 sono state fatte su sezioni di gusci di *Strombus bubonius* sia parallele che perpendicolari alle strie di accrescimento.

#### *Preparazione e tecniche usate.*

Le sezioni sono state ottenute con la sega circolare, tagliando il guscio a piccole fettine dello spessore massimo di 1÷2 mm. Queste sono state

trattate con una soluzione diluita all'1% di HCl, per mettere bene in evidenza le strutture. Questo procedimento è stato prolungato per un certo tempo (da 20 minuti a due ore).

Le sezioni che dovevano essere preparate, venivano adagiate su un vetrino porta oggetto e con un contagocce si versava qualche goccia di HCl, facendo attenzione che la superficie da incidere fosse sempre inumidita dall'acido.

Quando sembrava che l'incisione fosse abbastanza buona, con l'aiuto di un microscopio ottico tradizionale, si arrestava il bagno acido immergendo la sezione in un bicchierino contenente acetone, o semplicemente acqua di fonte o demineralizzata. Il lavaggio a fondo è stato sempre effettuato con acqua ossigenata 40-50 volumi, lavando la superficie della sezione con un pennellino pulito « 00 » (pelo di martora). Le sezioni si sono lasciate asciugare sotto una campana di vetro, per oltre 24 ore.

Per poter osservare i campioni al Microscopio Elettronico è stato necessario fissare le sezioni preparate su supporti metallici con scotch liquido e stabilendo il contatto metallico campione-supporto con vernicetta « Silver-Paint » (che è una emulsione di argento metallico in un solvente).

I supporti metallici usati sono stati di rame, alluminio o ottone. Si è lasciata asciugare la vernicetta per almeno 24-48 ore prima di passare i campioni nell'ombreggiatore.

Nella campana dell'evaporatore si sono fatti evaporare circa 4 mg di lega di oro-rame (75% di oro) per circa 5 minuti (generalmente 4'50"). Per i primi tre minuti nel filamento-vaschetta dell'evaporatore si è fatta circolare una corrente di 20-22 A e per l'ultimo minuto di circa 27-30 A. La pressione nell'evaporatore è stata ridotta, preventivamente, a circa  $3 \times 10^{-5}$  Torr. La distanza tra i preparati e il filamento dell'evaporatore è stata di circa 100 mm e la velocità di rotazione dei campioni di circa 2 giri al secondo, con varie inclinazioni del supporto.

Le pellicole fotografiche usate sono state di tre tipi diversi: ADOX KB 14 DIN, KODAK-PANATOMIC 16 DIN e ILFORD PAN F 18 DIN. Tutte e tre queste pellicole hanno dato ottimi risultati.

La macchina fotografica impiegata è stata quella in dotazione allo strumento, una Reflex « ASAHI PENTAX » S 2 con obiettivo Super Takumar 1:2/55.

I diaframmi impiegati sono stati i seguenti, per le diverse pellicole usate, e con essi si sono avuti risultati più promettenti:

- a) ADOX KB f. 5,6
- b) PANATOMIC 5,6 - 8
- c) PAN F 8 - 11.

La luminosità dello schermo e il contrasto sono stati opportunamente regolati in modo da avere una immagine ben definita; le migliori fotografie si sono avute quando l'immagine era ben contrastata e la luminosità piuttosto moderata.

La velocità di scansione con cui si sono eseguite le fotografie è stata di 50 secondi per quadro, mentre il numero di linee è stato di 1000 per quadro.

La distanza fra oggetto e lente obbiettivo (lente elettronica) è stata di 12 mm. Solamente per le fotografie di insieme la distanza è stata di 24 mm. L'osservazione è stata sempre del tipo a *elettroni secondari*.

#### STRUTTURE OSSERVATE.

L'esame delle micrografie eseguite al Microscopio Elettronico a scansione e le osservazioni dirette fatte allo schermo dei preparati sia paralleli che perpendicolari alle strie di accrescimento ha condotto ad alcune considerazioni.

*Strombus bubonius* Lk. Vivente.

Per lo *Strombus* vivente si sono osservati otto preparati paralleli alle strie di accrescimento. Le strutture che si sono rilevate sembrano almeno di due tipi fondamentali: « B » e « C » (fig. 7).

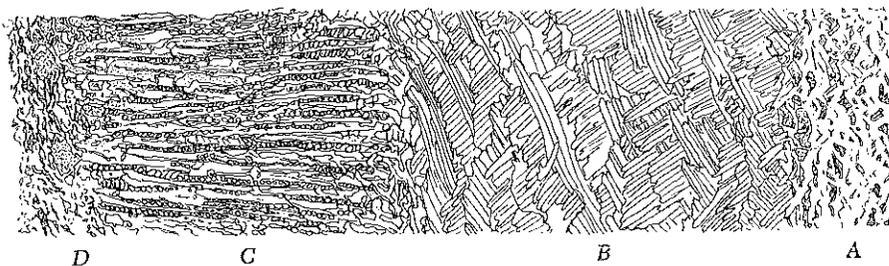


Fig. 7. — Sezione schematica della struttura della conchiglia di *Strombus* vivente parallela alle strie di accrescimento e osservate al microscopio elettronico a scansione.

Lo strato che chiamiamo « B » (Tav. XVI, figg. 1, 3, 4; Tav. XVIII, figg. 1-4; Tav. XVII, fig. 1) è costituito da lamelle a più ordini, incrociate a strati alterni e dello spessore di 10-15  $\mu$ . Sono le lamelle di questo strato che danno l'aspetto della feltratura. Esse rappresentano la struttura prevalente, specialmente se si considera la Tav. XVI, fig. 1, in cui si può osservare la ricostruzione di una sezione completa di una parte del guscio.

In questa figura, non compaiono le strutture « C » e « D » che sono invece presenti in altri punti del preparato (Tav. XVIII, fig. 6; Tav. XIX, figg. 1-3; Tav. XXI, figg. 1-6).

Lo strato più esterno, « A » non sempre appare perchè facilmente si rovina nella preparazione dei campioni. La Tav. XVI, figg. 1-3, e la Tav. XVII, fig. 1, ci mostrano la struttura della parte più esterna del guscio.

La struttura « C » è la seconda che si può osservare con più frequenza nelle sezioni preparate. Essa stessa è composta da lamelle incrociate disposte su strati paralleli e contigui tra loro e apparentemente perpendicolari a quelli « B » (Tav. XVIII, fig. 6; Tav. XIX, figg. 1-3). I vari strati sono saldati insieme da una sostanza che facilmente si perde con la preparazione. Ogni strato è composto generalmente da una sola serie di lamelle elementari saldate fortemente insieme; in qualche punto si sono notati anche due strati sovrapposti di lamelle con la stessa orientazione (Tav. XXI, figg. 1-4-6; Tav. XXII, figg. 1-3).

Ingrandendo fortemente una singola lamella non ci è stato possibile osservare in dettaglio la sua struttura.

In alcune micrografie (Tav. XVIII, fig. 6, Tav. XIX, figg. 1-3) ci è sembrato vedere che le lamelle della struttura « C » si prolunghino e si pieghino in modo da andare a formare la struttura « B ». In tal caso non possiamo che confermare le osservazioni compiute da MAC CLINTOCK e da altri (PÉTTITJEAN) i quali affermano che il guscio dei gasteropodi è costituito essenzialmente da lamelle sottili disposte a strati incrociati ed opportunamente piegate. Ben distinguibili e misurabili sono gli angoli di inclinazione fra le lamelle di due strati (Tav. XXI, figg. 2-5; Tav. XVII, fig. 2, e per la struttura « C »; e Tav. XVI, fig. 1, per la struttura « B »).

Interessante è ciò che si può osservare nelle vicinanze dell'innesto dei « bubboni » (Tav. XIX, figg. 1-3; Tav. XVIII, fig. 6), dove appare una direzione a ventaglio degli strati « C » (Tav. XX, figg. 1-2).

La misura dell'angolo tra le lamelle di strati paralleli ci ha dato valori che vanno tra gli 80° e i 90°. Si è tentata anche una misura delle lamelle e dello spessore medio degli strati « B » e « C ». Nello strato « B » lo spessore di una lamella è di circa 10  $\mu$ , mentre in quello « C » le lamelle hanno uno spessore di circa 10-30  $\mu$ .

*Strombus bubonius* Lk. Fossile.

Nello *Strombus* fossile le osservazioni sono risultate leggermente diverse; evidentemente ciò è dovuto alla fossilizzazione. Si sono osservati 12 campioni (6 paralleli e 6 perpendicolari alle strie di accrescimento).

Per le sezioni parallele alle strie di accrescimento si sono osservati due tipi di strutture fondamentali che abbiamo chiamate « 2 » e « 3 »

(fig. 8). La più esterna, la « 2 », è costituita da grosse laminette di calcite disposte in modo disordinato e di dimensioni piuttosto notevoli dai 10 ai 100  $\mu$  (Tav. IV, figg. 2, 4-6; Tav. V, figg. 2-6) rispetto alla struttura « 3 ». La struttura « 2 » non sempre è stata rilevata in tutte le sezioni osservate; altrettanto valga per la struttura « 1 ».

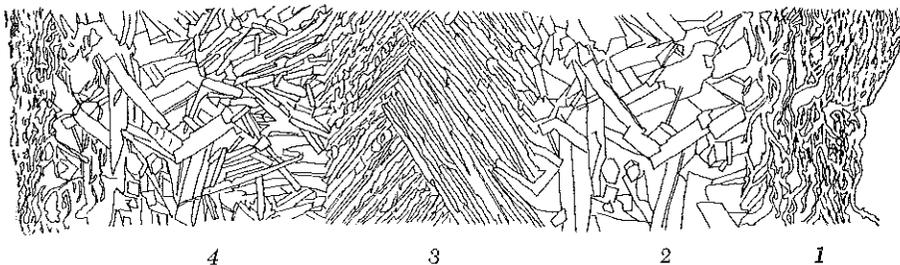


Fig. 8. — Sezione schematica della struttura della conchiglia di *Strombus* fossile parallela alle strie di accrescimento e osservate al microscopio elettronico a scansione.

Lo strato più esterno, 1, quando è stato osservato, ha l'aspetto di una massa informe (Tav. IV, fig. 1).

La parte più interna è costituita, come abbiamo visto per lo *Strombus* vivente, da sottili lamelle di aragonite, a più ordini, con orientazione diversa fra strato e strato (Tav. VI, figg. 5-6; Tav. VII, figg. 1-2). Questa struttura è stata osservata sempre e confermata anche dalle osservazioni delle sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento (Tav. VII, figg. 3-6; Tav. VIII, figg. 3-6). La struttura « 3 » a lamelle incrociate è preponderante rispetto allo strato « 2 » e « 4 » e talvolta li sostituisce completamente (Tav. XIII, fig. 3).

Nelle sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento si sono osservate, con evidenza, le lamelle incrociate (Tav. VII, figg. 3, 6; Tav. VIII, fig. 3 e 6) e in qualche campione si è potuto fare anche qualche misura (Tav. VIII, figg. 3 e 6; Tav. X; Tav. XI) (lamelle 0,1  $\mu$  di spessore).

La struttura del guscio nella zona della columella è leggermente diversa da quella osservata nei giri più esterni.

Da quanto esposto innanzi, è evidente che le lamelle pur se apparentemente sembrano singole, risultano invece composte da lamelle ancora più sottili saldate insieme e sono raggruppate in strati sovrapposti, con orientazioni alternate e regolari confermando sia le ipotesi di PÉTTITJEAN e MAC CLINTOCK che le nostre osservazioni ottiche.

#### RINGRAZIAMENTI.

Il presente lavoro è stato effettuato con il contributo del C.N.R.. Gli AA. ringraziano la Prof. A. M. MACCAGNO, Direttore dell'Istituto di Paleontologia, per la lettura critica del testo e i continui incoraggiamenti e la Prof. M. MONCHARMONT ZEI per i suoi preziosi consigli; il Prof. A. SCHERILLO, Direttore dell'Istituto di Mineralogia per la lettura critica del testo e per aver consentito di effettuare le analisi roentgenografiche e termodifferenziali, parimenti ringraziano il Prof. R. SINNO dello stesso Istituto; il tecnico del S.E.M. A. CANZANELLA per la pazienza con cui ha seguito il lavoro; il laureando C. TRIPODI per aver stampato con la massima cura l'enorme mole di materiale fotografico.

#### BIBLIOGRAFIA

- BARBERA LAMAGNA C. *Stratigrafia e paleontologia della formazione degli scisti ad aptici dei dintorni di Bolognola (Macerata)*. Mem. Soc. Natur. in Napoli, suppl. al Boll. **78**, pp. 215-246, tavv. 10, figg. 4, tabb. 11, Napoli (1970).
- BOGGILD O. B. *The shell structure of the Mollusks*. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. Naturvidensk. og Mathem. Afd., 9 Rac., II, 2, pp. 231-326, tavv. 1-15, København (1930).
- ERBEN H. K., FLAJS G. e SIEHL A. *Über die Schalen struktur von Monoplacophoren*. Akademie der Wissenschaften und der literatur, n. 1, pp. 1-23, tavv. 17, Wiesbaden (1968).
- ERBEN H. K., FLAJS G. e SIEHL A. *Die Frühontogenetische Entwicklung der Schalenstruktur ectochleater cephalopoden*. Palaontographica A., B. **132**, pp. 1-54, tavv. 1-15, figg. 12, tabb. 3, Stuttgart (1969).
- MAC CLINTOCK C. *Shell structure of Patelloid and Bellerophontoid Gastropods (Mollusca)*. Peabody Museum of Natural History. Yale University Bulletin, **22**, pp. 1-140, tavv. 32, New Haven (1967).
- MUTVEI H. *On the shell of Nautilus and Spirula with notes on the shell secretion of non cephalopods molluscs*. Arkiv of Zool., vol. 11, n. 14, Upsala (1964).
- PÉTIITJEAN M. *Structures microscopiques, nature minéralogique et composition chimique de la coquille des Muricides (Gastéropodes Prosobranches). Importance systématique de ces caractères*. Thèses Fac. Sciences Univ. Paris, pp. 140, tavv. 18, Parigi.
- SOLEM A. *Malacological Application of Scanning Electron Microscopy, 1 Introduction and shell Surface Features*. The Veliger, vol. 12, n. 4, tavv. 58-60, pp. 401-415, Berkeley (1970).
- TAYLOR J. D., KENNEDY W. J. *The shell structure of Chama pellucida*. The Veliger, vol. 11, n. 4, tavv. 61-64, pp. 391-398, 6 figg., Berkeley (1969).
- TAYLOR J. D., KENNEDY W. J., HALL A. *The shell structure and mineralogy of Bivalvia introduction, Nuculacea*. Bull. Brit. Mus. Nat. His. Zool., suppl. 3, London (1969).
- WISE S. W. Jr. *Study of Molluscan shell ultrastructures*. Scann. Elec. Micr. 1969. Proc. Elec. Micros. Sym. Chicago (1969).
- WISE S. W. Jr. *Microarchitecture and deposition of Gastropod Nacre*. Science, vol. 167, pp. 1486-1488 (1970).
- WISE S. W. Jr. *Scleractinian Coral Exoskeletons, Surface Microarchitecture and Attachment Scar Patterns*. Science. vol. 169, pp. 978-980 (1970).

TAVOLA I

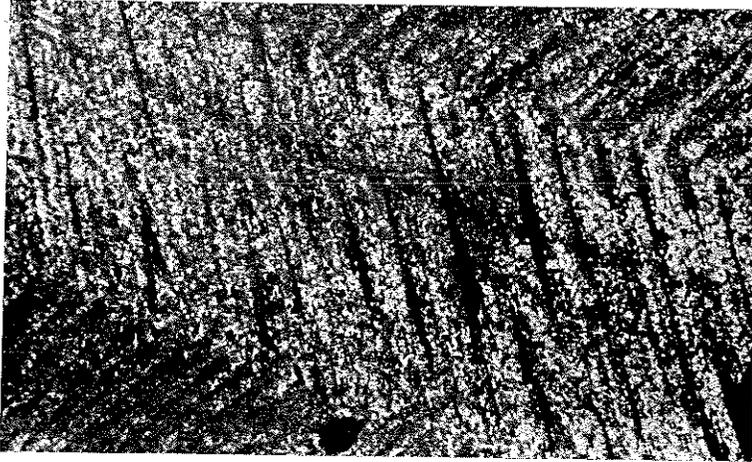
*Strombus bubonius* Lk. vivente.

Sezioni parallele alle stric di accrescimento.  
× 180, Nicols incrociati.

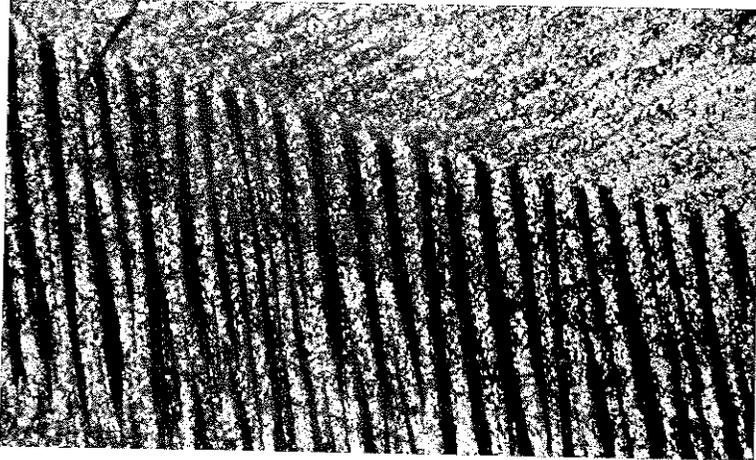
Fig. 1. — Passaggio dal primo al secondo strato e dal secondo al terzo.

Fig. 2. — Particolare del passaggio dal primo al secondo strato.

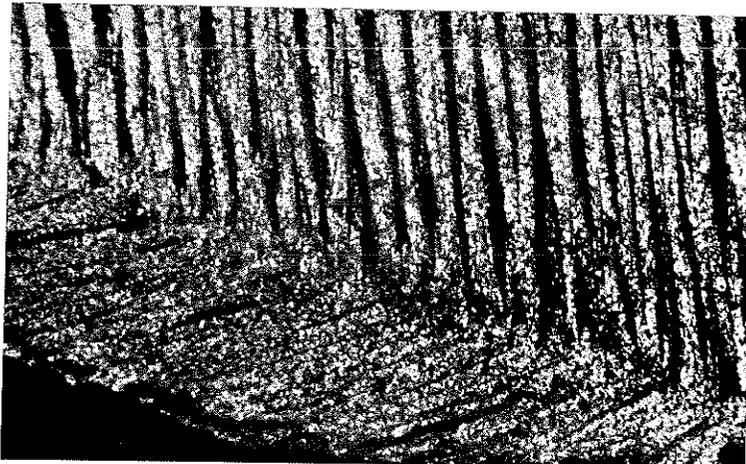
Fig. 3. — Particolare del passaggio dal secondo al terzo strato.



1



2



3

TAVOLA II

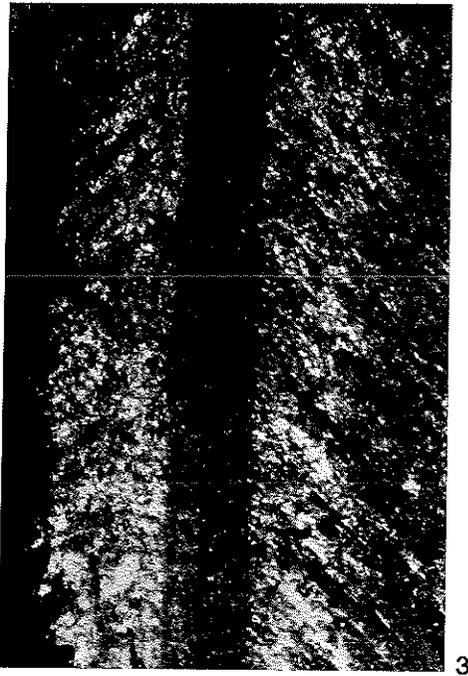
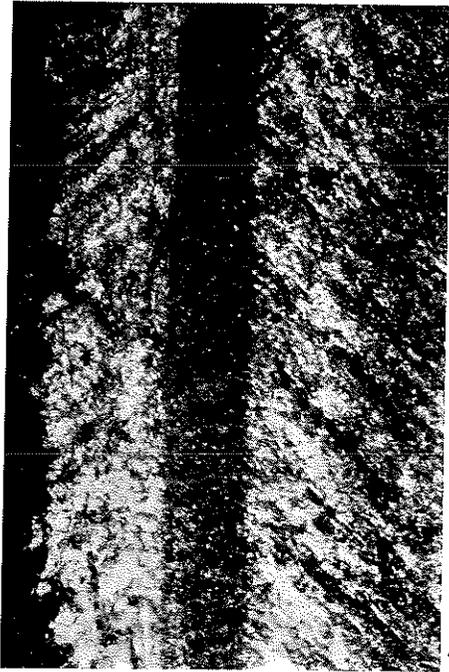
*Strombus bubonius* Lk. fossile.

× 180, Nicols incrociati.

Figg. 1 e 3. — Sezione parallela alle strie di accrescimento mostrante il periostraco ed il passaggio dal primo al secondo strato.

Fig. 2. — Idem, passaggio dal secondo al terzo strato.

Fig. 4. — Sezione ortogonale alle strie d'accrescimento.



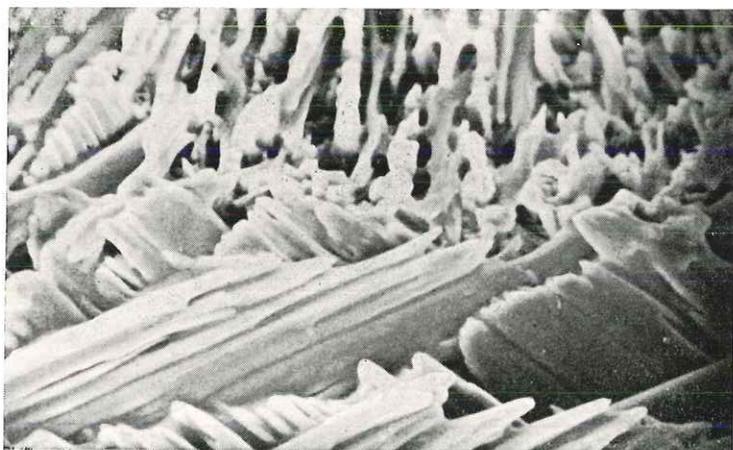
### TAVOLA III

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

Fig. 1. — Sezione parallela alle strie di accrescimento, passaggio dallo strato mediano a quello inferiore e superiore,  $\times 180$ , Nicols incrociati.

Fig. 2. — Idem, passaggio dal secondo strato al terzo, si intravede lo strato madreperlaceo,  $\times 180$ , Nicols incrociati.

Fig. 3. — Micrografia mostrante lo stesso passaggio al SEM, prep. 572,  $\times 3000$ .



## TAVOLA IV

*Strombus bubonius* Lk. fossile.

Micrografie al SEM, tagli paralleli alle strie di accrescimento.

Fig. 1. — Parte più esterna del guscio, periostraco, prep. 2,  $\times 1800$ .

Figg. 2, 3, 4. — Primo strato più esterno immediatamente successivo al periostraco; si notano i grossolani prismi di calcite secondaria; nella fig. 2 la disposizione è caotica; nella fig. 3 si nota un certo orientamento della calcite. Nella parte più esterna del guscio lo spessore dei cristalli è molto variabile e la calcite è cristallina.

Fig. 2. — Prep. 4,  $\times 1800$ ;

Fig. 3. — Prep. 22,  $\times 1800$ ;

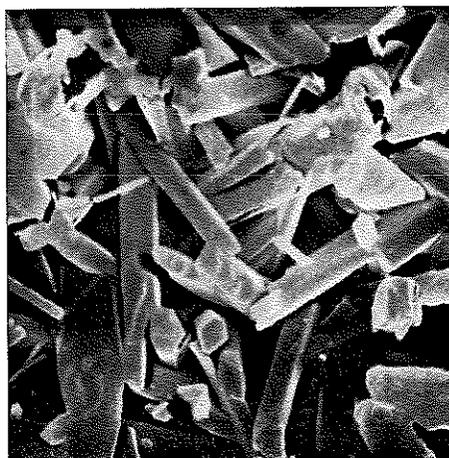
Fig. 4. — Prep. 23,  $\times 1800$ .

Fig. 5. — Si nota un certo orientamento dei cristalli. Appare evidente la stratificazione incrociata delle lamelle. Questa micrografia rappresenta una parte del guscio più interna delle prime quattro foto. Prep. 24,  $\times 1000$ .

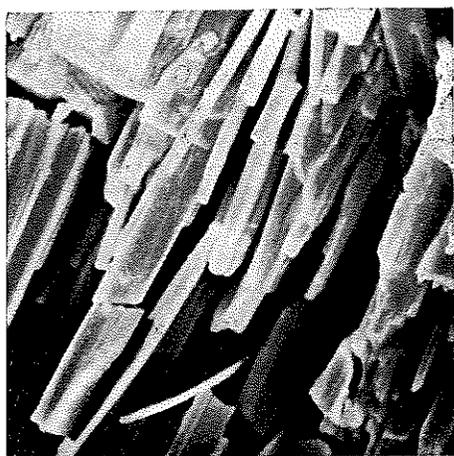
Fig. 6. — Si nota l'aragonite primaria e la divisione delle lamelle di primo ordine in unità di ordine inferiore. Prep. 8,  $\times 18.000$ .



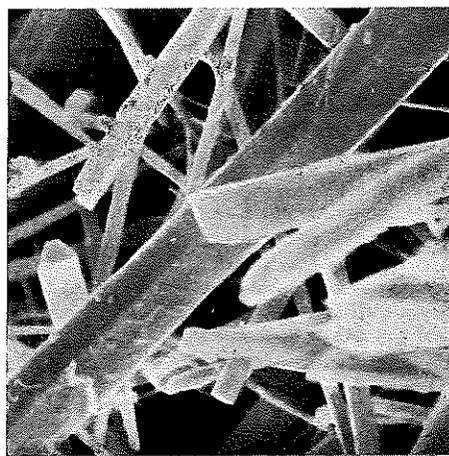
1



2



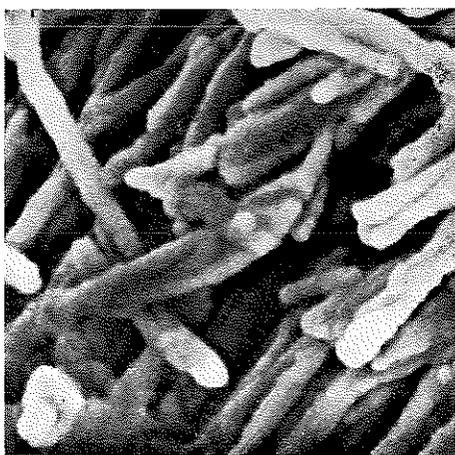
3



4



5



6

## TAVOLA V

*Strombus bubonius* Lk. fossile.

Tagli paralleli alle strie di accrescimento.

Figg. 1, 2. — Si nota l'aragonite primaria e la divisione delle lamelle di 1° ordine in unità di ordine inferiore.

Fig. 1. — Prep. 5, × 6000;

Fig. 2. — Prep. 25, × 6000.

Figg. 3, 4, 5, 6. — Si notano le strutture successive al periostraco fossilizzate in calcite, i cristalli hanno dimensioni molto diverse e sono disposti in modo caotico.

Fig. 3. — Prep. 397, × 1200;

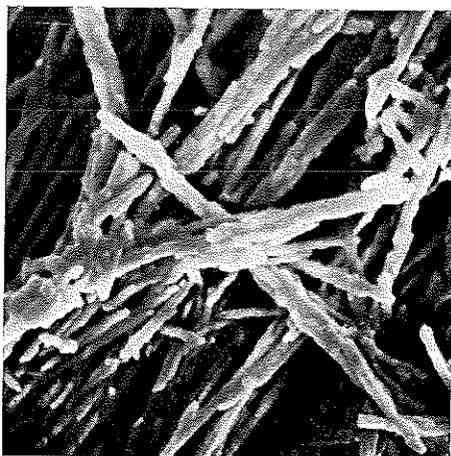
Fig. 4. — Prep. 429, × 1200;

Fig. 5. — Prep. 396, × 1200;

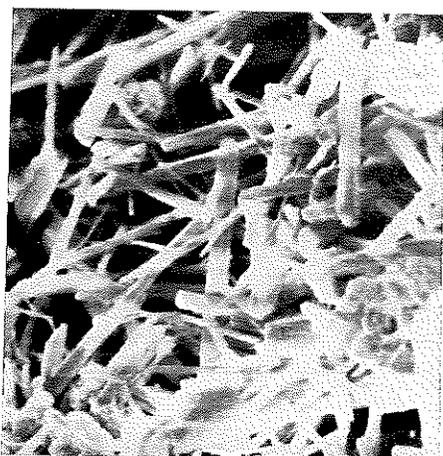
Fig. 6. — Prep. 405, × 1800.



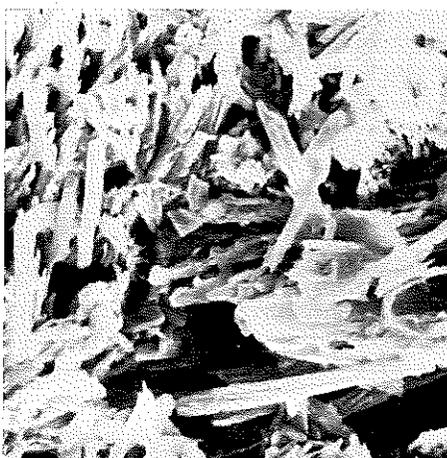
1



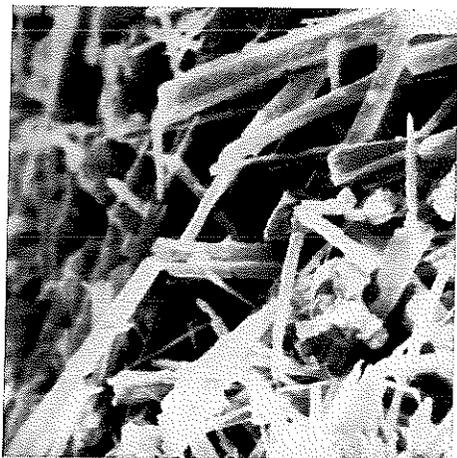
2



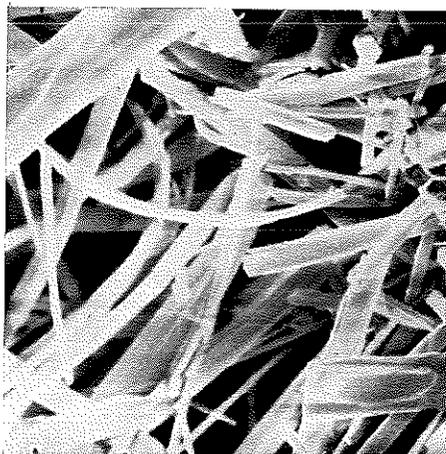
3



4



5



6

## TAVOLA VI

*Strombus bubonius* Lk. fossile, tagli paralleli alle strie di accrescimento.

Fig. 1. — Prep. 413, × 2000.

Fig. 2. — Prep. 411, × 2000.

Fig. 3. — Prep. 412, × 2000.

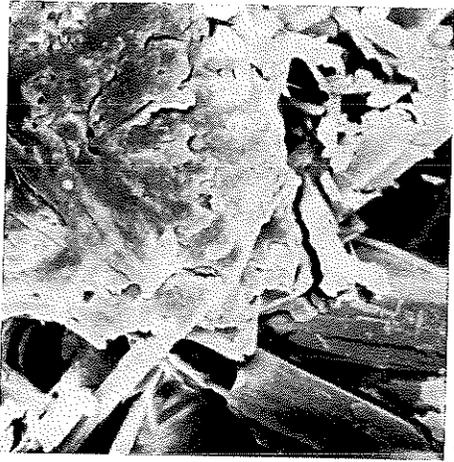
Fig. 4. — Prep. 408, × 2000.

Le micrografie mostrano gli strati più esterni a struttura caotica.

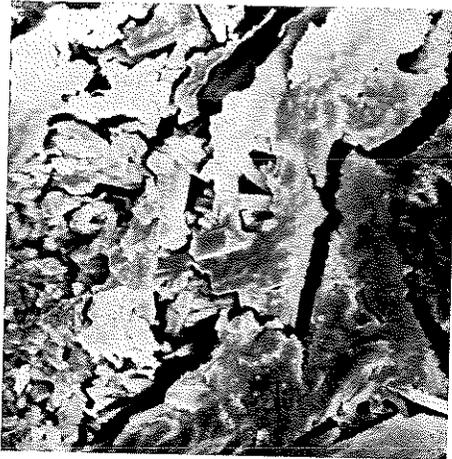
Figg. 5, 6. — Nella zona più interna, invece, è evidente la struttura orientata delle lamelle e la loro divisione in più ordini. Le lamelle sono unite tra loro da una spalmatura di conchiolina e sono nettamente visibili le strutture incrociate (fig. 6).

Fig. 5. — Prep. 7, × 1800;

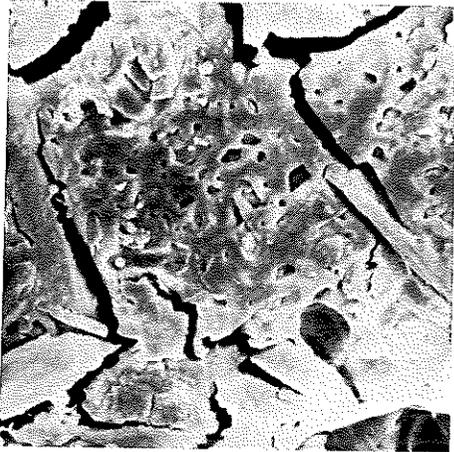
Fig. 6. — Prep. 6, × 1800.



1



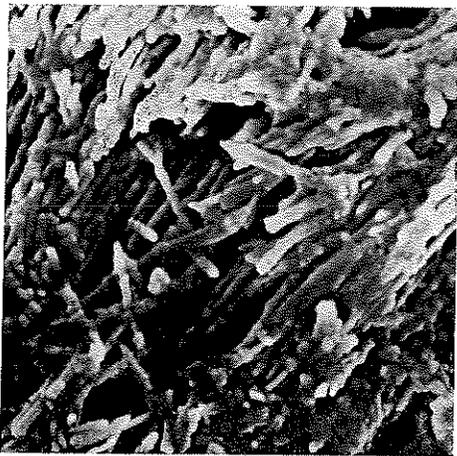
2



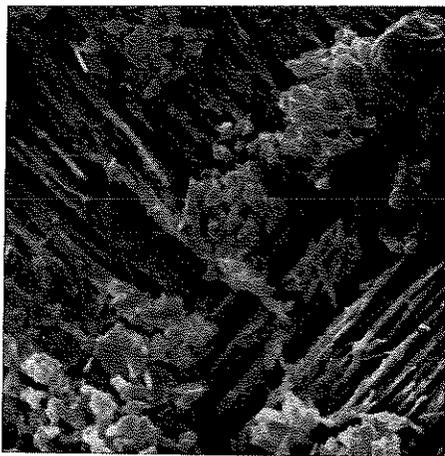
3



4



5



6

## TAVOLA VII

*Strombus bubonius* Lk. fossile.

Figg. 1, 2. — Le micrografie mostrano la struttura orientata delle lamelle e la suddivisione di queste ultime in ordini inferiori. Nella fig. 2 si vede anche la struttura incrociata. In queste due figure i tagli sono paralleli alle strie di accrescimento.

Fig. 1. — Prep. 10,  $\times 6000$ ;

Fig. 2. — Prep. 11,  $\times 6000$ .

Figg. 3, 4, 5, 6. — In queste micrografie i tagli sono perpendicolari alle strie di accrescimento.

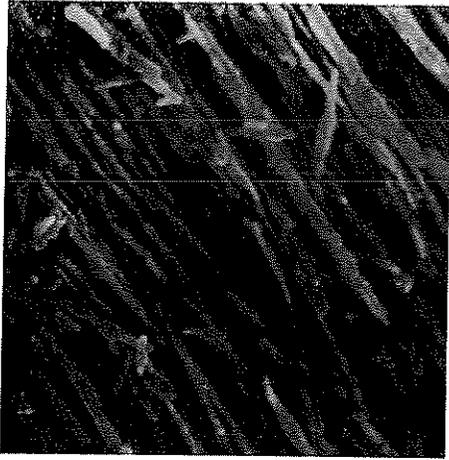
In tutte le figure si nota un orientamento delle lamelle, nelle figg. 3 e 6 sono ben chiari sia l'orientamento e la suddivisione che l'angolo tra due lamelle contigue.

Fig. 3. — Prep. 283,  $\times 1800$ ;

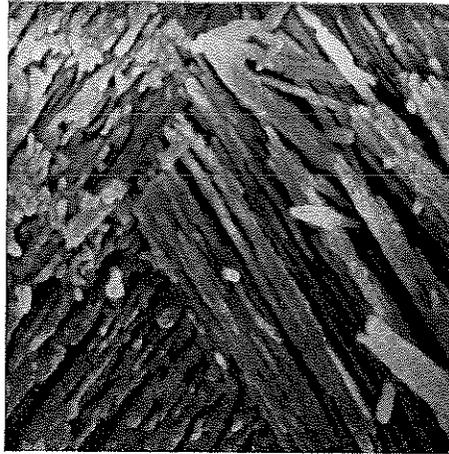
Fig. 4. — Prep. 282,  $\times 1800$ ;

Fig. 5. — Prep. 286,  $\times 1800$ ;

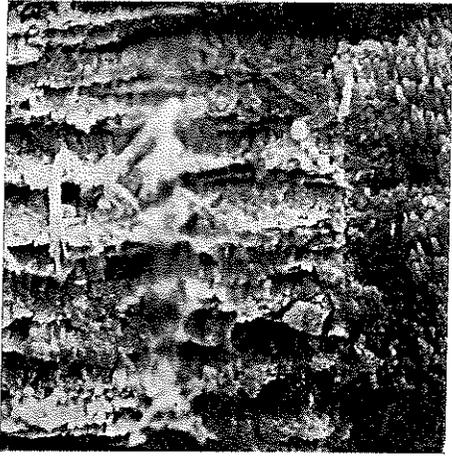
Fig. 6. — Prep. 286 b,  $\times 1800$ .



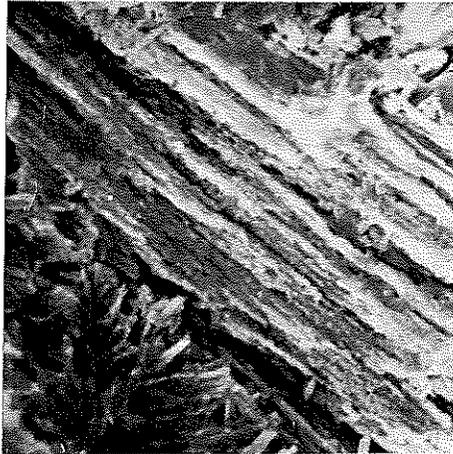
1



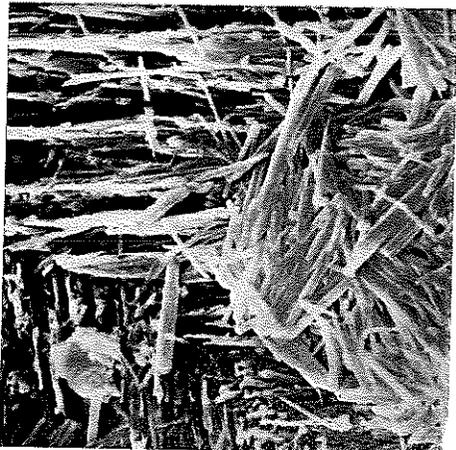
2



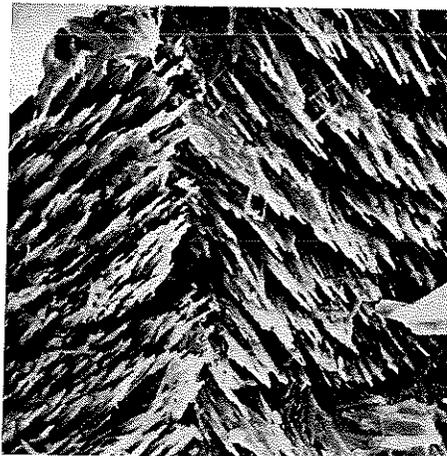
3



4



5



6

## TAVOLA VIII

*Strombus bubonius* Lk. fossile, sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento.

Fig. 1. — Si nota la struttura caotica.  
Prep. 489,  $\times$  1800.

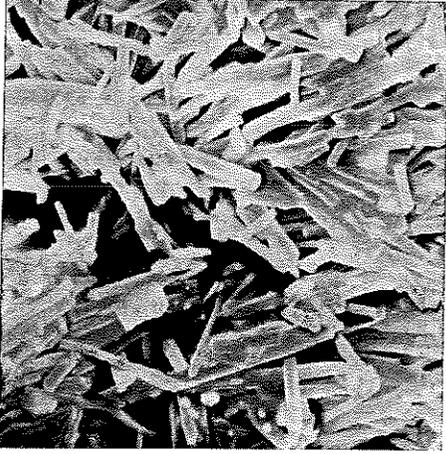
Fig. 2. — Si nota l'inizio dell'orientamento delle lamelle sempre fossilizzate in calcite secondaria.  
Prep. 459,  $\times$  1800.

Fig. 3. — Superficie di attacco di due strati contigui (3 a e 3 b). Si vedono bene le lamelle di primo ordine incrociate e suddivise in unità di secondo ordine.  
Prep. 462,  $\times$  1800.

Fig. 4. — Particolare a maggiore ingrandimento dello strato 3 b.  
Prep. 481,  $\times$  6000.

Fig. 5. — Struttura delle lamelle osservate a basso ingrandimento.  
Prep. 484,  $\times$  36 (distanza lente ob. 24 mm).

Fig. 6. — Due strati contigui di lamelle di primo ordine in cui sono visibili le diverse inclinazioni.  
Prep. 485,  $\times$  1800.



1

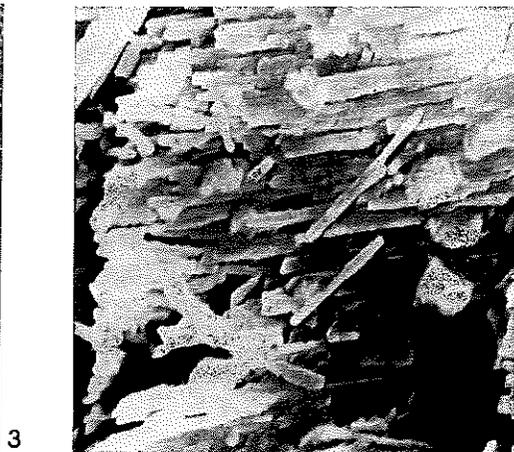


2



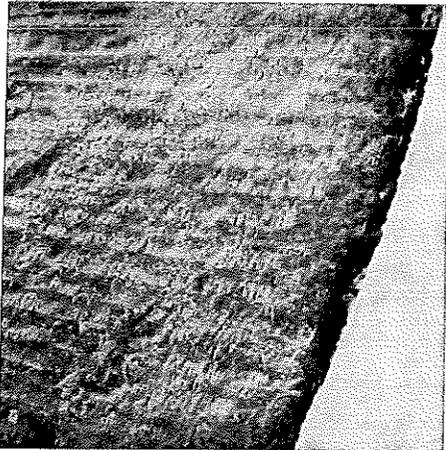
3a

3

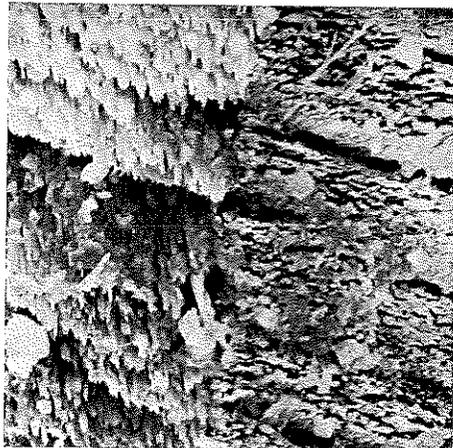


3b

4



5



6

## TAVOLA IX

*Strombus hubonius* Lk. fossile, sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento.

Fig. 1. — Strati contigui di lamelle di primo ordine in cui si vedono con chiarezza non solo le suddivisioni in ordini inferiori ma anche gli angoli di inclinazione. Prep. 482,  $\times 1800$ .

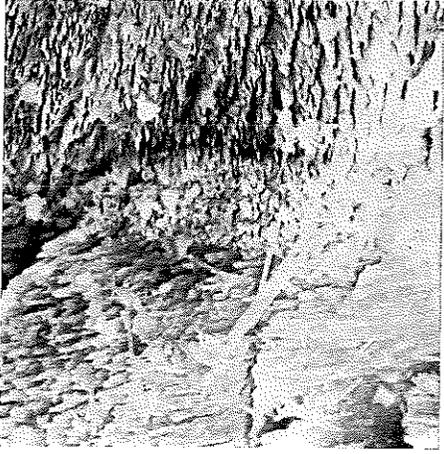
Fig. 2. — Visione di insieme di due strati contigui. Si vedono anche le lamelle di terzo ordine. Prep. 480,  $\times 1800$ .

Fig. 3. — Lamelle di primo ordine fortemente ingrandite. Prep. 478,  $\times 1800$ .

Fig. 4. — Struttura lamellare incrociata. Prep. 497,  $\times 600$ .

Fig. 5. — Particolare della micrografia 4 maggiormente ingrandito. Prep. 493,  $\times 1800$ .

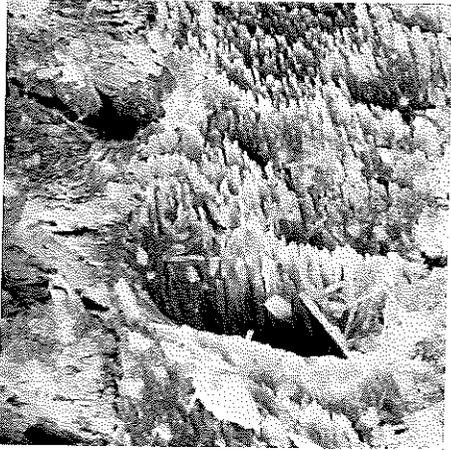
Fig. 6. — Idem, prep. 491,  $\times 1800$ .



1



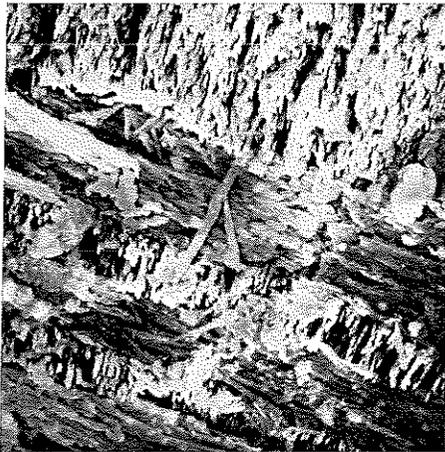
2



3



4



5



6

TAVOLA X

*Strombus hubcnius* Lk. fossile.

Ingrandimento di due lamelle di 1° ordine contigue, si vedono le lamelle di ordine inferiore. Prep. 486-87, × 10.000.

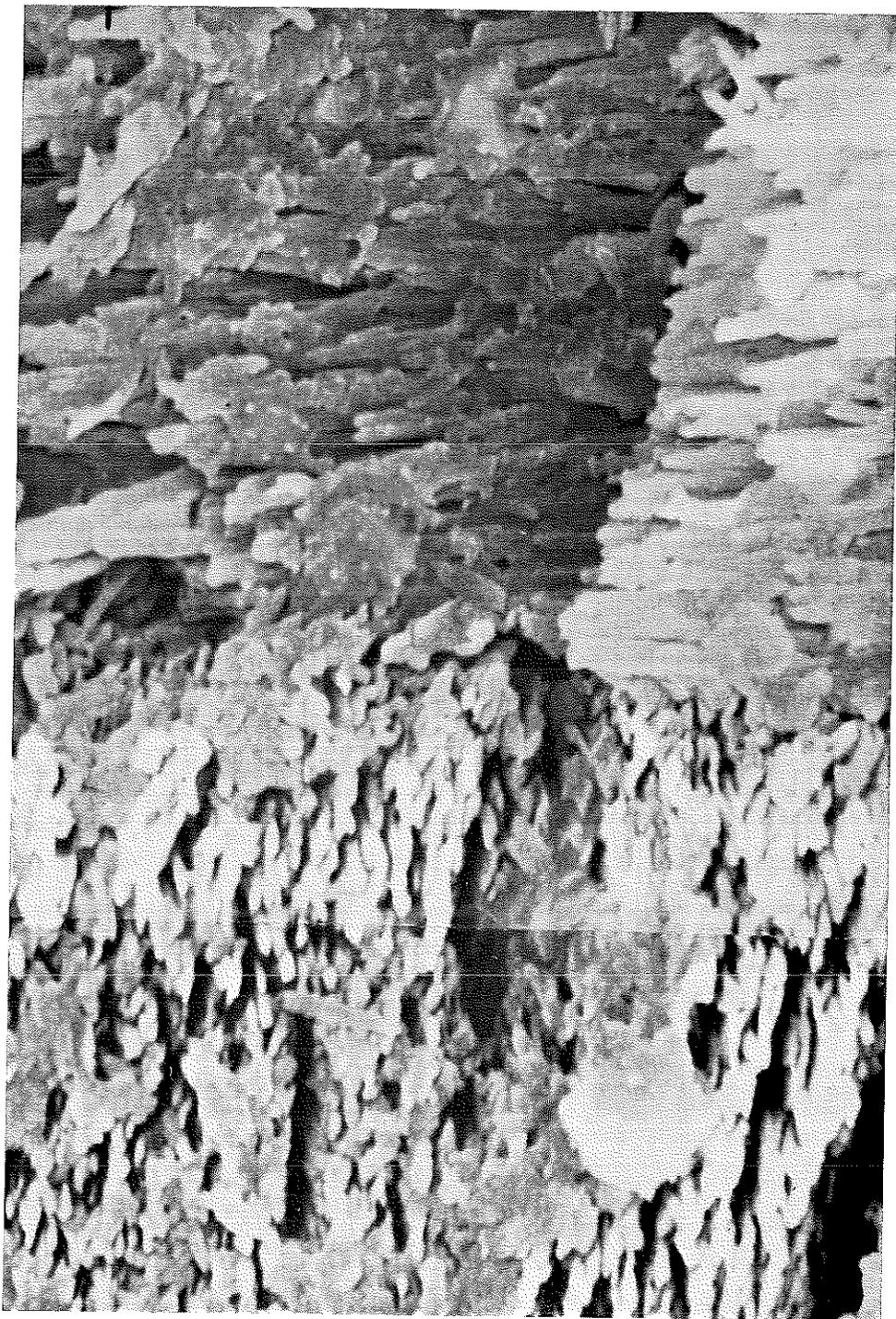


TAVOLA XI

*Strombus bubonius* Lk. fossile. Sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento.

Veduta d'insieme di tre lamelle di 1° ordine; sono evidenti gli orientamenti diversi delle lamelle e la suddivisione in ordini inferiori. Prep. 494-496, × 3000.

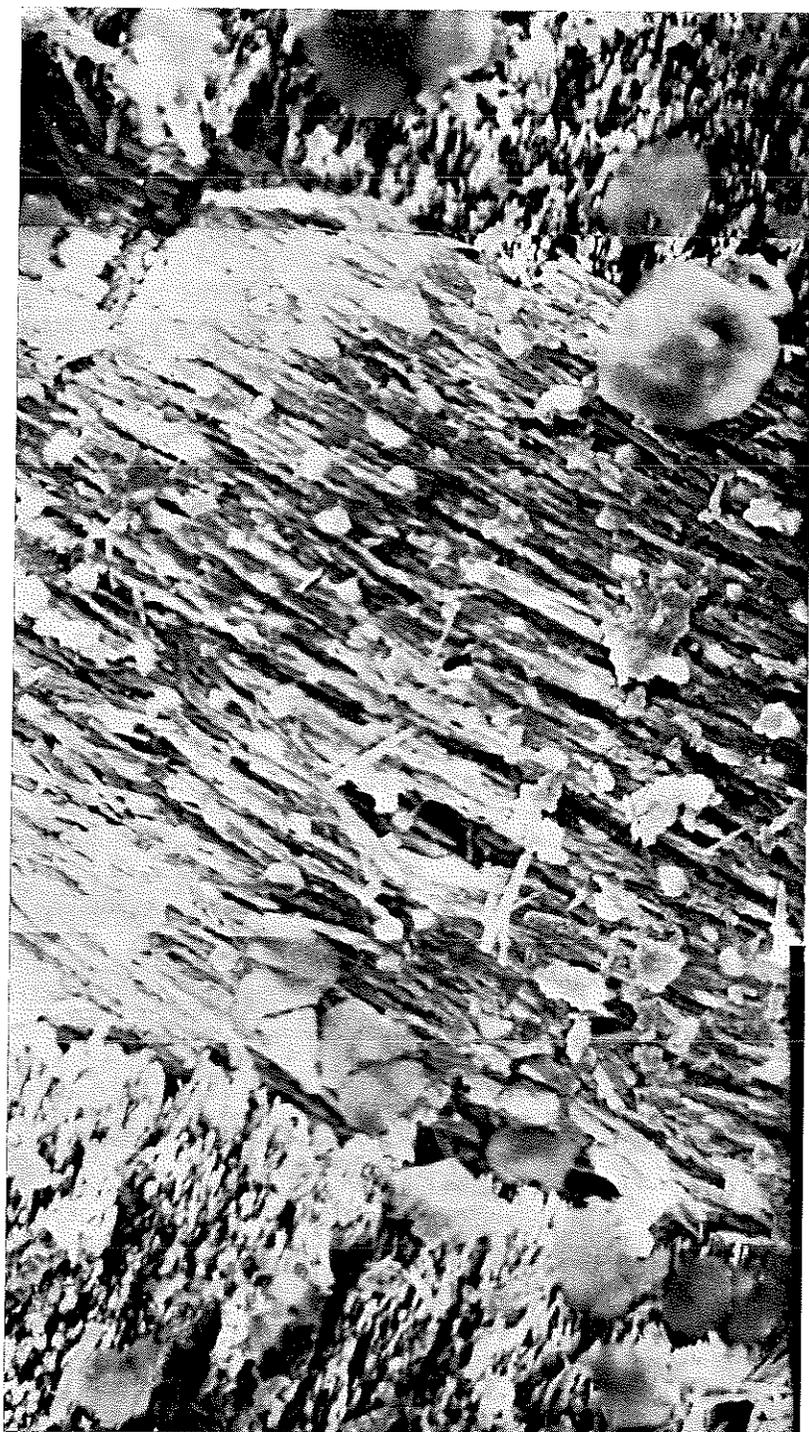


TAVOLA XII

*Strombus bubonius* Lk. fossile.

Figg. 1, 2, 3, 4. — Lamelle incrociate. Sono parzialmente epigenizzate in calcite. Si intravede la struttura e l'orientazione originaria.

La micrografia 3 è un particolare della 1; la micrografia 4 è un ingrandimento della 2.

Fig. 1. — Prep. 422, × 600;

Fig. 2. — Prep. 425, × 1800;

Fig. 3. — Prep. 424, × 6000;

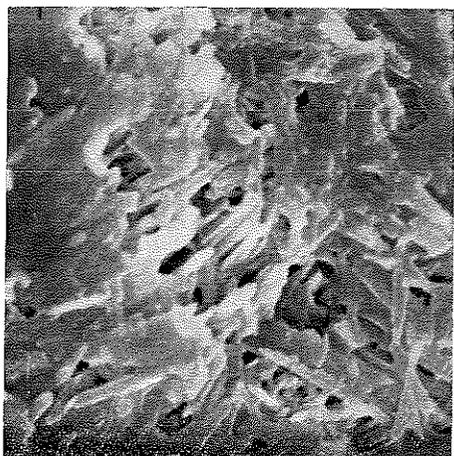
Fig. 4. — Prep. 426, × 6000.

Figg. 5 e 6. — Le figure 5 e 6 mostrano le strutture di alcune lamelle di primo ordine.

Sono evidenti le diverse inclinazioni fra lamelle contigue.

Fig. 5. — Prep. 436 b, × 1000;

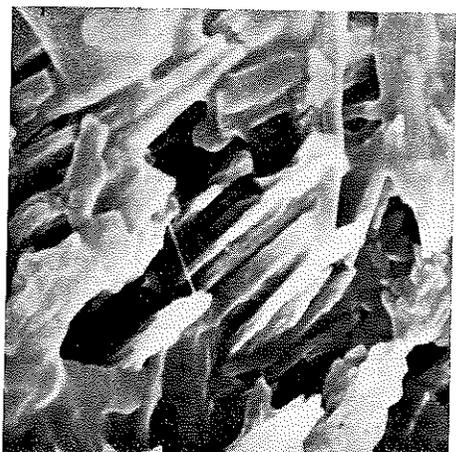
Fig. 6. — Prep. 435, × 1000.



1



2



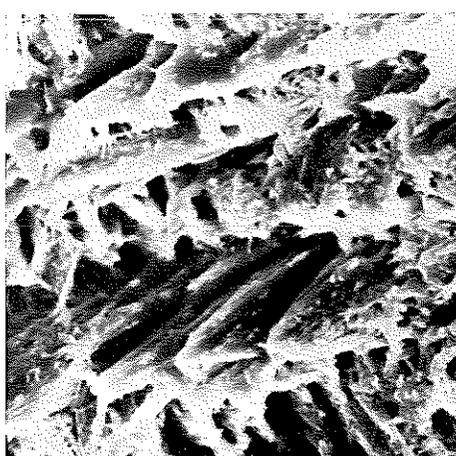
3



4



5



6

### TAVOLA XIII

*Strombus bubonius* Lk. fossile.

Figg. 1 e 2. — Queste micrografie sono da riallacciarsi alle figure 5 e 6 della tavola precedente. Esse ci mostrano, a maggiore ingrandimento, particolari fra strati di lamelle di primo ordine in una sezione perpendicolare alle strie di accrescimento. Nella micrografia 1 si notano anche gli ordini inferiori di suddivisione delle lamelle.

Fig. 1 — Prep. 436 a,  $\times 3000$ ;

Fig. 2. — Prep. 437,  $\times 3000$ .

Fig. 3. — Ci mostra l'andamento delle lamelle di primo ordine in una sezione perpendicolare alle strie di accrescimento. Prep. 439-40,  $\times 60$  (distanza lente obbiettivo 24 mm).

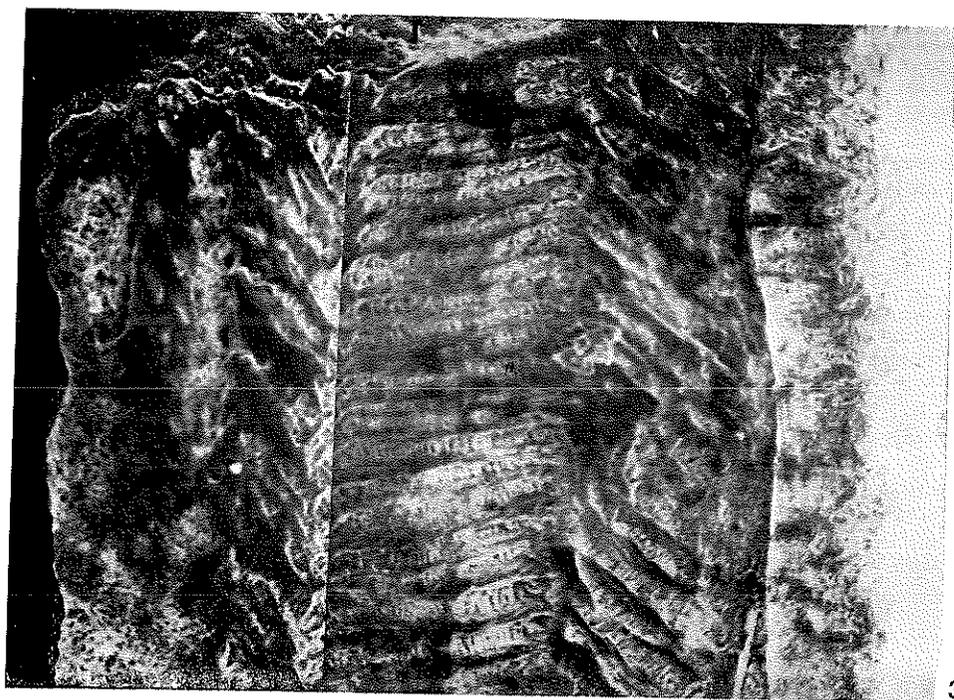
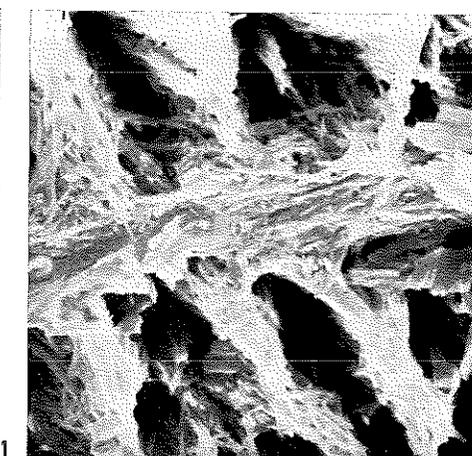
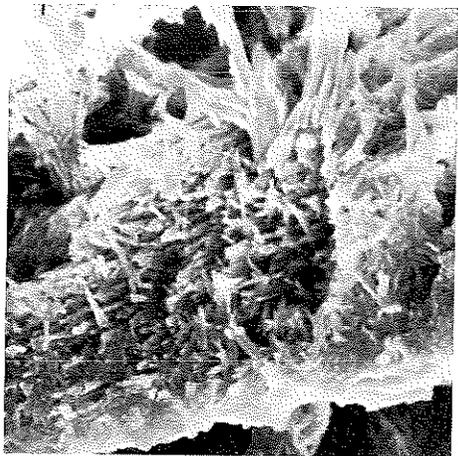


TAVOLA XIV

*Strombus bubonius* Lk. fossile, sezioni perpendicolari alle strie di accrescimento.

Ingrandimenti successivi mostrandoti la struttura lamellare incrociata.  
Le micrografie sono particolari della fig. 3 della tavola precedente.

Fig. 1. — Prep. 431,  $\times 60$ ;

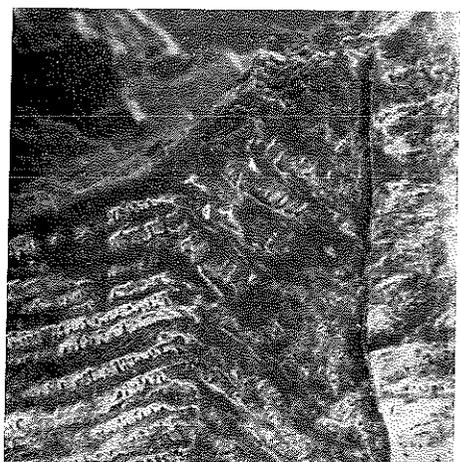
Fig. 2. — Prep. 438,  $\times 60$ ;

Fig. 3. — Prep. 441,  $\times 180$ ;

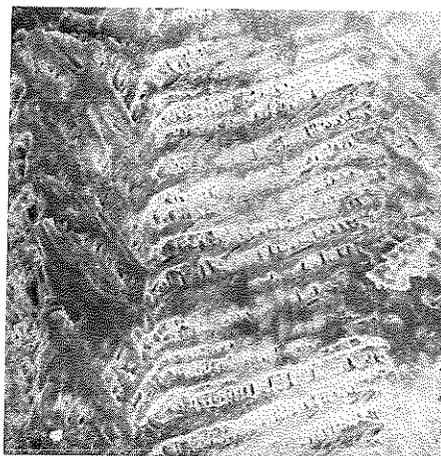
Fig. 4. — Prep. 442,  $\times 600$ ;

Fig. 5. — Prep. 444,  $\times 1800$ ;

Fig. 6. — Prep. 434,  $\times 1800$ .



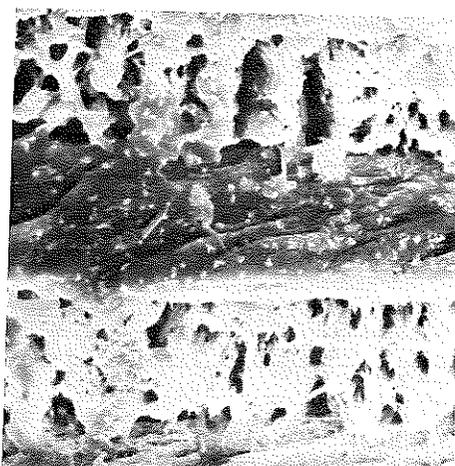
1



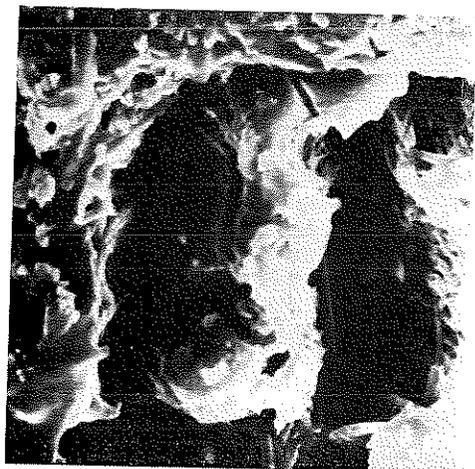
2



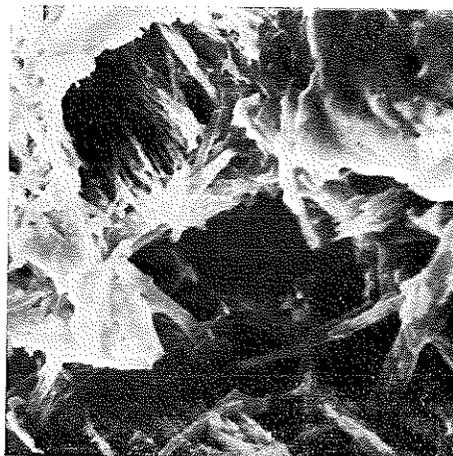
3



4



5



6

TAVOLA XV

*Strombus buborius* Lk. fossile.

Figg. 1, 2, 3. — Micrografie ad ingrandimento diverso di lamelle contigue.

Si può osservare la struttura incrociata della micrografia 3, mentre nella micrografia 2 si può notare che l'angolo fra due lamelle contigue di 1° ordine è quasi 90°.

Fig. 1. — Prep. 433, × 1800;

Fig. 2. — Prep. 432, × 1800;

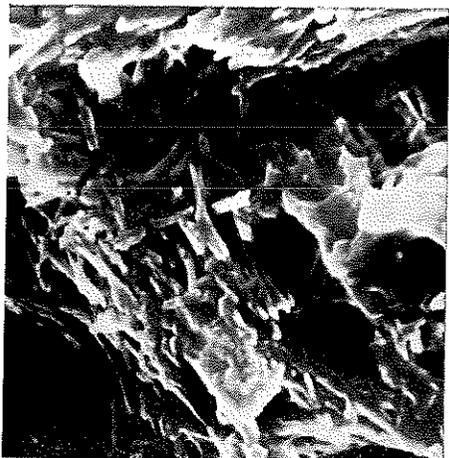
Fig. 3. — Prep. 430, × 1800.

Figg. 4, 5, 6. — In queste micrografie è visibile, ad ingrandimento differente, il periostraco di conchiolina.

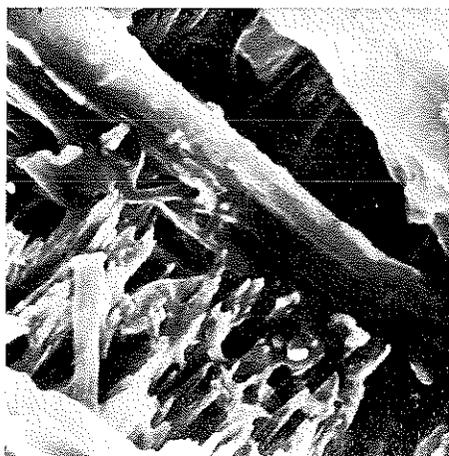
Fig. 4. — Prep. 421, × 1800;

Fig. 5. — Prep. 410, × 1200;

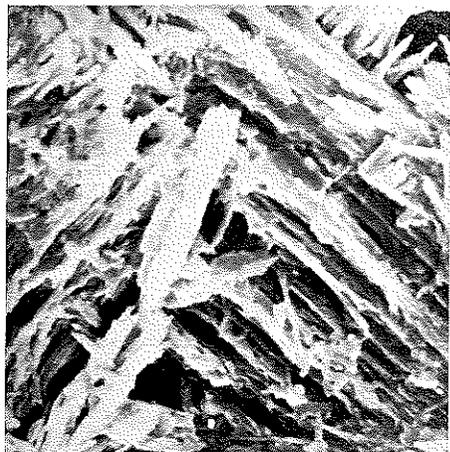
Fig. 6. — Prep. 420, × 3000.



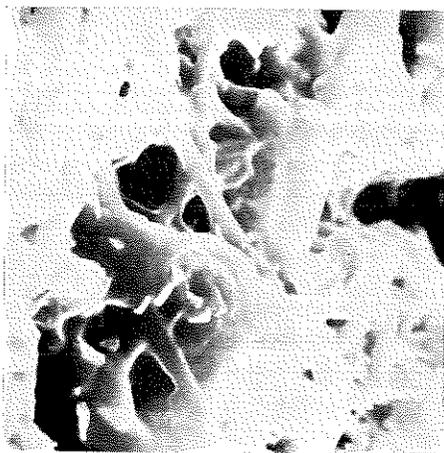
1



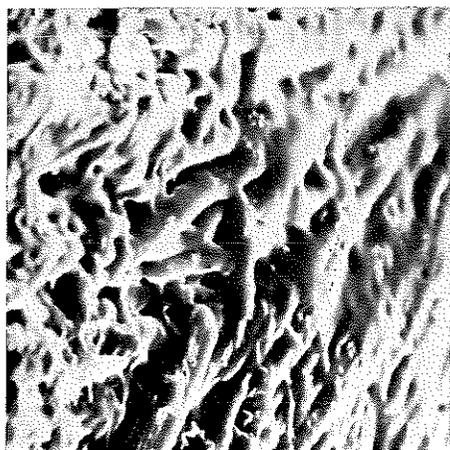
2



3



4



5



6

## TAVOLA XVI

*Strombus bubonius* Lk. vivente. Sezione parallela alle strie di accrescimento.

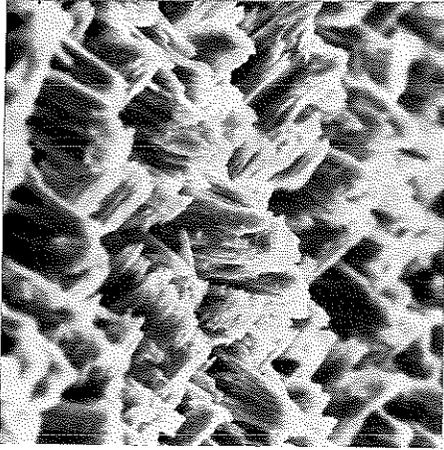
Fig. 1. — In questa microfotografia si può osservare tutto lo spessore del guscio, dall'esterno fino all'interno.

Nella parte più interna le lamelle sono disposte a strati incrociati, con preponderanza, quindi, dello strato « B ».

Nella parte più interna, e in vicinanza di un altro giro del guscio, le lamelle subiscono una flessione. Prep. 576-579,  $\times 60$ .

Figg. 2, 3, 4. — Queste tre figure sono dei particolari della micrografia 1. La 2 ci mostra un particolare dello strato esterno « A » che con evidenza si mostra privo di conchiolina (Prep. 547,  $\times 600$ ). La micrografia 3, ci raffigura il bordo di contatto tra la struttura « A » e quella a lamelle incrociate « B » (Prep. 554,  $\times 300$ ). La 4 è un particolare della figura 1. In quest'ultima fotografia si osserva l'ulteriore divisione delle lamelle (Prep. 556,  $\times 600$ ).

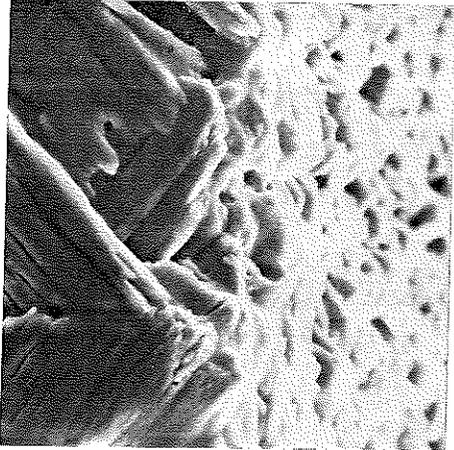
*strato A*



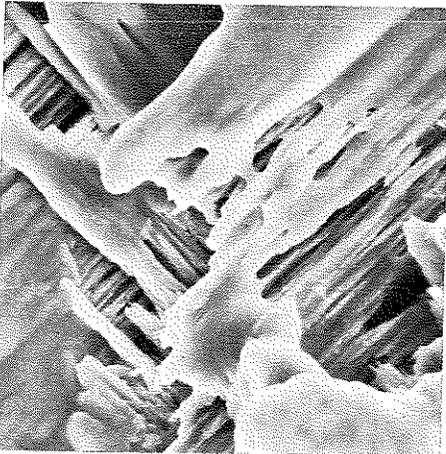
2

*strato B*

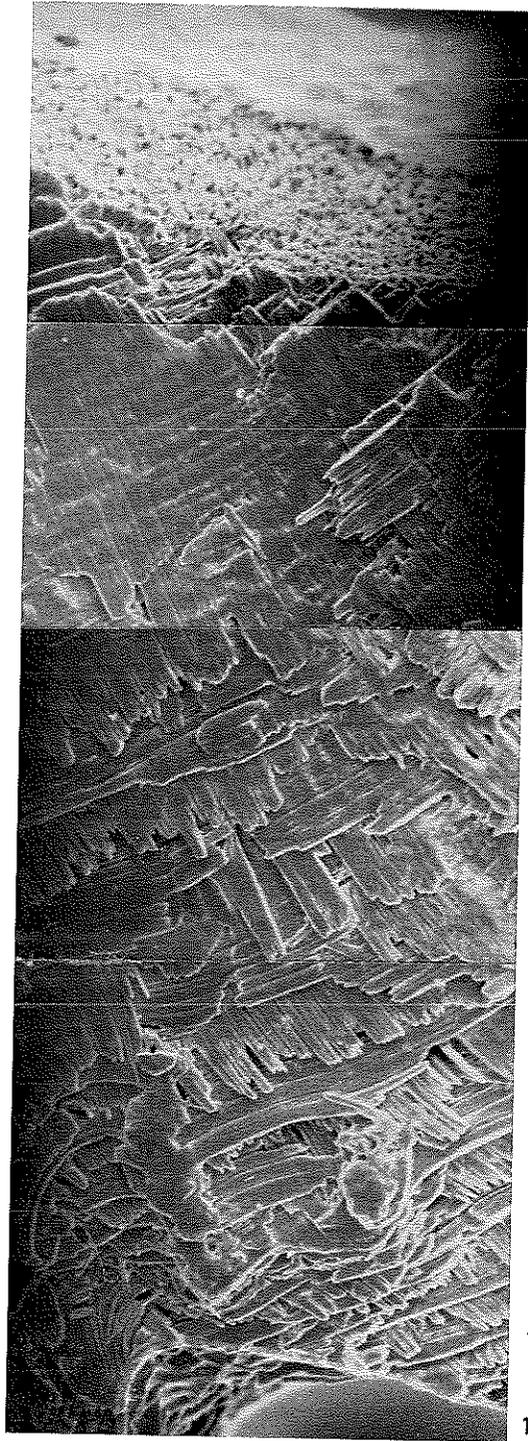
*strato A*



3



4



*strato A esterno*

*strato B*

*interno*

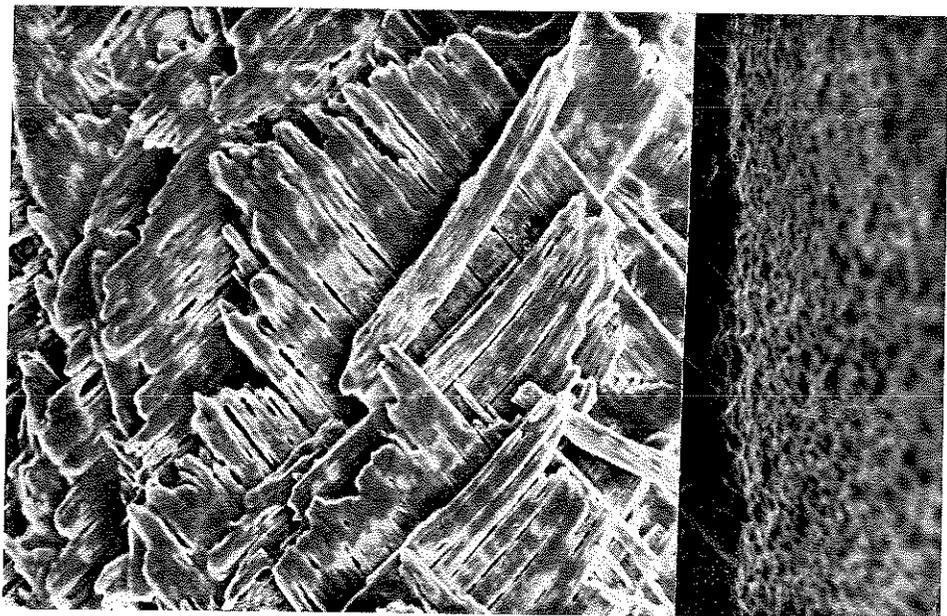
1

TAVOLA XVII

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

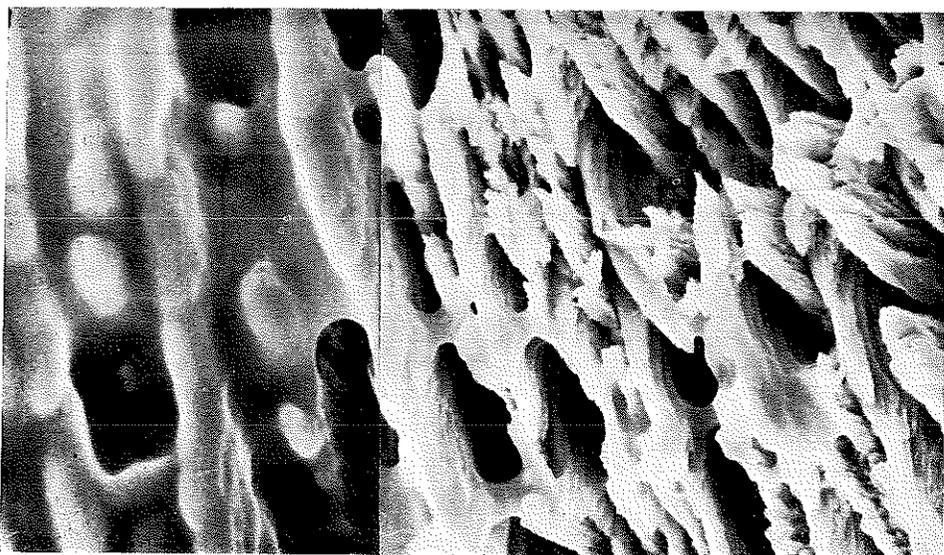
Fig. 1. — Veduta d'insieme delle foto della tavola precedente a minore ingrandimento.  
Prep. 555-53, × 100.

Fig. 2. — Strato lamellare in cui si vede la biforcazione delle lamelle e la struttura incrociata. Si può rilevare anche l'angolo di inclinazione fra due strati contigui di lamelle.  
Prep. 561-62, × 1000.



*strato B*

*strato A*



*strato C*

1

2

## FAVOLA XVIII

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

Fig. 1. — Particolare meno ingrandito della micrografia 4 della tavola precedente. (Prep. 557,  $\times$  180).

Figg. 2, 3, 4. — Sono tre micrografie a vario ingrandimento che ci illustrano la struttura dello strato « B ». Si nota l'angolo che formano due strati successivi.

Fig. 2. — Prep. 573,  $\times$  60;

Fig. 3. — Prep. 574,  $\times$  180;

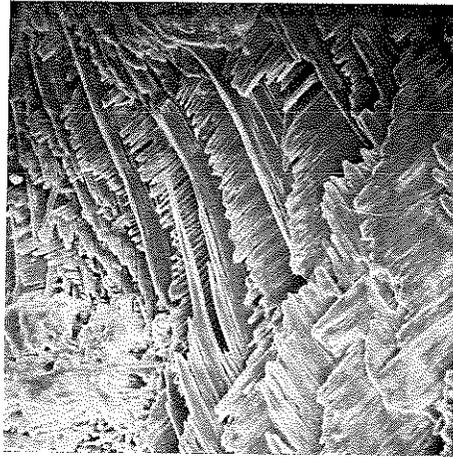
Fig. 4. — Prep. 575,  $\times$  600.

Fig. 5. — Prep. 647,  $\times$  180.

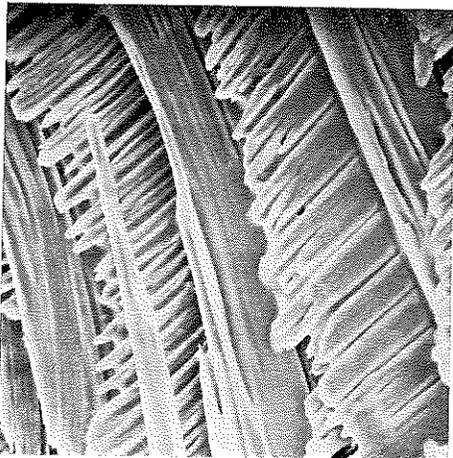
Fig. 6 — Ci mostra la differente struttura degli strati « B » e « C ». In questa micrografia si osserva in che modo gli strati « C » si piegano fino ad assumere la forma ad incrocio « B ». (Prep. 571,  $\times$  60).



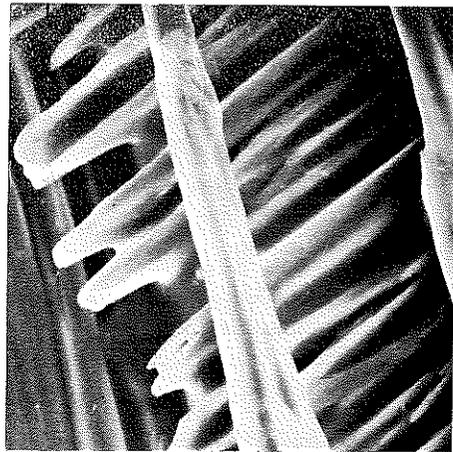
1



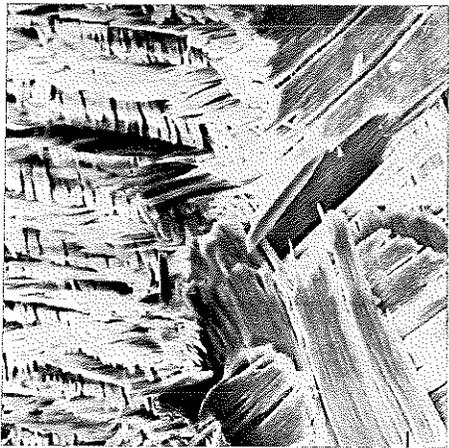
2



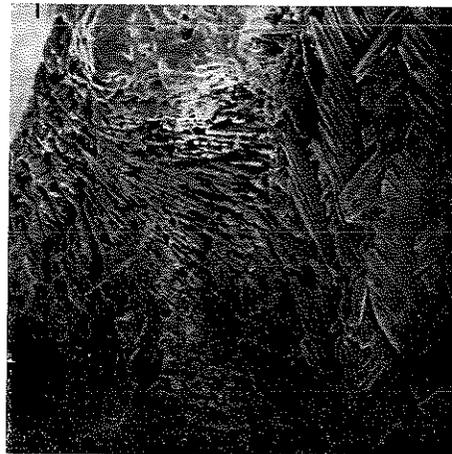
3



4



5



6

*strato C*

*strato B*

*strato C*

*strato B*

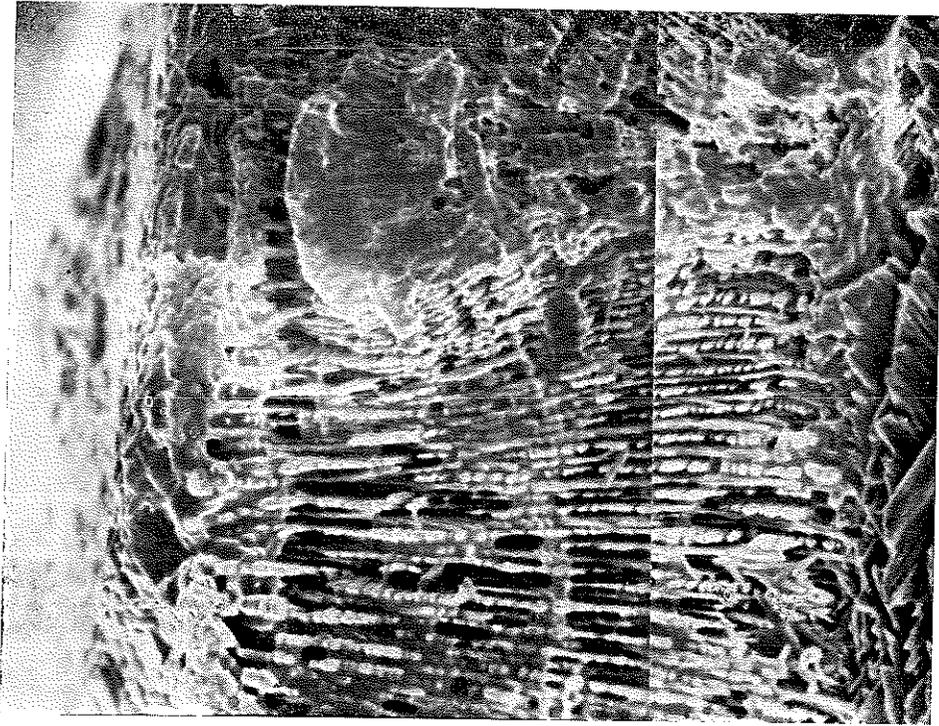
TAVOLA XIX

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

Fig. 1. — Micrografia in cui si possono osservare gli strati « B », « C » e « D ».  
Prep. 559-60, × 100.

Fig. 2. — Particolare della figura 1, in cui si osserva anche la struttura più interna « D ».  
Prep. 570, × 180.

Fig. 3. — Lo strato « C » si piega leggermente intorno ad un nucleo più compatto di lamelle. Si osserva anche lo strato « B ».  
Prep. 558, × 60.

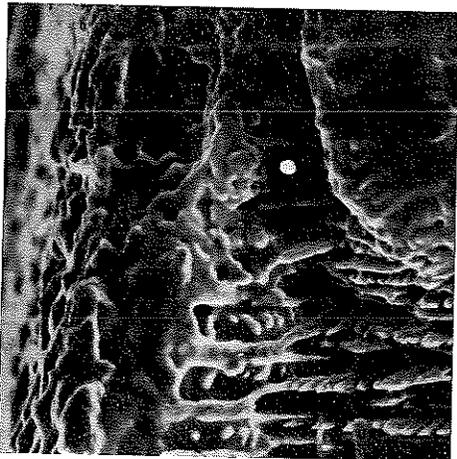


*strato D*

*strato C*

*strato B*

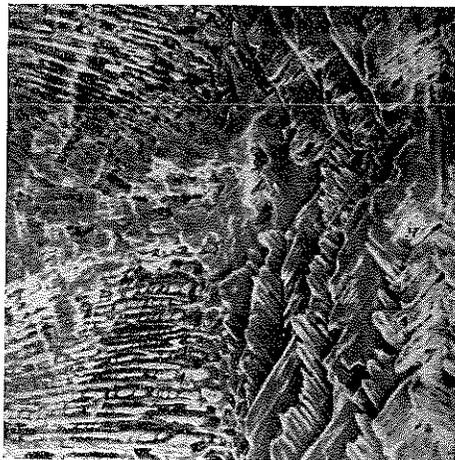
1



*strato D*

*strato C*

2



*strato C*

*strato B*

3

## TAVOLA XX

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

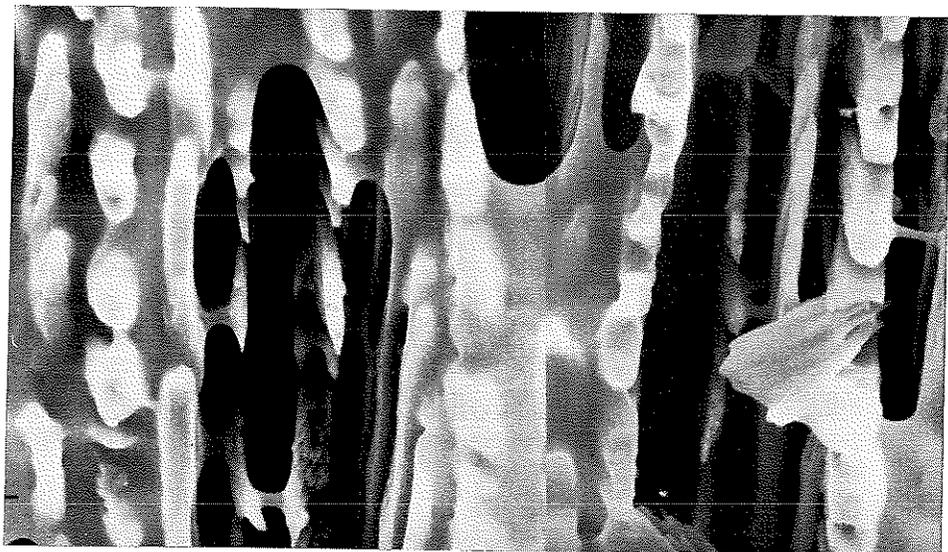
Particolari ingranditi delle lamelle dello strato « C ». Queste micrografie sono particolari della fig. 1 della tavola precedente. La foto 1 è un particolare ingrandito della 2.

Fig. 1. — Prep. 560-68,  $\times 300$ .

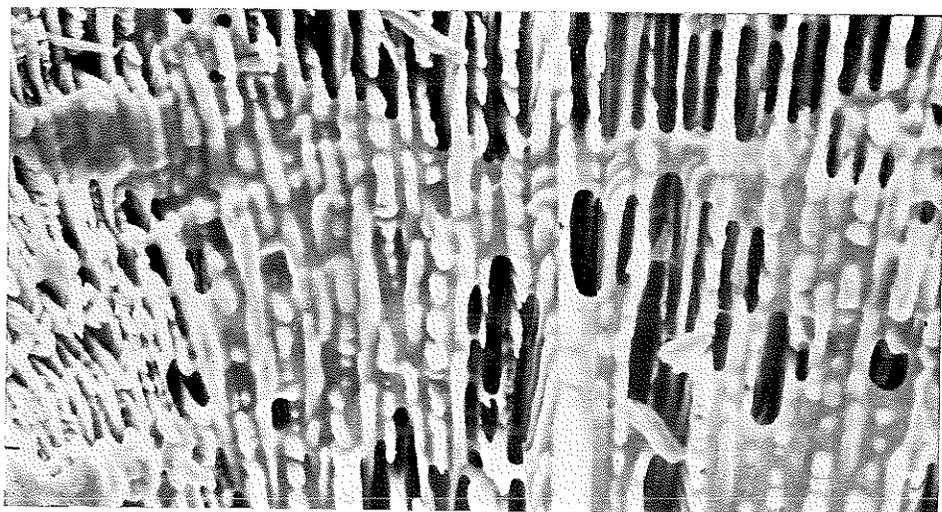
Fig. 2. — Prep. 565-67,  $\times 120$ .

Fig. 3. — Prep. 569,  $\times 300$ .

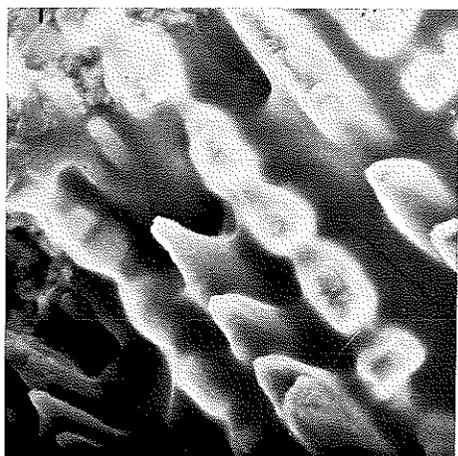
Fig. 4. — Particolare fra due strati contigui. Prep. 601,  $\times 160$ .



1



2



3



4

## TAVOLA XXI

*Silombus bubonius* Lk. vivente.

Fig. 1. — Particolare fra due strati contigui. Osservare le strutture degli strati « A », « B », « D » e « C ». Prep. 583,  $\times$  180.

Fig. 2. — Particolare fra due strati contigui. Si può osservare come le lamelle dello strato « B » siano incrociate e formino un angolo. Prep. 581,  $\times$  180.

Fig. 3. — Particolare dello strato più interno, « D ». Prep. 585,  $\times$  600.

Fig. 4. — Le lamelle dello strato « C » prolungandosi e piegandosi danno origine allo strato « B ». Prep. 584,  $\times$  240.

Figg. 5 e 6. — Particolari degli strati « C ». Nella figura 5 si può osservare l'angolo che formano due strati successivi di lamelle; in quella 6 alcune particolari strutture dello strato « C ».

Fig. 5. — Prep. 582,  $\times$  600;

Fig. 6. — Prep. 587,  $\times$  300.

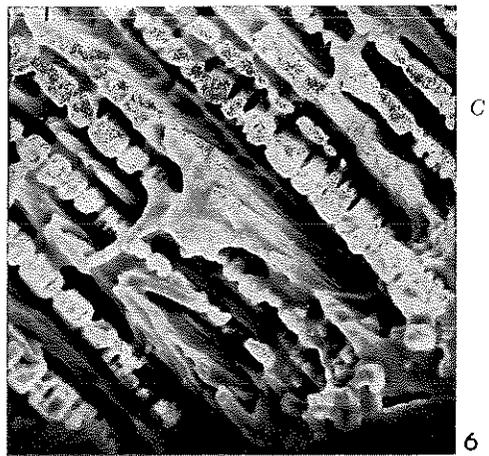
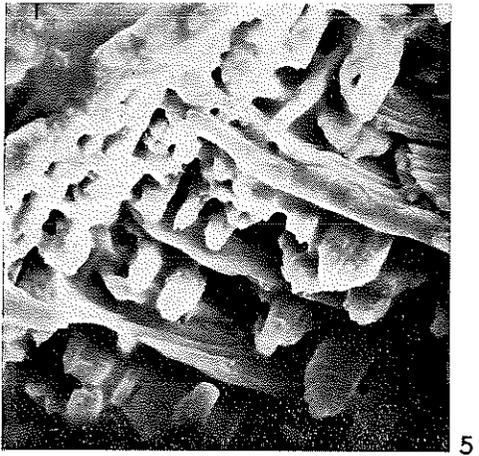
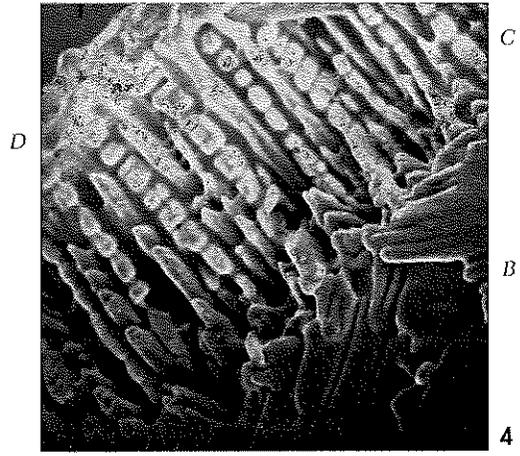
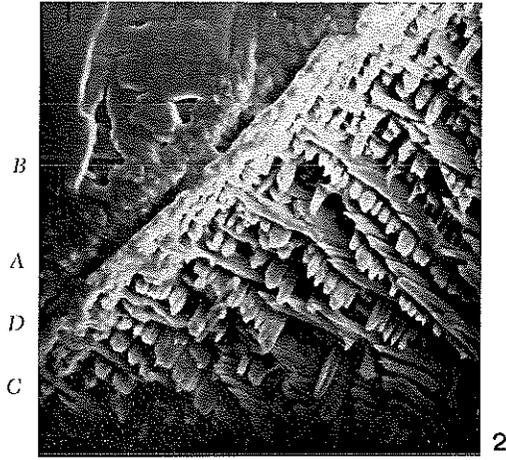
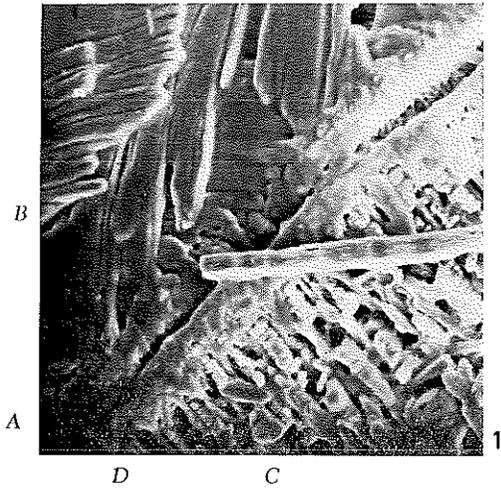


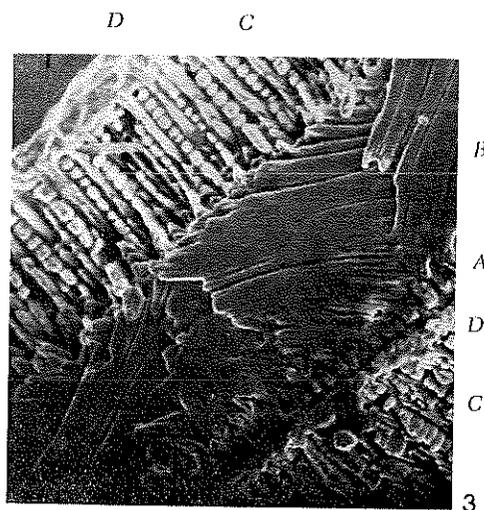
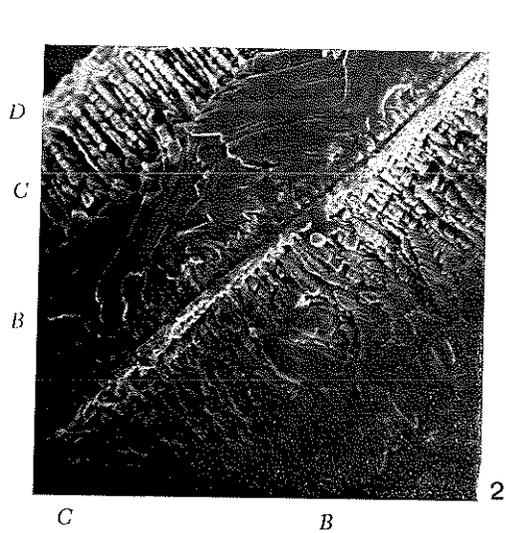
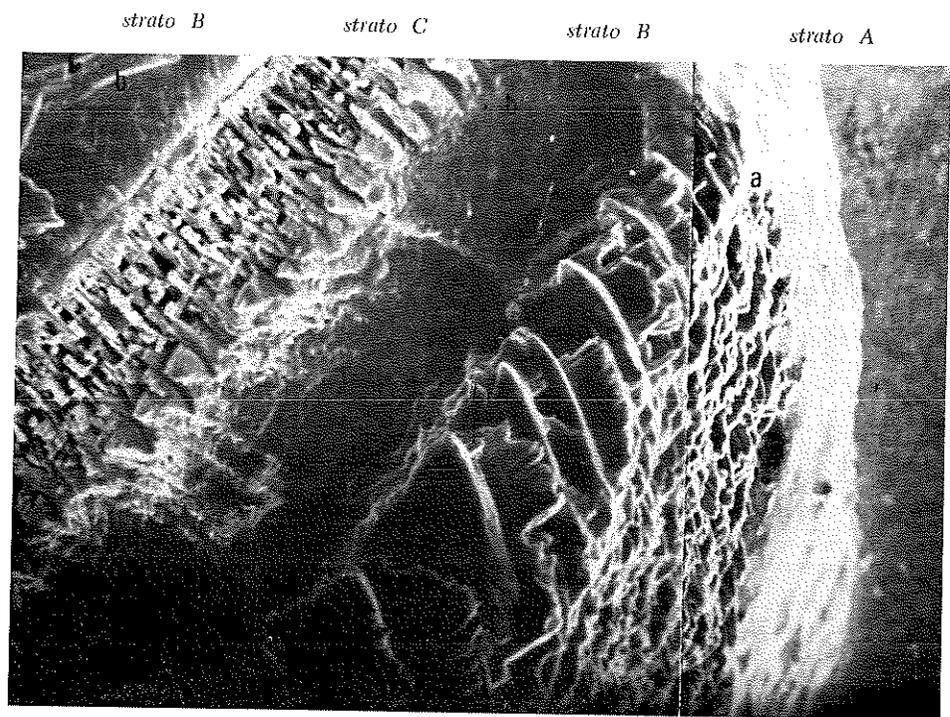
TAVOLA XXII

*Strombus bubonius* Lk. vivente.

Fig. 1. — Si osservano i vari strati « A », « B » e « C », ed una analoga disposizione di questi nel giro successivo. Prep. 589-90,  $\times 100$ .

Fig. 2. — Particolare delle varie strutture fra due giri adiacenti. Prep. 580,  $\times 60$ .

Fig. 3. — Particolare più ingrandito della micrografia precedente, con le varie strutture. Prep. 583,  $\times 96$ .



## TAVOLA XXIII

*Strombus bubonius* Lk., attuale.

In questa tavola e nelle seguenti si sono voluti illustrare i profili di alcune strutture osservate, ottenuti per mezzo del pennello di elettroni sul preparato in esame. Nella parte superiore vi è la microfotografia della sezione, subito, al di sotto, il profilo della sezione riferito alla parte centrale.

Fig. 1. — Prep. 639,  $\times 100$ .

Fig. 2. — Profilo.

Fig. 3. — Prep. 636,  $\times 300$ .

Fig. 4. — Profilo.

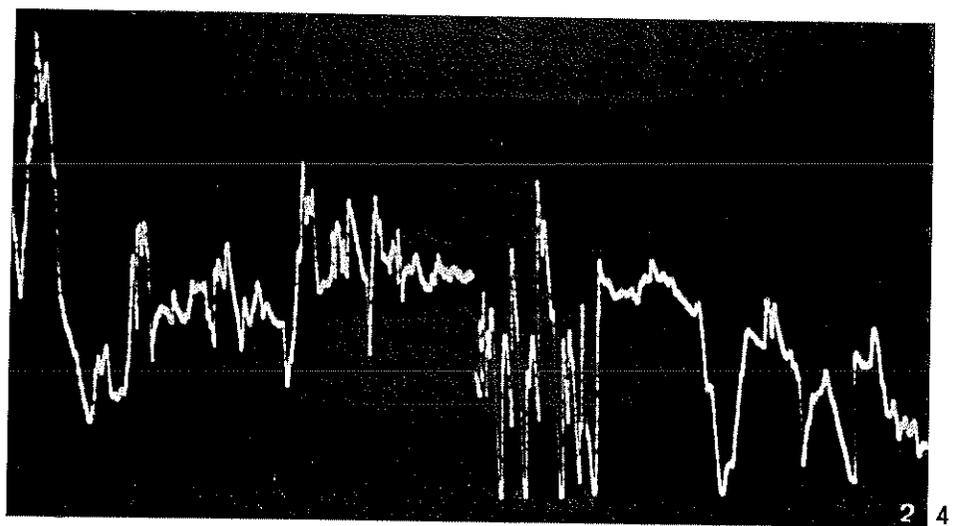
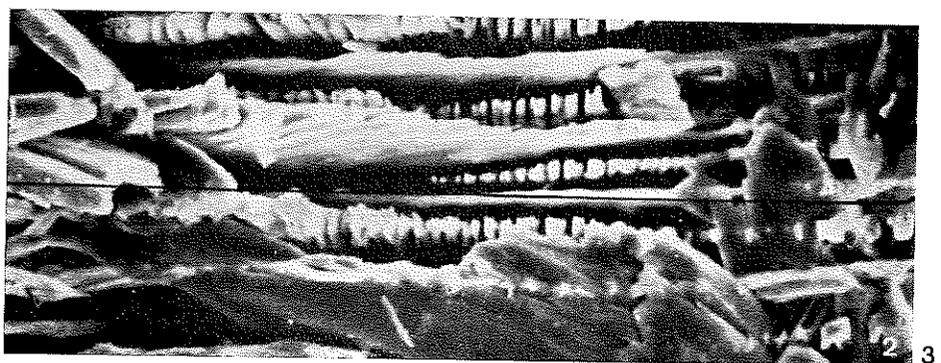
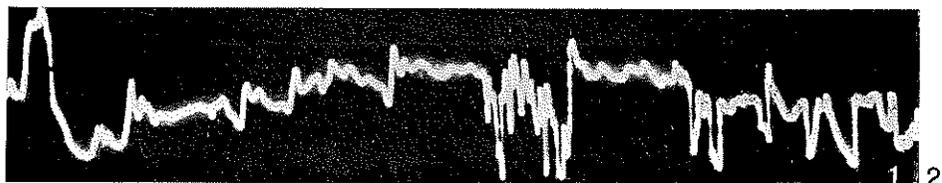
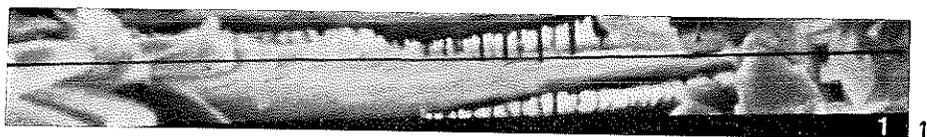


TAVOLA XXIV

*Strombus bubertius* Lk., attuale.

Profili strutturali di alcuni strati.

Fig. 1. — Prep. 657, × 3000.

Fig. 2. — Profilo.

Fig. 3. — Prep. 649, × 100.

Fig. 4. — Profilo.

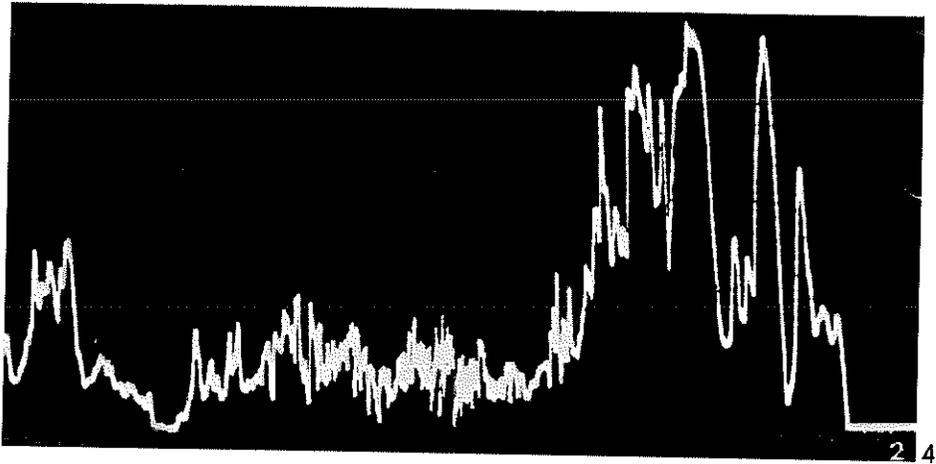
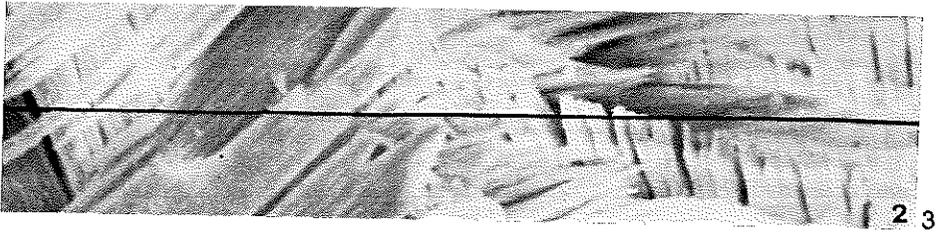
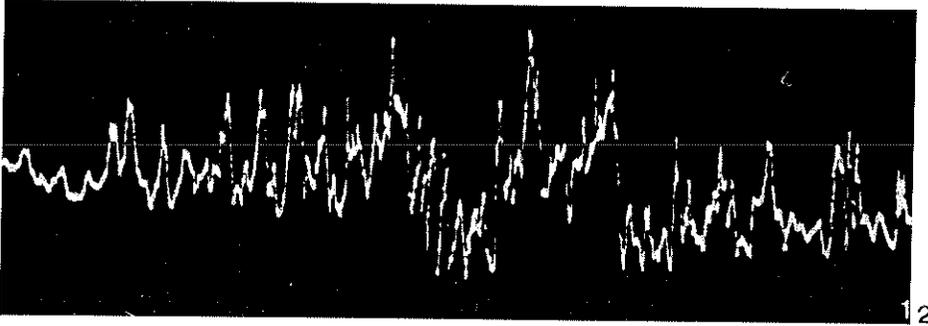
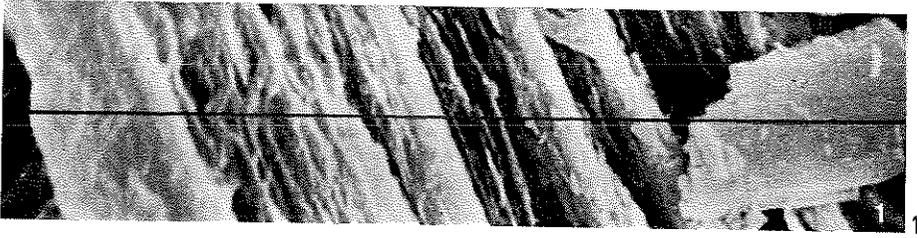


TAVOLA XXV

*Strombus bubonius* Lk., attuale.

Profili strutturali di alcuni strati.

Fig. 1. — Profilo del prep. 651

Fig. 2. — Prep. 651,  $\times 300$ .

Fig. 3. — Profilo del prep. 655 (Tav. XXVI, fig. 1).

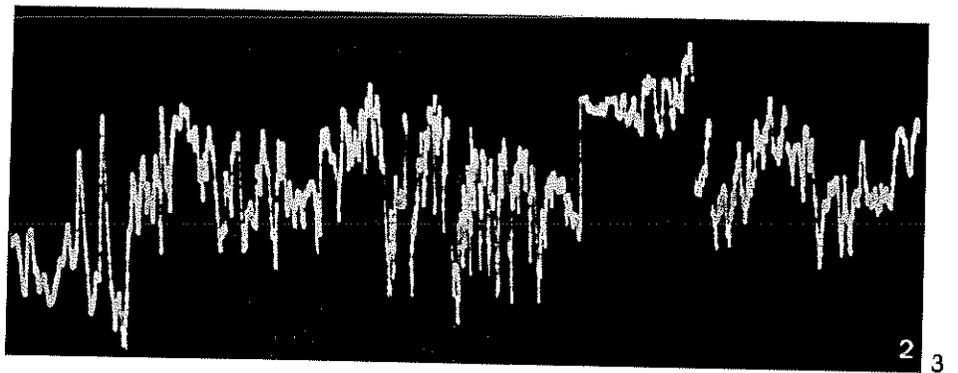
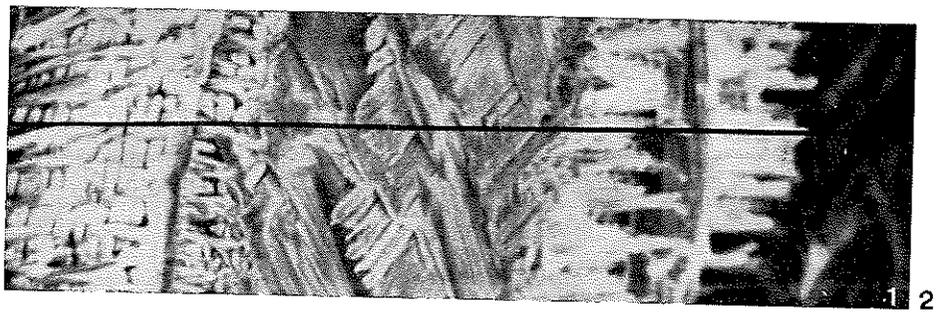
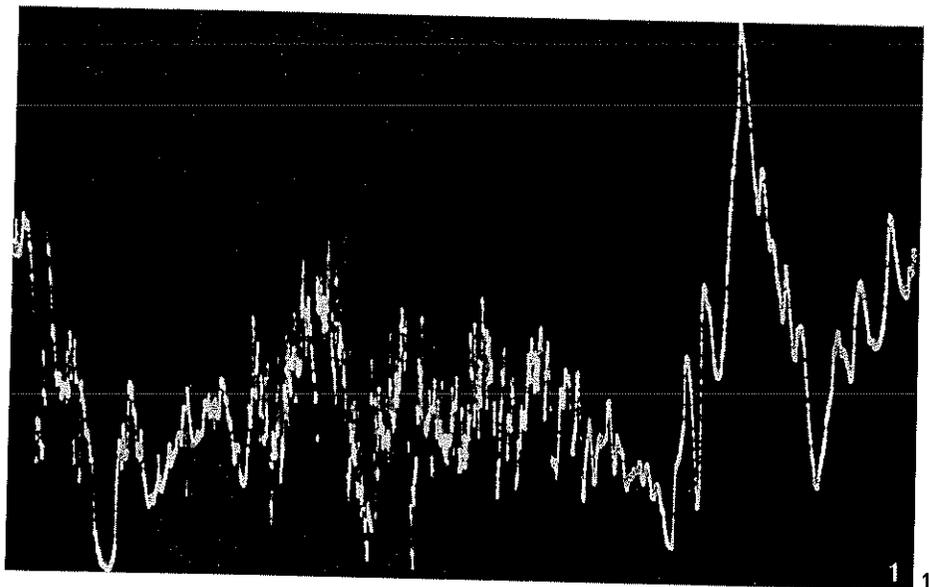


TAVOLA XXVI

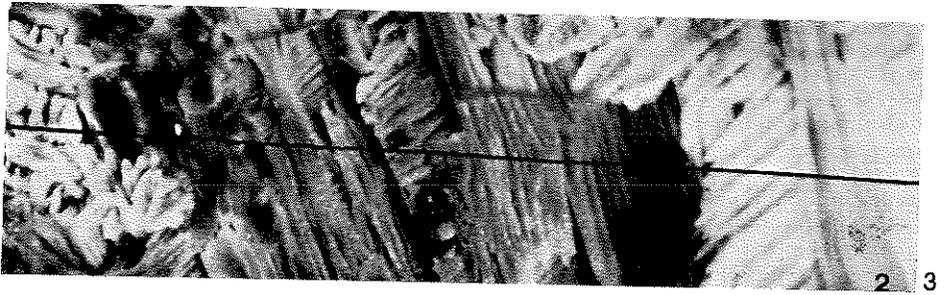
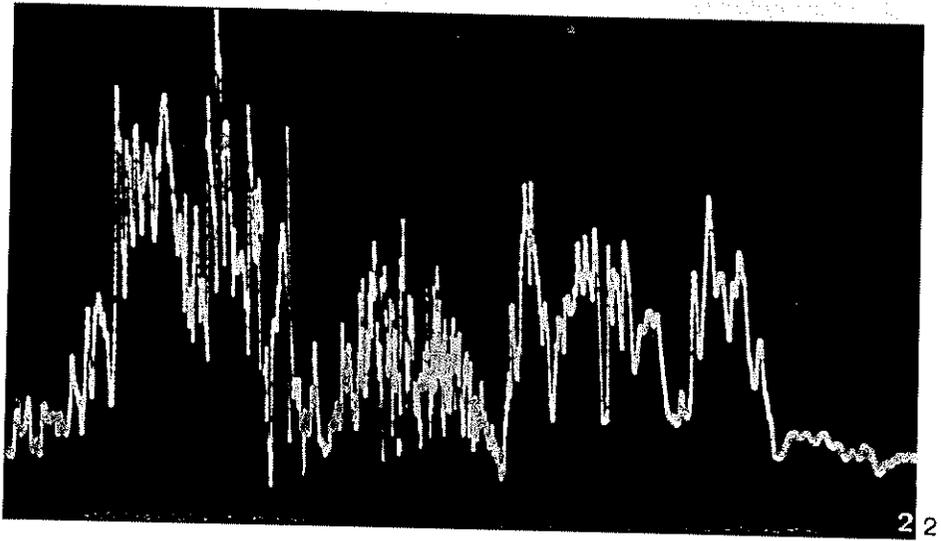
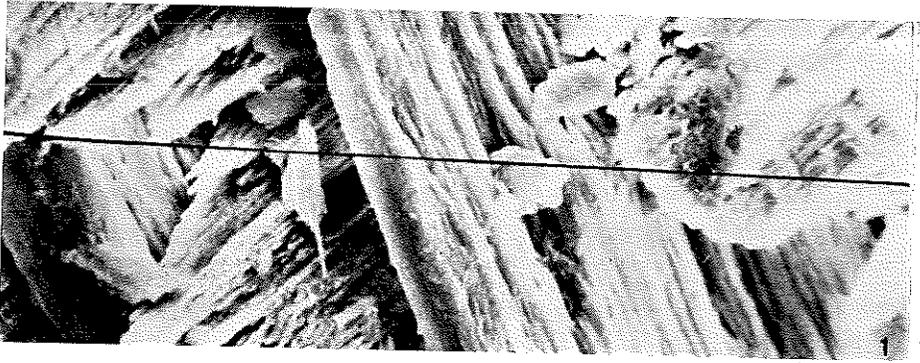
*Strombus bubonius* Lk., attuale.

Profili di alcuni strati.

Fig. 1. — Prep. 655,  $\times 1000$ .

Fig. 2. — Profilo del prep. 653.

Fig. 3. — Prep. 653,  $\times 100$ .





## Spazi quasimetrici e topologie ad essi associate (\*)

Nota della dott.ssa Anna Di Concilio

presentata dal socio ordinario Alfredo Franchetta

(Adunanza del 6 marzo 1971)

SOMMARIO. — Si definiscono e si studiano le quasimetriche per un insieme  $S (\neq \emptyset)$  come applicazioni dell'insieme  $S \times S$  nell'insieme  $\mathbb{R}$  dei numeri reali soddisfacenti all'assioma di coincidenza  $d(x, y) = d(y, x) = 0 \iff x = y, \forall x, y \in S$  e a quello triangolare  $d(x, y) + d(y, z) \geq d(x, z), \forall x, y, z \in S$ . Si generalizzano, inoltre, risultati di W. A. Wilson, [6], e G. E. Albert, [1], che si sono interessati delle quasimetriche non negative.

SUMMARY. — We define and study a quasimetric for a set  $S (\neq \emptyset)$  as a function  $d$  on the cartesian product  $S \times S$  into the real numbers such that, for all  $x, y$ , and  $z$  of  $S$ ,  $d(x, y) = d(y, x) = 0 \iff x = y$  and  $d(x, y) + d(y, z) \geq d(x, z)$  (triangle inequality), also generalizing some results of W. A. Wilson, [6], and G. E. Albert, [1], who were interested the non-negative quasimetrics about.

### I. - INTRODUZIONE.

Definiscesi *quasimetrica* in un insieme  $S (\neq \emptyset)$  una applicazione  $d: (x, y) \in S \times S \rightarrow d(x, y) \in \mathbb{R}$  soddisfacente all'assioma di coincidenza  $(\forall x, y \in S, d(x, y) = d(y, x) = 0 \iff x = y)$  e a quello triangolare  $(\forall x, y, z \in S, d(x, y) + d(y, z) \geq d(x, z))$ . Si ottiene in tal modo una generalizzazione della nozione di metrica, in quanto non si fa nessuna ipotesi sulla simmetria della distanza  $d(x, y)$ . Ciò comporta tra l'altro che  $d(x, y)$  può assumere anche valori negativi. Nell'ipotesi ulteriore che sia sempre  $d(x, y) \geq 0$  le quasimetriche e le topologie ad esse associate sono state considerate da G. E. ALBERT, [1], e W. A. WILSON, [6].

Il prof. G. TALLINI mi ha suggerito di approfondire lo studio di siffatte quasimetriche, nel caso generale, con particolare riguardo alle topologie da esse indotte in  $S$ . Il presente lavoro è dedicato appunto a tale studio. Esporremo ora brevemente i risultati ottenuti.

Nel n. 2 si generalizzano, facendo cadere la limitazione ad  $\mathbb{R}_0^+$  dell'in-

---

(\*) Lavoro eseguito nell'ambito del Gruppo Nazionale per le Strutture Algebriche e Geometriche del C.N.R.

sieme dei valori, le nozioni di quasimetrica e spazio quasimetrico sia di W. A. WILSON, [6], che di G. E. ALBERT, [1].

Nel n. 3 si definiscono la topologia quasimetrica destra e la topologia quasimetrica sinistra esponendone le proprietà di separazione. Si introduce, inoltre, la definizione di topologia quasimetrica e si prova la sua coincidenza con la topologia definita da una metrica opportunamente legata alla quasimetrica.

Nel n. 4 si espongono le proprietà di separazione delle topologie associate a quasimetriche non negative. Nel n. 5 si caratterizzano gli operatori di chiusura delle topologie associate a quasimetriche limitate inferiormente.

Nel n. 6 si introducono le nozioni di successione, successione fondamentale o di Chauchy, di convergenza, di convergenza a destra, di convergenza a sinistra, di completezza di uno spazio quasimetrico, di isometria tra spazi quasimetrici e si prova che: *Dato uno spazio quasimetrico S, si può sempre costruire uno spazio quasimetrico completo S\* ed una isometria i\*: S → S\* tale che i\*(S) risulti denso in S\**.

Nel n. 7, infine, si definiscono e si studiano le quasivalutazioni sui gruppi e se ne evidenziano i legami con le quasimetriche.

## 2. - PSEUDOQUASIMETRICHE E QUASIMETRICHE.

Sia S un insieme non vuoto (i cui elementi diremo punti) ed R l'insieme dei numeri reali. Definiscesi *pseudoquasimetrica* per S una applicazione:

$$(2.1) \quad d : (x, y) \in S \times S \longrightarrow d(x, y) \in R$$

soddisfacente alle seguenti condizioni:

$$\text{I) } \forall x \in S, \quad d(x, x) = 0,$$

$$\text{II) } \forall x, y, z \in S, \quad d(x, y) + d(y, z) \geq d(x, z),$$

La coppia (S, d) prende il nome di *spazio pseudoquasimetrico di sostegno S*, il numero reale  $d(x, y)$ , eventualmente negativo, dicesi *distanza di y da x*. Osserviamo che se è soddisfatta anche la:

$$(2.2) \quad \forall x, y \in S, \quad d(x, y) = d(y, x) \quad (\text{proprietà simmetrica})$$

la d risulta una pseudometrica (cfr. [5], cap. II, § 5). Esistono però pseudoquasimetriche non soddisfacenti alla (2.2) come mostrano gli esempi posti alla fine di questo numero.

In uno spazio pseudoquasimetrico  $S$ , per ogni  $(x, y) \in S \times S$ , o entrambe le distanze sono nulle o una almeno di esse è positiva. Infatti, dalla II per  $x = z$  si ottiene:

$$(2.3) \quad d(x, y) + d(y, x) \geq 0.$$

Una pseudoquasimetrica si dice *quasimetrica secondo Albert*, [1], o, semplicemente, *A-quasimetrica* se è soddisfatta la condizione:

$$\text{III}_A) \quad \forall x, y \in S, \quad d(x, y) = d(y, x) = 0 \implies x = y;$$

si dice *quasimetrica secondo Wilson*, [6], o, semplicemente, *W-quasimetrica* se è soddisfatta la condizione:

$$\text{III}_W) \quad \forall x, y \in S, \quad d(x, y) = 0 \implies x = y.$$

Corrispondentemente  $(S, d)$  dicesi *spazio quasimetrico secondo Albert* o *secondo Wilson*.

Notiamo che  $\text{III}_W$  implica evidentemente  $\text{III}_A$ , cioè una  $W$ -quasimetrica è sempre una  $A$ -quasimetrica, ma non è vero il viceversa; esistono infatti  $A$ -quasimetriche che non sono  $W$ -quasimetriche, come mostra il successivo esempio 4. Quando nel seguito si parlerà di *quasimetriche* si alluderà ad una  $A$ -quasimetrica (che in particolare può ridursi ad una  $W$ -quasimetrica). Osserviamo infine che una quasimetrica soddisfacente alla (2.2) è una metrica (cfr. [5], cap. II, § 5).

*Esempio 1.* — Sia  $\eta = f(\xi)$  una fissata funzione a valori reali definita in  $\mathbb{R}$  ed ivi continua. L'applicazione di  $\mathbb{R} \times \mathbb{R}$  in  $\mathbb{R}$  che ad ogni coppia di numeri reali  $(x, y)$  associa il reale  $d_f(x, y) = \int_x^y f(\xi) d\xi$  è una pseudoquasimetrica per  $\mathbb{R}$ . Infatti, si ha:

$$(2.4) \quad \forall x \in \mathbb{R}, \quad d_f(x, x) = \int_x^x f(\xi) d\xi = 0,$$

$$(2.5) \quad \forall x, y, z \in \mathbb{R}, \quad d_f(x, y) + d_f(y, z) = \\ = \int_x^y f(\xi) d\xi + \int_y^z f(\xi) d\xi = \int_x^z f(\xi) d\xi = d_f(x, z),$$

onde  $d$  soddisfa alle I, II. La  $d$  non soddisfa alla (2.2), a meno che non sia  $f(\xi) = 0$  su tutto  $\mathbb{R}$ , avendosi:

$$(2.6) \quad \forall x, y \in \mathbb{R}, \quad d_f(x, y) = -d_f(y, x).$$

Se risulta:

$$(2.7) \quad f(\xi) > 0, \quad \forall \xi \in \mathbb{R} \quad \text{o} \quad f(\xi) < 0, \quad \forall \xi \in \mathbb{R}$$

la  $d_f$  è evidentemente una quasimetrica secondo Wilson (e quindi anche secondo Albert). Se la  $f$  non soddisfa alla (2.7),  $d_f$  non è detto che sia una quasimetrica. Per esempio, posto  $f(\xi) = \sin \xi$ , si ha  $d_{\sin}(0, 2\pi) = d_{\sin}(2\pi, 0) = 0$ , onde  $d_{\sin}$  non è una quasimetrica.

*Esempio 2.* — L'applicazione  $d: \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  che ad ogni coppia di numeri reali  $(x, y)$  associa il numero reale  $d(x, y) = x - y$  è evidentemente una  $W$ -quasimetrica (ottenendosi dall'esempio 1 qualora ivi si faccia  $f(\xi) = -1$ ). Essa non è una metrica, in quanto non soddisfa alla (2.2).

*Esempio 3.* — Sia  $\mathbb{R}^+$  l'insieme dei numeri reali positivi. Si consideri l'applicazione  $d: \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$  definita da:

$$(2.8) \quad \forall (x, y) \in \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+, \quad d(x, y) = \begin{cases} = 0, & \text{se } x = y, \\ = x, & \text{se } x \neq y. \end{cases}$$

Si prova subito che  $d$  soddisfa alla I ed alla II, ma non soddisfa alla (2.2), tranne che per  $x = y$ . Inoltre  $d$  soddisfa alla III<sub>W</sub>. Dunque  $d$  è una  $W$ -quasimetrica.

*Esempio 4.* — Sia  $\mathbb{R}_0^+$  l'insieme dei numeri reali non negativi. Si consideri l'applicazione  $d: \mathbb{R}_0^+ \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{R}$  definita da:

$$(2.9) \quad \forall (x, y) \in \mathbb{R}_0^+ \times \mathbb{R}_0^+, \quad d(x, y) = \begin{cases} = 0, & \text{se } x = y, \\ = x, & \text{se } x \neq y. \end{cases}$$

Si prova facilmente che  $d$  è una  $A$ -quasimetrica. Essa però non è una  $W$ -quasimetrica in quanto si ha  $d(0, y) = 0$ , per ogni  $y \in \mathbb{R}_0^+$ .

### 3. - TOPOLOGIE INDOTTE DA UNA QUASIMETRICA.

Sia  $(S, d)$  uno spazio pseudoquasimetrico (o in particolare quasimetrico),  $x$  un punto di  $S$  ed  $r$  un numero reale positivo. Definiscisi in  $S$  intorno sferico destro (aperto) di centro  $x$  e raggio  $r$  l'insieme  $U(x, r)$  dei punti  $y$  di  $S$  tali che:

$$(3.1) \quad d(x, y) < r,$$

cioè:

$$(3.2) \quad U(x, r) = \{ y \in S : d(x, y) < r \}.$$

Evidentemente si ha che:

$$(3.3) \quad x \in U(x, r) \quad \text{e} \quad U(x, \rho) \subset U(x, r) \iff \rho < r.$$

Proviamo ora che:

I. - Per ogni punto  $y$  di  $U(x, r)$  esiste un intorno sferico destro di centro  $y$  e raggio opportuno tutto contenuto in  $U(x, r)$ .

Dimostrazione: Poichè  $y \in U(x, r)$  è  $d(x, y) < r$ . Se  $s = r - d(x, y)$  ( $> 0$ ) e  $U(y, s)$  è l'intorno sferico destro di centro  $y$  e raggio  $s$  si ha:

$$(3.4) \quad z \in U(y, s) \iff d(y, z) < s \implies d(x, z) \leq \\ \leq d(x, y) + d(y, z) < d(x, y) + r - d(x, y) = r.$$

Di qui l'asserto.

Proviamo che:

II. - La famiglia  $\{ U(x, r) \}_{\substack{x \in S \\ r \in \mathbb{R}^+}}$  degli intorni sferici destri è una base per una ben determinata topologia di  $S$ .

Dimostrazione: Poichè  $x \in U(x, r)$ , la famiglia  $\{ U(x, r) \}_{\substack{x \in S \\ r \in \mathbb{R}^+}}$  è un ricoprimento di  $S$ . Inoltre, comunque si prende una coppia di intorni destri  $U(x, r)$ ,  $U(y, s)$  ad intersezione non vuota, per ogni  $z$  appartenente a  $U(x, r) \cap U(y, s)$  esiste un intorno sferico destro di centro  $z$  e raggio opportuno  $t$ ,  $U(z, t)$ , tutto contenuto in  $U(x, r) \cap U(y, s)$ . Infatti basta scegliere  $t = \min [r - d(x, z), s - d(y, z)]$  perchè si abbia:

$$(3.5) \quad w \in U(z, t) \iff d(z, w) < t \implies \\ \implies d(x, w) \leq d(x, z) + d(z, w) < r \implies w \in U(x, r);$$

$$(3.6) \quad w \in U(z, t) \iff d(z, w) < t \implies \\ \implies d(y, w) \leq d(y, z) + d(z, w) < s \implies w \in U(y, s).$$

Di qui l'asserto (cfr. [5], cap. II, n. 30, prop. II).

Gli elementi della topologia  $A_U$  di  $S$  determinata dalla base  $\{ U(x, r) \}_{\substack{x \in S \\ r \in \mathbb{R}^+}}$ ,

che diremo topologia *pseudoquasimetrica destra* indotta da  $d$  su  $S$ , sono tutti e soli i sottoinsiemi  $A$  di  $S$  tali che per ogni punto  $x \in A$  esiste un intorno sferico destro  $U(x, r)$  di centro  $x$  e raggio opportuno  $r$  tutto contenuto in  $A$ , cioè:

$$(3.7) \quad A \in A_U \iff [\forall x \in A \implies \exists r \in \mathbb{R}, r > 0 : U(x, r) \subseteq A].$$

Dalla prop. I segue che ogni intorno sferico destro appartiene ad  $A_U$ .

Proviamo che:

III. -  $(S, A_U)$  soddisfa al primo assioma della numerabilità.

*Dimostrazione:* Poichè l'insieme  $\mathbb{Q}$  dei numeri razionali è denso in  $\mathbb{R}$ , ogni intorno sferico destro  $U(x, r)$  contiene un intorno sferico destro di centro  $x$  e raggio razionale. Pertanto, la famiglia  $\{U(x, q)\}_{q \in \mathbb{Q}^+}$  costituisce un sistema fondamentale numerabile di intorni di  $x$ , per ogni  $x$  di  $S$ . Di qui l'asserto.

Proviamo che:

IV. - Una *pseudoquasimetrica*  $d$  per  $S$  è una *A-quasimetrica* (in particolare una *W-quasimetrica*) per  $S$  se, e solamente se, lo spazio  $(S, A_U)$  ad essa associato è  $T_0$  (o di Kolmogoroff).

*Dimostrazione:* Siano  $x, y$  due punti distinti di  $S$ . Se  $d$  è una *A-quasimetrica* per  $S$  delle due distanze  $d(x, y)$ ,  $d(y, x)$  una almeno è diversa da zero; in forza della (2.3) allora o è  $d(x, y) > 0$  oppure è  $d(y, x) > 0$ . Se è  $d(x, y) > 0$ , posto  $r = d(x, y)$ , si ha  $y \notin U(x, r)$  e quindi esiste un intorno di  $x$  non contenente  $y$ . Se è  $d(y, x) > 0$ , posto  $s = d(y, x)$ , si ha  $x \notin U(y, s)$  e quindi esiste un intorno di  $y$  non contenente  $x$ . Viceversa, se per ogni coppia di punti distinti  $x, y$  di  $S$  esiste o un intorno sferico di centro  $x$ ,  $U(x, r)$ , a cui  $y$  non appartiene o un intorno sferico di centro  $y$ ,  $U(y, s)$ , a cui  $x$  non appartiene, si ha:

$$(3.8) \quad \text{o } d(x, y) \geq r > 0 \quad \text{oppure} \quad d(y, x) \geq s > 0.$$

Onde la  $III_A$  e quindi l'asserto.

Se  $d$  è una *pseudoquasimetrica* di  $S$ , definiscesi *intorno sferico sinistro (aperto) di centro  $x$  e raggio  $r$*  ( $r \in \mathbb{R}^+$ ) l'insieme  $L(x, r)$  dei punti  $y$  di  $S$  tali che:

$$(3.9) \quad d(y, x) < r,$$

cioè:

$$(3.10) \quad L(x, r) = \{ y \in S : d(y, x) < r \}.$$

Evidentemente si ha:

$$(3.11) \quad x \in L(x, r) \quad \text{e} \quad L(x, \rho) \subset L(x, r) \iff \rho < r.$$

Si può facilmente provare in modo analogo alle prop. I e II che:

V. - Per ogni punto  $y$  di  $L(x, r)$  esiste un intorno sferico sinistro di centro  $y$  e raggio opportuno tutto contenuto in  $L(x, r)$ .

VI. - La famiglia  $\{L(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in \mathbb{R}^+}}$  è una base per una ben determinata topologia di  $S$ .

Denotata con  $A_L$  la topologia determinata dalla famiglia degli intorni sferici sinistri, che diremo *topologia pseudoquasimetrica sinistra* indotta da  $d$  su  $S$ , in maniera analoga a quanto provato nelle proposizioni III e IV, si ha che:

VII. - Lo spazio  $(S, A_L)$  soddisfa al primo assioma della numerabilità. Se, e solamente se,  $d$  è una  $A$ -quasimetrica (in particolare una  $W$ -quasimetrica)  $(S, A_L)$  è uno spazio  $T_0$ .

La topologia quasimetrica destra indotta su  $\mathbb{R}$  dalla  $W$ -quasimetrica  $d$ :  $(x, y) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow (x - y) \in \mathbb{R}$  è quella delle semirette destre aperte (cfr. [5], n. 2, cap. II). Infatti:

$$(3.12) \quad y \in U(x, r) \iff x - y < r \iff y > x - r.$$

La topologia quasimetrica sinistra indotta da  $d$  su  $\mathbb{R}$  è invece quella delle semirette sinistre aperte. Infatti:

$$(3.13) \quad y \in L(x, r) \iff y - x < r \iff y < x + r.$$

Entrambe le topologie sono  $T_0$  senza essere  $T_1$ , nè soddisfano all'assioma della regolarità (cfr. [5], cap. II, pag. 124).

La topologia quasimetrica destra definita in  $\mathbb{R}^+$  dalla  $W$ -quasimetrica dell'es. 3 del n. 2 è quella discreta. Infatti, l'intorno sferico destro di centro  $x$  e raggio  $r$  coincide con tutto  $\mathbb{R}^+$  se  $r > x$ , coincide con  $\{x\}$  se  $r \leq x$ . Gli aperti ( $\neq \emptyset$ ) della topologia quasimetrica sinistra sono tutti e soli i sottoinsiemi di  $\mathbb{R}^+$  che contengono un intervallo aperto di tipo  $]0, r[$ . Infatti, per ogni  $r \in \mathbb{R}^+$  accade che:

$$(3.14) \quad L(x, r) = \{ x \} \cup (]0, r[).$$

Per gli intorno sferici destri di centro  $x$  e raggio  $r$ ,  $U(x, r)$ , definiti in  $R_0^+$  dalla A-quasimetria dell'esempio 4 del n. 2, si ha:

$$(3.15) \quad \forall r > x, \quad U(x, r) = R_0^+, \quad \forall r \leq x, \quad U(x, r) = \{x\}.$$

Pertanto, anche in questo caso, la topologia quasimetria destra è quella discreta. Per gli intorno sferici sinistri  $L(x, r)$  accade:

$$(3.16) \quad \forall r \in R^+, \quad L(x, r) = \{x\} \cup ([0, r[).$$

Dunque, gli aperti della topologia quasimetria sinistra sono tutti e soli i sottoinsiemi di  $R_0^+$  che contengono un intervallo chiuso a sinistra e aperto a destra di tipo  $[0, r[$ .

Definiscesi in  $S$  intorno sferico (aperto) di centro  $x$  e raggio  $r$  ( $r \in R^+$ ) l'insieme  $S(x, r)$  dei punti  $y$  di  $S$  tali che:

$$(3.17) \quad d(x, y) < r \quad \text{e} \quad d(y, x) < r,$$

cioè:

$$(3.18) \quad S(x, r) = \{y \in S : d(x, y) < r \quad \text{e} \quad d(y, x) < r\}.$$

Si prova, in maniera analoga alla proposizione II, che:

VIII. - La famiglia  $\{S(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in R^+}}$  è una base per una ben determinata topologia di  $S$ .

Diremo topologia quasimetria indotta da  $d$  su  $S$ , se  $d$  è una A-quasimetria per  $S$ , la topologia individuata dalla famiglia  $\{S(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in R^+}}$ . Gli elementi della topologia quasimetria sono tutti e soli i sottoinsiemi  $A$  di  $S$  che per ogni loro punto  $x$  contengono un intorno sferico di centro  $x$  e raggio opportuno.

È evidente che per ogni  $r > 0$  e per ogni  $x \in S$  accade che:

$$(3.19) \quad S(x, r) \subseteq U(x, r) \quad \text{e} \quad S(x, r) \subseteq L(x, r),$$

cioè che  $\{S(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in R^+}}$  è un raffinamento di  $\{U(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in R^+}}$  e di  $\{L(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in R^+}}$ .

Sia  $\bar{d}: S \times S \rightarrow R$  l'applicazione definita da:

$$(3.20) \quad \forall (x, y) \in S \times S, \quad \bar{d}(x, y) = \max(d(x, y), d(y, x)).$$

La  $\bar{d}$  è una metrica per S se  $d$  è una A-quasimetrica per S. Infatti:

$$(3.21) \quad \forall x, y \in S, \bar{d}(x, y) = 0 \iff d(x, y) = d(y, x) = 0 \iff x = y;$$

inoltre:

$$(3.22) \quad \forall x, y \in S, d(x, y) = \bar{d}(y, x).$$

Infine:

$$(3.23) \quad \forall x, y, z \in S, \\ \bar{d}(x, z) = d(x, z) \leq d(x, y) + d(y, z) \leq \bar{d}(x, y) + \bar{d}(y, z), \\ \bar{d}(x, z) = d(z, x) \leq d(z, y) + d(y, x) \leq \bar{d}(x, y) + \bar{d}(y, z).$$

La topologia determinata in S dalla  $d$  coincide con la topologia quasimetrica indotta da  $\bar{d}$  su S. Infatti, denotata con  $\{C(x, r)\}_{\substack{x \in S \\ r \in \mathbb{R}^+}}$  la famiglia degli intorni sferici individuata da  $\bar{d}$ , si ha:

$$(3.24) \quad y \in C(x, r) \iff \\ \iff \bar{d}(x, y) < r \iff \max(d(x, y), d(y, x)) < r \iff \\ \iff d(x, y) < r \text{ e } d(y, x) < r \iff y \in S(x, r).$$

#### 4. - QUASIMETRICHE NON NEGATIVE.

Diremo *quasimetrica non negativa* per S ogni quasimetrica per S per cui si abbia:

$$(4.1) \quad \forall x, y \in S, d(x, y) \geq 0.$$

Ogni quasimetrica non negativa dà luogo ad una metrica. Infatti, l'applicazione  $\rho$  definita da:

$$(4.2) \quad \rho : (x, y) \in S \times S \longrightarrow \frac{d(x, y) + d(y, x)}{2} \in \mathbb{R},$$

in virtù della (4.1) è chiaramente una metrica per S che coincide con la  $d$  quando questa è una metrica.

Proviamo che:

IX. -  $(S, A_0)$  è uno spazio  $T_1$ , se, e solamente se,  $d$  è una  $W$ -quasimetrica non negativa.

*Dimostrazione:* Sia  $d$  una  $W$ -quasimetrica non negativa. Se  $x, y$  sono punti distinti di  $S$  si ha allora  $d(x, y) = r > 0$  e  $d(y, x) = s > 0$ , onde:

$$(4.3) \quad x \notin U(y, s) \quad \text{e} \quad y \notin U(x, r).$$

Viceversa, se,  $d$  essendo una pseudoquasimetrica, per ogni coppia di punti distinti  $x, y$  di  $S$  esiste un intorno sferico destro di centro  $x$ ,  $U(x, r)$ , a cui  $y$  non appartiene e un intorno sferico destro di centro  $y$ ,  $U(y, s)$ , a cui  $x$  non appartiene, si ha:

$$(4.4) \quad d(x, y) \geq r > 0 \quad \text{e} \quad d(y, x) \geq s > 0,$$

e quindi  $d$  è una  $W$ -quasimetrica non negativa. Onde l'asserto.

Analogamente:

X. -  $(S, A_1)$  è uno spazio  $T_1$ , se, e solamente se,  $d$  è una  $W$ -quasimetrica non negativa.

## 5. - OPERATORI DI CHIUSURA.

Sia  $d$  una pseudoquasimetrica per  $S$  ed  $A_0$  la topologia pseudoquasimetrica destra da essa indotta su  $S$ . Si consideri un sottoinsieme  $X$  ( $\neq \emptyset$ ) di  $S$  tale che per ogni punto  $x$  di  $S$  l'insieme numerico  $\{d(x, y)\}_{y \in X}$  delle distanze dei punti  $y$  di  $X$  da  $x$  sia limitato inferiormente. Definiamo *distanza* di un punto  $x$  di  $S$  dal sottoinsieme  $X$  l'estremo inferiore delle distanze dei punti  $y$  di  $X$  da  $x$ , cioè:

$$(5.1) \quad \forall x \in S, \quad d(x, X) = \inf_{y \in X} d(x, y).$$

Sia  $X_0$  l'insieme dei punti  $z$  di  $S$  che hanno distanza  $\leq 0$  da  $X$ , ossia poniamo:

$$(5.2) \quad X_0 = \{z \in S : d(z, X) \leq 0\}.$$

Proviamo che:

XI. - La chiusura del sottoinsieme  $X$  in  $(S, A_U)$  coincide con  $X_0$ .

*Dimostrazione:* Evidentemente  $X \subseteq X_0$ . Sia  $A = \mathcal{G}(X_0) = \{y \in S : d(y, X) > 0\}$ . Per ogni punto  $y$  di  $A$  esiste un intorno sferico destro  $U(y, r)$  di centro  $y$  e raggio opportuno  $r$  tutto contenuto in  $A$ . Basta scegliere  $0 < r < d(y, X)$  ( $> 0$ ). Infatti, per la (5.1) si ha:

$$(5.3) \quad \forall z \in S, \forall \varepsilon > 0 \implies [\exists x_\varepsilon \in X : d(z, X) > d(z, x_\varepsilon) - \varepsilon],$$

e quindi:

$$(5.4) \quad \begin{aligned} &\forall z \in S, \forall \varepsilon > 0 \implies \\ &\implies [d(z, X) > d(z, x_\varepsilon) - \varepsilon \cong d(y, x_\varepsilon) - d(y, z) - \varepsilon \cong \\ &\cong d(y, X) - d(y, z) - \varepsilon], \end{aligned}$$

da cui (essendo  $r < d(y, X)$ ):

$$(5.5) \quad \begin{aligned} &z \in U(y, r) \iff d(y, z) < r \implies \\ &\implies [d(z, X) \cong d(y, X) - d(y, z) > 0] \implies z \in A. \end{aligned}$$

Dunque,  $A$  è un aperto di  $S$  e quindi  $X_0$  è un chiuso contenente  $X$ .

Segue, pertanto, che  $\bar{X} \subseteq X_0$ . D'altra parte se  $y \notin \bar{X}$  esiste un intorno destro di centro  $y$  e raggio opportuno  $r$ ,  $U(y, r)$ , tale che  $U(y, r) \cap X = \emptyset$ . Risulta, dunque,  $d(y, X) \geq r > 0$  e pertanto  $y \notin X_0$ . Ne segue  $\bar{X} \supseteq X_0$ , onde  $\bar{X} = X_0$ . Di qui l'asserto.

Diremo che una pseudoquasimetrica  $d$  per  $S$  è *limitata inferiormente* se esiste (finito) l'estremo inferiore dell'insieme  $\{d(x, y) \mid (x, y) \in S \times S\}$  delle distanze tra i punti di  $S$ .

Se  $d$  è limitata inferiormente, in forza della prop. XI, la chiusura in  $(S, A_U)$  di ogni sottoinsieme  $X$  non vuoto di  $S$  coincide con il sottoinsieme  $X_0$  definito dalla (5.2).

Analoghi risultati si ottengono con analoghe definizioni per la topologia pseudoquasimetrica sinistra.

## 6. - SUCCESSIONI E LIMITI.

Sia  $(S, d)$  uno spazio quasimetrico. Si dice che una successione  $\{x_n\}$  di elementi di  $S$  ammette il punto  $x$  ( $\in S$ ) come *quasilimite destro* (*quasilimite sinistro*) se, per ogni numero reale e positivo  $\varepsilon$ , esiste un indice  $n_0 \in \mathbb{N}^+$  tale

che per ogni indice  $n$  maggiore di  $n_0$  si ha:

$$(6.1) \quad d(x, x_n) < \varepsilon \quad (d(x_n, x) < \varepsilon).$$

Si dice che la successione  $\{x_n\}$  ammette il punto  $x$  come *quasilimite* o che *converge* ad  $x$  quando:

$$(6.2) \quad \forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+ \implies [\exists n_0 \in \mathbb{N}^+ : \forall n > n_0 \implies d(x, x_n) < \varepsilon, \quad d(x_n, x) < \varepsilon].$$

È chiaro che  $x$  è quasilimite della successione  $\{x_n\}$  se, e solamente se, esso è limite della successione  $\{x_n\}$  rispetto alla distanza  $\bar{d}$  definita dalla (3.20). Ed è chiaro anche che ogni punto che sia contemporaneamente quasilimite destro e sinistro è quasilimite. Diremo *successione fondamentale* o di *Chauchy* una successione  $\{x_n\}$  tale che:

$$(6.3) \quad \forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+ \implies [\exists n_0 \in \mathbb{N}^+ : \forall n, m > n_0 \implies d(x_n, x_m) < \varepsilon, \quad d(x_m, x_n) < \varepsilon].$$

Si prova facilmente che ogni successione convergente è fondamentale. Diremo che uno spazio quasimetrico è *completo* se ogni sua successione fondamentale è convergente.

Siano  $(S, d)$  ed  $(S', d')$  spazi quasimetrici. Diremo *isometria* di  $S$  in  $S'$  una applicazione  $i: S \rightarrow S'$  che conserva le distanze. Si prova subito che una isometria è una applicazione iniettiva. Una isometria surgettiva risulta, quindi, biettiva. Due spazi quasimetrici si dicono *isometrici* se esiste tra essi una isometria surgettiva.

Ci proponiamo adesso di dimostrare il seguente *teorema di completamento*:

XII. - *Dato uno spazio quasimetrico  $S$ , si può sempre costruire uno spazio quasimetrico completo  $S^*$  ed una isometria  $i^*: S \rightarrow S^*$  tale che  $i^*(S)$  risulti denso in  $S^*$ .*

All'uopo proviamo i seguenti Lemmi XII<sub>*i*</sub> ( $i = 1, 2, 3, 4, 5$ ):

XIII<sub>1</sub>. - *Se  $\{x_n\}$ ,  $\{y_n\}$  sono successioni fondamentali, le successioni di numeri reali  $\{d(x_n, y_n)\}$ ,  $\{d(y_n, x_n)\}$  sono convergenti.*

*Dimostrazione:* Poichè  $\mathbb{R}$  è completo basta provare che le successioni

di numeri reali  $\{d(x_n, y_n)\}$ ,  $\{d(y_n, x_n)\}$  sono fondamentali. All'uopo, si ha:

$$(6.4) \quad \forall n, m \in \mathbb{N}^+, \quad d(x_n, y_n) \leq d(x_n, x_m) + d(x_m, y_m) + d(y_m, y_n)$$

$$\text{e} \quad d(x_m, y_m) \leq d(x_m, x_n) + d(x_n, y_n) + d(y_n, y_m).$$

Poichè  $\{x_n\}$  ed  $\{y_n\}$  sono fondamentali si ha:

$$(6.5) \quad \forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+ \implies [\exists n_0 \in \mathbb{N}^+ : \forall n, m > n_0 \implies d(x_n, x_m) < \frac{\varepsilon}{2} \text{ e } d(x_m, x_n) < \frac{\varepsilon}{2}$$

$$d(y_n, y_m) < \frac{\varepsilon}{2} \text{ e } d(y_m, y_n) < \frac{\varepsilon}{2}].$$

e per la (6.4):

$$(6.6) \quad \forall n, m > n_0, \quad d(x_n, y_n) - d(x_m, y_m) < \varepsilon$$

$$\text{e} \quad d(x_m, y_m) - d(x_n, y_n) < \varepsilon.$$

Ne segue che:

$$(6.7) \quad \forall \varepsilon \in \mathbb{R}^+ \implies [\exists n_0 \in \mathbb{N}^+ : \forall n, m > n_0 \implies |d(x_n, y_n) - d(x_m, y_m)| < \varepsilon]$$

e, quindi, l'asserto.

Sia  $C(S)$  l'insieme delle successioni fondamentali di  $S$ . Per ogni coppia  $\hat{x} = \{x_n\}$ ,  $\hat{y} = \{y_n\}$  possiamo porre (per la prop. XII<sub>1</sub>):

$$(6.8) \quad d(\hat{x}, \hat{y}) = \lim_n d(x_n, y_n).$$

Proviamo che:

XII<sub>2</sub>. - La  $d$ , definita in (6.8), è una pseudoquasimetrica per  $C(S)$ .

*Dimostrazione:* Per ogni  $\hat{x} \in C(S)$  è manifestamente  $d(\hat{x}, \hat{x}) = 0$ . Inoltre, si ha:

$$(6.9) \quad \forall \hat{x}, \hat{y}, \hat{z} \in C(S), \quad d(\hat{x}, \hat{y}) + d(\hat{y}, \hat{z}) \geq d(\hat{x}, \hat{z}).$$

Infatti:

$$(6.10) \quad \lim_n d(x_n, y_n) + \lim_n d(y_n, z_n) = \lim_n (d(x_n, y_n) + d(y_n, z_n)) \geq \\ \geq \lim_n d(x_n, z_n).$$

Onde l'asserto.

In  $C(S)$  definiamo la seguente relazione  $\mathfrak{R}$  :

$$(6.11) \quad \hat{x} \mathfrak{R} \hat{y} \iff d(\hat{x}, \hat{y}) = d(\hat{y}, \hat{x}) = 0.$$

Proviamo che:

XII<sub>3</sub>. - La relazione  $\mathfrak{R}$  è una relazione di equivalenza ed inoltre:

$$(6.12) \quad \hat{x} \mathfrak{R} \hat{x}', \hat{y} \mathfrak{R} \hat{y}' \implies d(\hat{x}, \hat{y}) = d(\hat{x}', \hat{y}').$$

*Dimostrazione:* È immediato che valgono le proprietà riflessiva e simmetrica. Proviamo la transitività:

$$(6.13) \quad \hat{x} \mathfrak{R} \hat{y}, \hat{y} \mathfrak{R} \hat{z} \iff \\ \iff d(\hat{x}, \hat{y}) = d(\hat{y}, \hat{x}) = d(\hat{y}, \hat{z}) = d(\hat{z}, \hat{y}) = 0 \implies \\ \implies d(\hat{x}, \hat{z}) \leq d(\hat{x}, \hat{y}) + d(\hat{y}, \hat{z}) = 0 \\ \text{e} \quad d(\hat{z}, \hat{x}) \leq d(\hat{z}, \hat{y}) + d(\hat{y}, \hat{x}) = 0,$$

onde per la (2.3):

$$(6.14) \quad \hat{x} \mathfrak{R} \hat{y}, \hat{y} \mathfrak{R} \hat{z} \implies d(\hat{x}, \hat{z}) \leq 0, \quad d(\hat{z}, \hat{x}) \leq 0 \implies \\ \implies d(\hat{x}, \hat{z}) = d(\hat{z}, \hat{x}) = 0 \implies \hat{x} \mathfrak{R} \hat{z}.$$

Dalla (6.11) segue:

$$(6.15) \quad \hat{x} \mathfrak{R} \hat{x}', \hat{y} \mathfrak{R} \hat{y}' \implies \\ \implies d(\hat{x}, \hat{y}) \leq d(\hat{x}, \hat{x}') + d(\hat{x}', \hat{y}') + d(\hat{y}', \hat{y}) = d(\hat{x}', \hat{y}') \\ \text{e} \quad d(\hat{x}', \hat{y}') \leq d(\hat{x}', \hat{x}) + d(\hat{x}, \hat{y}) + d(\hat{y}, \hat{y}') = \\ = d(\hat{x}, \hat{y}) \implies d(\hat{x}, \hat{y}) = d(\hat{x}', \hat{y}').$$

Onde la (6.12) e l'asserto.

Sia  $S^*$  l'insieme quoziente di  $C(S)$  rispetto ad  $\mathfrak{R}$ . Denotiamo con  $x^*$  la classe determinata dall'elemento  $\hat{x}$  di  $C(S)$ . La (6.12) ci permette di definire in  $S^*$  una distanza  $d^*$  nel modo seguente:

$$(6.16) \quad d^*(x^*, y^*) = d(\hat{x}, \hat{y}).$$

Proviamo che:

XII<sub>4</sub>. - *La  $d^*$  è una A-quasimetrica per  $S^*$ .*

*Dimostrazione:* Infatti, da (6.8) e (6.16) segue:

$$(6.17) \quad \forall x^*, y^*, z^* \in S^*, \quad d^*(x^*, y^*) + d^*(y^*, z^*) \geq d^*(x^*, z^*).$$

E d'altra parte:

$$(6.18) \quad \forall x^*, y^* \in S^*, \\ d^*(x^*, y^*) = d^*(y^*, x^*) = 0 \iff d(\hat{x}, \hat{y}) = d(\hat{y}, \hat{x}) = 0 \iff \\ \iff \hat{x} \mathfrak{R} \hat{y} \iff x^* = y^*.$$

Onde l'asserto:

L'applicazione  $i^*: S \rightarrow S^*$  che ad ogni  $x$  di  $S$  associa la classe di equivalenza determinata dalla successione fondamentale  $\{x_n\}$ ,  $x_n = x$ ,  $\forall n \in \mathbb{N}^+$ , risulta una isometria tra  $S$  ed  $S^*$  in quanto per le (6.8) e (6.16):

$$(6.19) \quad d(x, y) = d^*(i^*(x), i^*(y)).$$

Proviamo che:

XII<sub>5</sub>. - *L'insieme  $i^*(S)$  è denso in  $S^*$  ed  $S^*$  completo.*

*Dimostrazione:* Sia  $x^*$  la classe di equivalenza determinata dalla successione fondamentale  $\{x_n\}$  di  $S$ . Esiste allora, per ogni numero reale e positivo  $\varepsilon$ , un indice  $n_0 \in \mathbb{N}^+$  tale che:

$$(6.20) \quad \forall n, m > n_0, \quad d(x_n, x_m) < \frac{\varepsilon}{2}, \quad d(x_m, x_n) < \frac{\varepsilon}{2}.$$

Fissato un intero  $\bar{m} > n_0$ , per la (6.20) si ha:

$$(6.21) \quad \forall n > n_0, \quad d(x_n, x_{\bar{m}}) < \frac{\varepsilon}{2}, \quad d(x_{\bar{m}}, x_n) < \frac{\varepsilon}{2},$$

e quindi:

$$(6.22) \quad \lim_n d(x_n, \bar{x}_m) \leq \frac{\varepsilon}{2} < \varepsilon, \quad \lim_n d(\bar{x}_m, x_n) \leq \frac{\varepsilon}{2} < \varepsilon.$$

D'altra parte risulta:

$$(6.23) \quad d^*(x^*, i^*(\bar{x}_m)) = \lim_n d(x_n, \bar{x}_m),$$

$$d^*(i^*(\bar{x}_m), x^*) = \lim_n d(\bar{x}_m, x_n).$$

Dunque, per ogni  $\varepsilon > 0$  e per ogni  $x^* \in S^*$  esiste un elemento  $\bar{x}_m = y$  di  $S$  tale che:

$$(6.24) \quad d^*(x^*, i^*(y)) < \varepsilon, \quad d^*(i^*(y), x^*) < \varepsilon,$$

pertanto,  $i^*(S)$  è denso in  $S^*$ .

Sia  $\{x_n^*\}$  una successione fondamentale di  $S^*$ . Poichè  $i^*(S)$  è denso in  $S^*$ , esiste qualche  $x_n \in S$  per cui:

$$(6.25) \quad d^*(x_n^*, i^*(x_n)) < \frac{1}{n}, \quad d^*(i^*(x_n), x_n^*) < \frac{1}{n}.$$

Sia  $\{x_n\}$  una successione di elementi di  $S$  soddisfacenti alla (6.25). Si ha:

$$(6.26) \quad d(x_n, x_m) = d^*(i^*(x_n), i^*(x_m)) \leq d^*(i^*(x_n), x_n^*) + d^*(x_n^*, x_m^*) + \\ + d^*(x_m^*, i^*(x_m)) < \frac{1}{n} + d^*(x_n^*, x_m^*) + \frac{1}{m},$$

analogamente:

$$(6.27) \quad d(x_m, x_n) < \frac{1}{m} + d^*(x_m^*, x_n^*) + \frac{1}{n}.$$

Poichè  $\{x_n^*\}$  è fondamentale esiste  $\nu_0 \in \mathbb{N}^+$  tale che:

$$(6.28) \quad \forall n, m > \nu_0, \quad d^*(x_n^*, x_m^*) < \frac{\varepsilon}{2}, \quad d^*(x_m^*, x_n^*) < \frac{\varepsilon}{2}.$$

Allora se  $n_0 > \nu_0$  e  $n_0 > \frac{4}{\varepsilon}$  si ha per le (6.26), (6.27), (6.28):

$$(6.29) \quad \forall n, m > n_0, \quad d(x_n, x_m) < \varepsilon, \quad d(x_m, x_n) < \varepsilon,$$

onde  $\{x_n\}$  è una successione fondamentale.

Sia  $x^*$  la classe di equivalenza determinata da  $\{x_n\}$ . Dalla (6.25) segue che:

$$(6.30) \quad \forall n \in \mathbb{N}^+, d^*(x^*, x_n^*) \leq d^*(x^*, i^*(x_n)) + d^*(i^*(x_n), x_n^*) < \\ < d^*(x^*, i^*(x_n)) + \frac{1}{n} = \lim_m d(x_m, x_n) + \frac{1}{n} \\ \text{e} \quad d^*(x_n^*, x^*) < \lim_m d(x_n, x_m) + \frac{1}{n}.$$

Poichè  $\{x_n\}$  è fondamentale esiste  $\bar{n}_0 \in \mathbb{N}^+$  tale che:

$$(6.31) \quad \forall n, m > \bar{n}_0, \quad d(x_n, x_m) < \frac{\varepsilon}{2}, \quad d(x_m, x_n) < \frac{\varepsilon}{2},$$

da cui:

$$(6.32) \quad \forall n > \bar{n}_0, \quad \lim_m d(x_n, x_m) \leq \frac{\varepsilon}{2}, \quad \lim_m d(x_m, x_n) \leq \frac{\varepsilon}{2}.$$

Se allora  $n_0 \in \mathbb{N}^+$  è tale che  $n_0 > \bar{n}_0$  e  $n_0 > \frac{2}{\varepsilon}$ , si ha:

$$(6.33) \quad \forall n > n_0, \quad d^*(x_n^*, x^*) < \varepsilon, \quad d^*(x^*, x_n^*) < \varepsilon.$$

Da (6.33) segue che  $\{x_n^*\}$  converge ad  $x^*$ , onde l'asserto.

Dalle prop. XII<sub>1</sub>, XII<sub>2</sub>, XII<sub>3</sub>, XII<sub>4</sub>, XII<sub>5</sub> segue la prop. XII.

## 7. - QUASIVALUTAZIONI.

Sia  $K$  un gruppo. Diremo *quasivalutazione* su  $K$  ogni applicazione  $v: K \rightarrow \mathbb{R}$  a valori reali definita in  $K$ , soddisfacente alle seguenti proprietà:

$$\text{IV) } \forall a \in K, \quad v(a) = 0 \iff a = 0,$$

$$\text{IIv) } \forall a, b \in K, \quad v(a + b) \leq v(a) + v(b).$$

L'applicazione  $d: K \times K \rightarrow \mathbb{R}$  che ad ogni coppia  $(x, y) \in K \times K$  associa  $v(x - y) \in \mathbb{R}$  è una  $W$ -quasimetrica per  $K$ .

Infatti:

$$(7.1) \quad \forall x, y \in K, \quad d(x, y) = v(x - y) = 0 \iff x - y = 0 \iff x = y.$$

Inoltre:

$$(7.2) \quad \forall x, y, z \in K, \quad d(x, y) + d(y, z) = v(x - y) + v(y - z) \cong \\ \cong v(x - y + y - z) = v(x - z) = d(x, z).$$

L'applicazione identica di  $R$  in  $\mathbb{R}$  sè soddisfa manifestamente alle  $I_V$  e  $II_V$  e quindi è una quasivalutazione su  $(R, +)$ . La quasimetrica per  $R$  a cui essa dà luogo è quella dell'esempio 2 del n. 2. Risulta, infatti, per ogni coppia  $x, y$  di elementi di  $R$ ,  $d(x, y) = x - y$ .

Sia  $V$  uno spazio vettoriale sui reali. Diremo *quasinorma* per  $V$  ogni applicazione  $\| \cdot \|: V \rightarrow \mathbb{R}$  a valori reali definita in  $V$  soddisfacente alle seguenti proprietà:

$$I_q) \quad \forall a \in V, \quad \|a\| = 0 \iff a = 0,$$

$$II_q) \quad \forall a \in V, k \in \mathbb{R}, \quad \|ka\| = |k| \|a\|,$$

$$III_q) \quad \forall a, b \in V, \quad \|a + b\| \leq \|a\| + \|b\|.$$

L'applicazione  $d: V \times V \rightarrow \mathbb{R}$  che ad ogni coppia  $(x, y) \in V \times V$  associa  $\|x - y\| \in \mathbb{R}$  è una  $W$ -quasimetrica per  $V$ .

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] ALBERT G. E., *A note on quasi-metric spaces*. Bulletin of the American Mathematical Society, 47 (1941), p. 479.
- [2] BALANZAT M., *On the metrization of quasi-metric spaces*. Gaz. Mat., Lisboa, 12, no. 50, 91-94 (1951).
- [3] KELLEY J. L., *General topology*, D. Van Nostrand Company INC., Princeton, New Jersey (1968).
- [4] RIBEIRO H., *Sur les espaces à métrique faible*. Portugaliae Mathematica, vol. 4, Fasc. I, Marco, 1943, 21-40; 65-68.
- [5] TALLINI G., *Strutture geometriche*. Vol. I, Liguori Editore, Napoli, (1970).
- [6] WILSON W. A., *On quasi-metric spaces*. American Journal of Mathematics, vol. 53, (1931), p. 675.

# Sulle iterate di un'applicazione monotona e limitata di un insieme ordinato in sè \*)

*Nota del dott. Domenico Castaldo  
presentata dal socio ordinario Federico Cafiero*

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Si dimostra che, in opportuna ipotesi per l'insieme ordinato  $(S, \leq)$  e per l'applicazione monotona e limitata  $\tau$  di  $S$  in sè, la  $\tau$  è dotata di un elemento unito  $\lambda$  tale che:

$$\lim_n \tau^n(\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S$$

se e soltanto se la  $\tau^2$  è dotata di un solo elemento unito.

SUMMARY. — We shall show that, under suitable hypothesis for the ordered set  $(S, \leq)$  and for the self-map  $\tau$  of  $S$  that is bounded and monotone on  $S$ , there is for  $\tau$  a fixed point  $\lambda$  such that:

$$\lim_n \tau^n(\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S$$

if and only if  $\tau^2$  has an unique fixed point.

Siano:  $(S, \leq)$  un insieme ordinato tale che ogni successione limitata di suoi elementi sia dotata di estremo inferiore e di estremo superiore;  $\tau$  una applicazione monotona e limitata di  $S$  in sè tale che si abbia:

$$\lim_n \tau(u_n) = \tau(\lim_n u_n)$$

per ogni successione  $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$  monotona e limitata di elementi di  $S$ .

Nel caso di  $\tau$  crescente, L. SGAMBATI ([2], proposiz. (1.3)) ha dimostrato che, se  $\tau$  è dotata di un solo punto unito  $\lambda$ , risulta:

$$(1) \quad \lim_n \tau^n(\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S \quad ^1).$$

<sup>o</sup>) Lavoro eseguito con contributo del C. N. R..

<sup>1</sup>) Come facilmente si verifica, il citato risultato di L. Sgambati implica la proposizione (1.2) di [1].

Lo scopo principale della presente nota è di dedurre dal risultato di L. Sgambati che, nel caso di  $\tau$  decrescente, la  $\tau$  è dotata di un elemento unito  $\lambda$  tale da aversi la (1) se e soltanto se la  $\tau^2$  è dotata di un solo elemento unito (cfr. proposiz. (3.3)), cioè (cfr. proposiz. (4.2)) se e soltanto se il sistema:

$$\begin{cases} y_1 = \tau(y_2) \\ y_2 = \tau(y_1) \end{cases}$$

ammette una ed una sola soluzione <sup>2)</sup>.

1. - È utile per il seguito richiamare alcune nozioni anche se ben note.

Sia  $(S, \leq)$  un insieme ordinato soddisfacente alla seguente condizione:

(a) ogni successione limitata di elementi di  $S$  è dotata di estremo inferiore e di estremo superiore.

Per ogni successione limitata  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  <sup>3)</sup> di elementi di  $S$ , chiameremo *minimo limite* e *massimo limite* della successione stessa rispettivamente gli elementi di  $S$ :

$$\sup_{n \in \mathbb{N}} \inf_{h \geq n} x_h, \quad \inf_{n \in \mathbb{N}} \sup_{h \geq n} x_h.$$

Denoteremo tali elementi rispettivamente con i simboli:

$$\lim'_n x_n, \quad \lim''_n x_n;$$

si ha evidentemente:

$$\lim'_n x_n \leq \lim''_n x_n.$$

Diremo che la successione limitata  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  è *convergente* verso l'elemento  $l$  di  $S$  se:

$$\lim'_n x_n = \lim''_n x_n = l;$$

---

<sup>2)</sup> Da tale risultato consegue ovviamente la proposizione (2.2) di [1].

<sup>3)</sup> Denotiamo con  $\mathbb{N}$  l'insieme degli interi maggiori di 0.

per indicare tale convergenza diremo che  $l$  è il limite della successione  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  ed useremo la solita scrittura:

$$\lim_n x_n = l.$$

Da tali definizioni consegue banalmente che:

(1.1) - *Ogni successione monotona e limitata  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  è convergente e risulta:*

$$\lim_n x_n = \sup_{n \in \mathbb{N}} x_n \quad \text{se la successione è crescente}$$

$$\lim_n x_n = \inf_{n \in \mathbb{N}} x_n \quad \text{se la successione è decrescente.}$$

(1.2) - *Se  $(a_n)_{n \in \mathbb{N}}$  e  $(b_n)_{n \in \mathbb{N}}$  sono due successioni limitate di elementi di  $S$  tali che si abbia:*

$$a_n \leq b_n \quad \forall n \in \mathbb{N},$$

risulta:

$$\lim'_n a_n \leq \lim'_n b_n, \quad \lim''_n a_n \leq \lim''_n b_n.$$

(1.3) - *Se  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  è una successione convergente di elementi di  $S$ , ogni successione da essa estratta converge verso lo stesso limite.*

$$(1.4) \quad (\lim_n x_{n+1} = l) \implies (\lim_n x_n = l)$$

*per ogni successione limitata  $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$ .*

2. - Se  $\tau$  è un'applicazione di un insieme  $S$  in sè, ogni elemento di  $S$  unito per  $\tau$  è evidentemente unito per  $\tau^2$  <sup>4)</sup>, ma un elemento di  $S$  unito per  $\tau^2$  non è necessariamente unito per  $\tau$ . All'uopo basta considerare il seguente esempio: sia  $S$  un insieme costituito da due soli elementi  $a$  e  $b$  e  $\tau$  sia tale che:

$$\tau(a) = b, \quad \tau(b) = a;$$

<sup>4)</sup> Ragionando per ricorrenza, è facile dimostrare che ogni elemento di  $S$  unito per  $\tau$  è unito per  $\tau^n \forall n \in \mathbb{N}$ . (Per ogni  $n \in \mathbb{N}$ , denotiamo con  $\tau^n$  l' $n$ -esima iterata di  $\tau$ ).

è chiaro che gli elementi  $a$  e  $b$  sono entrambi uniti per  $\tau^2$  e  $\tau$  invece è priva di elementi uniti. Sussiste, però, la proposizione:

(2.1) - Se  $\tau$  è un'applicazione di un insieme  $S$  in sè tale che  $\tau^2$  ammette uno ed un solo elemento unito  $a$ , questo è anche l'unico elemento unito di  $\tau$ .

D I M. - Si ha invero:

$$(\tau^2(a) = a) \implies (\tau^2(\tau(a)) = \tau(a)) \implies (\tau(a) = a).$$

Poichè ogni elemento unito di  $\tau$  è unito per  $\tau^2$ ,  $a$  è l'unico elemento unito di  $\tau$  <sup>5)</sup>.

Ci si domanda ora: l'esistenza e unicità di un elemento unito per  $\tau$  implica l'esistenza e unicità di un elemento unito per  $\tau^2$ ? A questa domanda si deve rispondere negativamente. Invero, se per esempio  $S$  è un insieme costituito da tre soli elementi  $a, b, c$  e  $\tau$  è tale che:

$$\tau(a) = a, \quad \tau(b) = c, \quad \tau(c) = b,$$

$a$  è l'unico elemento unito per  $\tau$ , mentre gli elementi  $a, b$  e  $c$  sono tutti uniti per  $\tau^2$ . Tuttavia si può dimostrare che:

(2.2) - Siano:  $S$  un insieme ordinato soddisfacente alla condizione (a) del n. 1,  $\tau$  un'applicazione di  $S$  in  $S$ .

Se  $\tau$  ammette un elemento unito attraente  $S$  <sup>6)</sup>,  $\tau^2$  ammette uno ed un solo elemento unito.

D I M. - Se  $\alpha$  è l'elemento unito per  $\tau$  attraente  $S$ , esso è anche elemento unito per  $\tau^2$ ; d'altro canto, poichè:

$$\lim_n \tau^n(x) = \alpha \quad \forall x \in S,$$

<sup>5)</sup> Con procedimento analogo sarebbe facile dimostrare che, per ogni  $n$  intero maggiore di 1, l'esistenza e unicità di un elemento unito per  $\tau^n$  implica l'esistenza e unicità di un elemento unito per  $\tau$ .

<sup>6)</sup> Supposto che un insieme ordinato  $S$  soddisfi alla condizione (a) del n. 1, diremo che un punto unito  $p$  di una trasformazione  $\sigma$  di  $S$  in sè attrae  $S$ , se risulta:

$$\lim_n \sigma^n(x) = p \quad \forall x \in S;$$

è evidente che: se  $\sigma$  è dotata di un elemento unito  $p$  attraente  $S$ ,  $p$  è l'unico elemento unito di  $\sigma$ .

a norma della (1.3) risulta:

$$(1) \quad \lim_n \tau^{2n}(x) = \alpha \quad \forall x \in S.$$

Conseguentemente,  $\alpha$  è elemento unito di  $\tau^2$  attraente  $S$  e pertanto è l'unico elemento unito di  $\tau^2$ .

La proposizione precedente non è invertibile. Sia invero  $S = \{a_1, a_2, a_3, a_4\}$  e supponiamo che sia ordinato per mezzo di una relazione d'ordine per la quale risulti:

$$a_1 < a_2 < a_3 < a_4;$$

sia poi  $\tau$  l'applicazione di  $S$  in sè tale che si abbia:

$$\tau(a_1) = a_1, \quad \tau(a_2) = a_3, \quad \tau(a_3) = a_4, \quad \tau(a_4) = a_2.$$

Evidentemente, l'insieme ordinato  $(S, \leq)$  soddisfa alla condizione (a) del n. 1, e  $\tau^2$  ha un solo elemento unito, però  $\tau$  non è dotata di un elemento unito attraente  $S$ : infatti la successione  $(\tau^n(a_2))_{n \in \mathbb{N}}$  è tale che:

$$\lim'_n \tau^n(a_2) = a_2 \quad \text{e} \quad \lim''_n \tau^n(a_2) = a_4$$

e pertanto non è convergente.

3. - Ci proponiamo in questo numero di dimostrare che, in opportune ipotesi per l'insieme  $(S, \leq)$  e per l'applicazione  $\tau$  di  $S$  in  $S$ , l'esistenza e l'unicità di un elemento unito per  $\tau^2$  implica l'esistenza di un elemento unito per  $\tau$  attraente  $S$ .

All'uopo cominciamo con l'osservare che, come ha dimostrato L. SGAMBATI <sup>7)</sup>, sussiste la proposizione seguente:

(3.1) - *Siano:  $(S, \leq)$  un insieme ordinato soddisfacente alla condizione (a) del n. 1,  $\sigma$  un'applicazione di  $S$  in sè crescente, limitata e tale, inoltre, che per ogni successione  $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  monotona e limitata si abbia:*

$$\lim_n \sigma(u_n) = \sigma(\lim_n u_n).$$

*Se  $\sigma$  ha un solo elemento unito, questo attrae  $S$ .*

<sup>7)</sup> Cfr. [2], proposiz. (1, 3).

Dalla (3.1) discende:

(3.2) - Sia  $(S, \leq)$  un insieme ordinato soddisfacente alla condizione (a) del n. 1 e sia  $\tau$  un'applicazione di  $S$  in  $S$ .

Se  $\tau^2$  è crescente, limitata e dotata di uno e un solo elemento unito, e risulta inoltre:

$$\lim_n \tau^2 (u_n) = \tau^2 \left( \lim_n u_n \right)$$

per ogni successione  $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  monotona e limitata, detto  $\lambda$  l'elemento unito di  $\tau^2$  si ha:

$$\lim_n \tau^{2n} (\lambda_0) = \lim_n \tau^{2n+1} (\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S.$$

D I M. - Poichè, a norma della (3.1),  $\lambda$  è punto unito di  $\tau^2$  attraente  $S$ , risulta:

$$\lim_n \tau^{2n} (\lambda_0) = \lim_n \tau^{2n} (\tau (\lambda_0)) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S,$$

e l'asserto è dimostrato.

È opportuno osservare, prima di procedere, che le ipotesi della (3.2) non sono sufficienti a garantirci che l'unico elemento unito di  $\tau^2$  (il quale è anche, in virtù della (2.1), l'unico elemento unito di  $\tau$ ) sia elemento unito di  $\tau$  attraente  $S$ .

Per dimostrare la validità di quanto è stato detto, consideriamo il seguente esempio:

Siano  $a, b, c$  oggetti a due a due distinti,  $S$  l'insieme  $\{a, b, c\}$  ordinato mediante la relazione d'uguaglianza in  $S$  e  $\tau$  un'applicazione di  $S$  in  $S$  tale che:

$$\tau (a) = b, \quad \tau (b) = c, \quad \tau (c) = c$$

Ora, l'insieme  $S$  e l'applicazione  $\tau$  soddisfano, come si verifica facilmente, alle ipotesi della (3.2); tuttavia, l'unico elemento unito  $c$  di  $\tau$  non attrae  $S$  in quanto la successione  $(\tau^n (a))_{n \in \mathbb{N}}$  non è limitata e, quindi, non ha senso la scrittura:

$$\lim_n \tau^n (a).$$

Siamo ora in grado di dimostrare la proposizione seguente.

(3.3) - Siano:  $(S, \leq)$  un insieme ordinato soddisfacente alla condizione (a) del n. 1,  $\tau$  un'applicazione di  $S$  in  $S$  sè monotona, limitata e tale che, per ogni successione  $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  monotona e limitata, si abbia:

$$(1) \quad \lim_n \tau(u_n) = \tau(\lim_n u_n).$$

Se  $\tau^2$  ha uno ed un solo elemento unito,  $\tau$  ha un elemento unito attraente  $S$ .

DIM. - Se l'applicazione  $\tau$  è crescente, l'asserto è immediata conseguenza delle proposizioni (2.1) e (3.1).

Per quanto riguarda il caso di  $\tau$  decrescente, consideriamo una successione  $(\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  per la quale si abbia:

$$\alpha_n = \begin{cases} \tau^n(y) & \text{se } n \text{ è dispari} \\ \tau^n(x) & \text{se } n \text{ è pari} \end{cases},$$

essendo  $x$  e  $y$  rispettivamente un minorante ed un maggiorante di  $\tau(S)$ .

Qualunque sia l'elemento  $\lambda_0$  di  $S$ , per ogni  $n \in \mathbb{N}$  risulta:

$$(2) \quad \alpha_n \leq \alpha_{n+1} \leq \tau^{n+2}(\lambda_0) \leq \tau(\alpha_n) \quad ^8),$$

e conseguentemente la successione  $(\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}}$  è crescente; poichè d'altra parte tale successione è limitata, essa è convergente.

Detto  $\lambda$  l'elemento unito di  $\tau^2$ , per la (2.1)  $\lambda$  è l'unico elemento unito di  $\tau$ , e per la (3.2) risulta:

$$\lim_n \alpha_{2n} = \lambda;$$

<sup>8)</sup> La (2) è certamente vera per  $n = 1$  ed  $n = 2$ . Invero,  $\alpha_1$  è un minorante di  $\tau^2(S)$ ,  $\alpha_2$  è un minorante di  $\tau^3(S)$ , ed inoltre, a norma della decrescenza di  $\tau$ , si ha:

$$\begin{aligned} (x \leq \tau(\lambda_0) \leq y) &\implies (\tau^2(x) \leq \tau^3(\lambda_0) \leq \tau^2(y)) \implies \\ &\implies (\tau^3(y) \leq \tau^4(\lambda_0) \leq \tau^3(x)). \end{aligned}$$

Per dimostrare allora la validità della (2) per ogni  $n$  di  $\mathbb{N}$ , a norma del principio d'induzione, basta far vedere che, se è vera per  $n = k$ , essa è vera anche per  $n = k + 2$ . Orbene, poichè  $\tau^2$  è crescente e per ogni  $n$  di  $\mathbb{N}$  risulta  $\tau^2(\alpha_n) = \alpha_{n+2}$ , si ha che:

$$(\alpha_k \leq \alpha_{k+1} \leq \tau^{k+2}(\lambda_0) \leq \tau(\alpha_k)) \implies (\alpha_{k+2} \leq \alpha_{k+3} \leq \tau^{k+4}(\lambda_0) \leq \tau(\alpha_{k+2})).$$

poichè la successione  $(\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}}$  è convergente, si ha allora per la (1.3):

$$\lim_n \alpha_n = \lambda.$$

Conseguentemente, in virtù della (1), converge a  $\tau(\lambda)$ , cioè a  $\lambda$ , anche la successione  $(\tau(\alpha_n))_{n \in \mathbb{N}}$ . Ne segue a norma della (1.2) e della (2), che:

$$\lim_n \tau^{n+2}(\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S,$$

e quindi anche, per la (1.4), che:

$$\lim_n \tau^n(\lambda_0) = \lambda \quad \forall \lambda_0 \in S$$

4. - Argomento di questo numero saranno alcune considerazioni che ritengo opportuno fare, prima di concludere questa nota.

Sia  $S$  un insieme e sia  $\tau$  un'applicazione di  $S$  in sè.

Consideriamo il sistema:

$$(*) \quad \begin{cases} y_1 = \tau(y_2) \\ y_2 = \tau(y_1) \end{cases}$$

nell'incognita  $(y_1, y_2)$ .

Evidentemente:

(4.1) - *Le seguenti proposizioni sono equivalenti:*

(a<sub>1</sub>) *La coppia  $(u, v)$  è una soluzione del sistema (\*).*

(a<sub>2</sub>) *L'elemento  $u$  di  $S$  è unito per  $\tau^2$  e  $\tau(u) = v$ .*

Ne consegue banalmente che:

(4.2) - *Condizione necessaria e sufficiente affinché il sistema (\*) ammetta una ed una sola soluzione è che  $\tau^2$  ammetta uno ed un solo elemento unito.*

Da tale proposizione, e dalle (3.3), (2.2), (3.1) discende poi, ovviamente, che:

(4.3) - *Se  $(S, \leq)$  è un insieme ordinato soddisfacente alla condizione (a) del n. 1, e se  $\tau$  è un'applicazione di  $S$  in sè monotona, limitata e tale che,*

per ogni successione  $(u_n)_{n \in \mathbb{N}}$  di elementi di  $S$  monotona e limitata, si abbia:

$$\lim_n \tau^2(u_n) = \tau(\lim_n u_n),$$

le proposizioni seguenti sono equivalenti:

(b<sub>1</sub>) Il sistema (\*) ammette una ed una sola soluzione.

(b<sub>2</sub>)  $\tau^2$  ammette uno ed un solo elemento unito.

(b<sub>3</sub>)  $\tau$  ammette un elemento unito attraente  $S$ .

Se la  $\tau$  è crescente, ognuna delle proposizioni (b<sub>1</sub>), (b<sub>2</sub>), (b<sub>3</sub>) è equivalente alla proposizione:

(b<sub>4</sub>)  $\tau$  ammette uno ed un solo elemento unito.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] CASTALDO D., *Sulla convergenza delle approssimazioni successive relative al problema di Cauchy per un'equazione differenziale ordinaria del primo ordine*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. della Soc. Naz. Sc. Lett. ed Arti in Napoli, Serie 4, vol. XXXV 1968, pagg. 734-744.
- [2] SGAMBATI L., *Sull'approssimazione degli zeri delle funzioni reali di una variabile reale e su quella delle soluzioni di certe equazioni funzionali*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. della Soc. Naz. Sc. Lett. ed Arti in Napoli (in corso di stampa).

## Ancora su una formula di Green

Nota di Nicola Fedele \*)

presentata dal socio ordinario Federico Cafiero

(Adunanza del 3 aprile 1971)

RIASSUNTO. — Viene data di un teorema di M. VOLPATO sulla validità della formula (1) un'altra dimostrazione basata sulla validità della formula di GREEN nel piano.

SUMMARY. — We give an other proof of a VOLPATO's theorem concerning validity of formula (1) using GREEN's formula in the plane.

La validità della seguente formula

$$(1) \quad \int_{\beta(c)}^{\beta(d)} f(t, y) dt = \int_c^d f(\beta(\eta), \eta) \beta'(\eta) d\eta + \int_c^d d\eta \int_{\beta(c)}^{\beta(\eta)} f_{\eta}(t, \eta) dt,$$

$f$  essendo una funzione numerica definita nell'intervallo  $I = [a, b] \times [c, d]$  di  $\mathbf{R}^2$  e  $\beta$  un'applicazione di  $[c, d]$  in  $[a, b]$ , è stata provata da M. VOLPATO <sup>1)</sup> nelle seguenti ipotesi:

- i) per quasi ogni  $x \in [a, b]$   $f(x, \cdot)$  sia assolutamente continua in  $[c, d]$  e per ogni  $y \in [c, d]$   $f(\cdot, y)$  sia misurabile in  $[a, b]$ ; esista una funzione  $q$  sommabile in  $[a, b]$  tale che  $|f(x, y)| \leq q(x)$  per ogni  $(x, y) \in I$ ;
- ii) l'applicazione  $y \in [c, d] \rightarrow f(\beta(y), y) \beta'(y)$ , misurabile in  $[c, d]$ , sia ivi sommabile;
- iii) la derivata parziale  $f_y$ , che esiste quasi ovunque in  $I$  ed è ivi misurabile, sia ivi sommabile.

Nella presente nota viene data, di questo teorema, un'altra dimostrazione, basata su una proposizione di A. CHIFFI <sup>2)</sup> sulla validità della formula di Green nel piano <sup>3)</sup>.

\*) Lavoro eseguito con contributo del C.N.R.

<sup>1)</sup> Cfr. [4].

<sup>2)</sup> Cfr. [2], teor. 3.3, pag. 223.

<sup>3)</sup> Si coglie qui inoltre l'occasione per dire che il sopraddetto risultato di VOLPATO è più generale di un altro recentemente da me ottenuto (cfr. [3], teor. 2.6), nel quale provo la validità della (1) facendo sulla  $f$ , anziché l'ipotesi i), la seguente altra:

j) la funzione  $f$  sia dotata in ogni punto di  $I$  di numeri derivati parziali finiti, e aggiungendo a quest'ultima inalterate le ipotesi ii) e iii).

Denotiamo con  $\mu_e^{(1)}$  (risp.  $\mu_e^{(2)}$ ) l'applicazione che ad ogni parte limitata  $X$  di  $\mathbf{R}^2$  associa la misura esterna della prima (risp. seconda) proiezione di  $X$ .

Una funzione numerica  $f$  definita in un insieme compatto  $H$  di  $\mathbf{R}^2$  dicesi  $\mu_e^{(1)}$ -quasi continua (risp.  $\mu_e^{(2)}$ -quasi continua) in  $H$  quando per ogni  $\varepsilon > 0$  esiste un insieme  $B$  aperto su  $H$  tale che la restrizione di  $f$  a  $H - B$  sia continua e si abbia  $\mu_e^{(1)}(B) < \varepsilon$  (risp.  $\mu_e^{(2)}(B) < \varepsilon$ )<sup>4)</sup>.

Sussiste il seguente teorema stabilito da A. CHIFFI<sup>5)</sup>:

1. - Siano:  $C$  una curva continua, rettificabile, chiusa ed orientata<sup>6)</sup>,  $[C]$  l'insieme dei suoi punti,  $A$  l'unione delle componenti connesse e limitate di  $\mathbf{R}^2 - [C]$ <sup>7)</sup> e  $i_C$  l'indice topologico rispetto a  $C$ <sup>8)</sup>;  $f$  (risp.  $g$ ) una funzione definita nella chiusura  $\bar{A}$  di  $A$ , ivi limitata e  $\mu_e^{(1)}$ -quasi continua (risp.  $\mu_e^{(2)}$ -quasi continua).

Allora, nell'ipotesi che la funzione  $(g_x - f_y)i_C$  esista quasi ovunque finita in  $A$  e sia ivi sommabile, e nell'ipotesi che in ogni intervallo chiuso  $\Delta \subset A$  valga l'uguaglianza

$$\int_{F\Delta} f \, dx + g \, dy = \iint_{\Delta} (g_x - f_y) \, dx \, dy \quad ^9),$$

Se infatti sono verificate le ipotesi j) e iii), un noto teorema (cfr., per esempio, H. LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, 1903, pag. 183) assicura che per quasi ogni  $x \in [a, b]$   $f(x, \cdot)$  è assolutamente continua in  $[c, d]$ , e poichè di conseguenza per ogni coppia  $\bar{y}$  e  $y$  di punti di  $[c, d]$  si ha, per quasi ogni  $x \in [a, b]$ ,

$$|f(x, y) - f(x, \bar{y})| \leq g(x) = |f(x, \bar{y})| + \int_{\bar{c}}^a |f_{\eta}(x, \eta)| \, d\eta,$$

è verificata anche l'ipotesi i).

<sup>4)</sup> È nota la seguente proposizione, dovuta a G. SCORZA DRAGONI (*Un teorema sulle funzioni continue rispetto ad una e misurabili rispetto ad un'altra variabile*, Rend. Sem. Mat. Padova, vol. XVII, 1948, 102-106): *Condizione necessaria e sufficiente affinché una funzione  $f$  definita nell'intervallo chiuso  $[a, b] \times [c, d]$  di  $\mathbf{R}^2$  sia ivi  $\mu_e^{(1)}$ -quasi continua (risp.  $\mu_e^{(2)}$ -quasi continua) è che  $f(\cdot, y)$  sia per ogni  $y \in [c, d]$  misurabile in  $[a, b]$  e  $f(x, \cdot)$  sia per quasi ogni  $x \in [a, b]$  continua in  $[c, d]$  (risp.  $f(x, \cdot)$  sia per ogni  $x \in [a, b]$  misurabile in  $[c, d]$  e  $f(\cdot, y)$  sia per quasi ogni  $y \in [c, d]$  continua in  $[a, b]$ ).*

<sup>5)</sup> Cfr. nota <sup>2)</sup>.

<sup>6)</sup> Intendiamo riferirci qui a curve di  $\mathbf{R}^2$  nel senso di FRECHÉT. In proposito cfr. L. CESARI, *Surface area*, Annals of Math. Studies, n. 35, Princeton.

<sup>7)</sup>  $\mathbf{R}^2 - [C]$  è infatti aperto e pertanto è l'unione di un numero finito o di un'infinità numerabile di insiemi aperti disgiunti (componenti connesse di  $\mathbf{R}^2 - [C]$ , ognuno dei quali è connesso e uno è non limitato).

<sup>8)</sup> Per la definizione di indice topologico rispetto ad una curva continua ed orientata cfr., ad esempio, L. CESARI, loc. cit. in <sup>8)</sup>, pag. 83.

<sup>9)</sup> Con  $F\Delta$  si è denotata la frontiera di  $\Delta$  orientata positivamente.

sussiste la seguente formula di Green:

$$(2) \quad \int_C f dx + g dy = \iint_A (g_x - f_y) dx dy \quad ^{10)} .$$

Orbene, fruendo del teor. 1 e tenendo conto della nota <sup>4)</sup>, si prova facilmente il già citato teorema di VOLPATO:

2. - Sia  $f$  una funzione numerica definita nell'intervallo  $I = [a, b] \times [c, d]$  di  $\mathbb{R}^2$ , soddisfacente alle ipotesi i), ii) e iii). Allora per ogni  $y \in ]c, d[$  sussiste la formula (1).

D I M. Come si vede facilmente, basta dimostrare il teorema nell'ulteriore ipotesi che la  $f$  sia limitata <sup>11)</sup>.

Per ogni  $y \in ]c, d[$  siano:  $\Gamma_y$  il grafico della restrizione di  $\beta$  all'intervallo

<sup>10)</sup> Allo scopo di richiamare la definizione dell'integrale curvilineo che figura nella (2), ricordiamo la seguente nota osservazione: Siano  $f$  e  $g$  e  $C$  rispettivamente due funzioni e una curva soddisfacenti alle ipotesi del teor. 1. Allora, denotata con  $l$  la lunghezza di  $C$ , se  $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2)$  è una rappresentazione di  $C$  in funzione dell'arco, la funzione  $s \in [0, l] \rightarrow f(\varphi(s)) \varphi_1'(s) + g(\varphi(s)) \varphi_2'(s)$  è misurabile (e sommabile) in  $[0, l]$ , e se  $\chi$  è una qualunque rappresentazione di  $C$  di base l'intervallo  $[a, b]$ , le cui componenti  $\chi_1$  e  $\chi_2$  siano assolutamente continue in  $[a, b]$ , la funzione  $t \in [a, b] \rightarrow f(\chi(t)) \chi_1'(t) + g(\chi(t)) \chi_2'(t)$  è sommabile in  $[a, b]$  e sussiste l'uguaglianza

$$\int_0^l [f(\varphi(s)) \varphi_1'(s) + g(\varphi(s)) \varphi_2'(s)] ds = \int_a^b [f(\chi(t)) \chi_1'(t) + g(\chi(t)) \chi_2'(t)] dt.$$

Orbene, il primo membro della precedente uguaglianza chiamasi integrale curvilineo di  $f dx + g dy$  esteso a  $C$  e si denota col simbolo

$$\int_C f dx + g dy.$$

<sup>(11)</sup> Quando questo sia stato fatto, infatti, denotiamo per ogni  $n \in \mathbb{N}$  con  $f^{[n]}$  la funzione  $f$  troncata inferiormente a  $-n$  e superiormente a  $n$ , ossia la seguente funzione:

$$f^{[n]} : (x, y) \in I \longrightarrow \begin{cases} f(x, y) & \text{se } |f(x, y)| \leq n \\ n & \text{se } f(x, y) > n \\ -n & \text{se } f(x, y) < -n. \end{cases}$$

Si vede facilmente che  $f^{[n]}$  soddisfa alle ipotesi i), ii) e iii); vale quindi per ogni  $n \in \mathbb{N}$  la formula

$$\int_{\beta(c)}^{\beta(y)} f^{[n]}(t, y) dt = \int_c^y f^{[n]}(\beta(\eta), \eta) \beta'(\eta) d\eta + \int_c^y d\eta \int_{\beta(c)}^{\beta(\eta)} f_{\eta}(t, \eta) dt,$$

dalla quale, passando al limite per  $n$  tendente a  $+\infty$ , si attiene la (1).

$[c, y]$ , orientato dal punto  $(\beta(c), c)$  al punto  $(\beta(y), y)$ ;  $I_y$  e  $J_y$  i segmenti orientati di primo ed ultimo estremo i punti  $(\beta(y), y)$ ,  $(\beta(y), c)$  e  $(\beta(c), c)$  rispettivamente;  $C_y$  la curva chiusa, continua, rettificabile, di lunghezza  $l_y$ , costituita dai tre archi  $\Gamma_y$ ,  $I_y$  e  $J_y$ ;  $A_y$  l'unione delle componenti connesse e limitate di  $\mathbf{R}^2 - [C_y]$ ,  $i_{C_y}$  l'indice topologico rispetto a  $C_y$ .

Poichè per ogni intervallo chiuso  $\Delta \subseteq A_y$  vale la formula di Green:

$$\int_{\bar{\Gamma}\Delta} f \, dx = - \iint_{\Delta} f_y \, dx \, dy \quad (12),$$

dal teor. 1, tenuto conto di quanto contenuto nelle note <sup>4)</sup> e <sup>10)</sup>, consegue:

$$(13) \quad \int_{\bar{C}_y} f \, dx = \int_c^y f(\beta(\eta), \eta) \beta'(\eta) \, d\eta + \int_{\beta(y)}^{\beta(c)} f(t, y) \, dt = - \iint_{A_y} f_\eta \, i_{C_\eta} \, dt \, d\eta.$$

D'altro canto è facile provare che <sup>12)</sup>:

$$(4) \quad \iint_{A_y} f_\eta \, i_{C_\eta} \, dt \, d\eta = \int_c^y d\eta \int_{\beta(c)}^{\beta(\eta)} f_\eta(t, \eta) \, dt$$

e dalle (3) e (4) consegue l'asserto.

<sup>12)</sup> Infatti, se  $\Delta = [a', b'] \times [c', d']$ , si ha:

$$\begin{aligned} \iint_{\Delta} f_y(x, y) \, dx \, dy &= \int_{a'}^{b'} dx \int_{c'}^{d'} f_y(x, y) \, dy = \int_{a'}^{b'} [f(x, d') - f(x, c')] \, dx = \\ &= - \left( \int_{a'}^{b'} f(x, c') \, dx + \int_{b'}^{a'} f(x, d') \, dx \right) = - \int_{\bar{\Gamma}\Delta} f \, dx. \end{aligned}$$

<sup>13)</sup> Denotato con  $A_y^{(1)}$  (risp.  $A_y^{(2)}$ ) l'insieme dei punti di  $A_y$  la cui ascissa è minore (risp. maggiore) di  $\beta(c)$ , è ovvio che  $i_{C_y}$  assume il valore  $-1$  (risp.  $1$ ) in ogni punto di  $A_y^{(1)}$  (risp.  $A_y^{(2)}$ ). Allora, se  $\bar{\beta}$  (risp.  $\underline{\beta}$ ) è la funzione ottenuta troncando  $\beta$  superiormente (risp. inferiormente) a  $\beta(c)$ , sussistono le seguenti uguaglianze:

$$\begin{aligned} \iint_{A_y^{(1)}} f_\eta \, i_{C_\eta} \, dt \, d\eta &= \int_c^y d\eta \int_{\beta(c)}^{\bar{\beta}(\eta)} f_\eta(t, \eta) \, dt \\ \iint_{A_y^{(2)}} f_\eta \, i_{C_\eta} \, dt \, d\eta &= - \int_c^y d\eta \int_{\underline{\beta}(\eta)}^{\beta(c)} f_\eta(t, \eta) \, dt, \end{aligned}$$

e da qui, osservato che  $\bar{\beta}(\eta) = \beta(\eta)$ ,  $\underline{\beta}(\eta) = \beta(c)$  (risp.  $\bar{\beta}(\eta) = \beta(\eta)$ ,  $\underline{\beta}(\eta) = \beta(c)$ ) non appena  $\beta(\eta) \leq \beta(c)$  (risp.  $\beta(\eta) \geq \beta(c)$ ), si deduce la (4).

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAFIERO F., *Un'estensione della formola di Green e sue conseguenze*. Ricerche di Mat., II, 1953, Napoli, pagg. 91-103.
- [2] CHIFFI A., *La formola di Green per curve rettificabili*. Annali Scuola Normale Sup., Pisa, vol. XIX, pagg. 207-232.
- [3] FEDELE N., *Su una formola di Green*. Ricerche di Mat., XVII, 1968, pagg. 296-305.
- [4] VOLPATO M., *Sulla formola di Green nell'ambito delle funzioni continue rispetto ad una e misurabili rispetto all'altra variabile*. Rend. Accad. Naz. Lincei, serie VIII, vol. XX, 1936, pagg. 80-87, 161-168.

## On a theorem of N. Rouche

*Nota dei dott. Lucia Gambardella e Catello Tenneriello  
presentata dal socio corrispondente Luigi Salvadori*

(Adunanza del 15 maggio 1971)

SUMMARY. — By the use of a one-parameter family of Liapunov functions it is presented a generalization of a theorem of N. Rouche on the asymptotic stability of solutions of ordinary differential equations.

RIASSUNTO. — Con l'uso di una famiglia ad un parametro di funzioni di Liapunov si generalizza un teorema di N. Rouche sulla stabilità asintotica delle soluzioni di equazioni differenziali ordinarie.

1. - We are concerned here with the asymptotic stability of the zero-solution of the differential equation  $\dot{x} = f(x, t)$ , where  $x \in \mathbb{R}^n$  and  $f(0, t) \equiv 0$ . The theorem of LIAPUNOV [5] has been modified in several ways by replacing the hypothesis of sign-definiteness of the derivative  $\dot{V}$  of the auxiliary function  $V$  (associated by Liapunov to asymptotic stability) with weaker conditions on sign-uniformity of  $\dot{V}$ . This is obtained with some conditions on the set where  $\dot{V} = 0$ . We mention that modifications of this type were introduced, for autonomous systems, by BARBASHIN and KRASOVSKII [1], by LA SALLE [4] and by TUZOV [11], and, for periodic systems, by KRASOVSKII [3]. Considering not necessarily autonomous or periodic systems, and assuming  $f$  to be bounded, MATROSOV [6] gave several modifications. He established conditions on the set where  $\dot{V} = 0$ , through the existence of another Liapunov function  $W$ . Supposing likewise that  $f$  is bounded, N. ROUCHE [8] stated a theorem on uniformly asymptotic stability using two auxiliary functions  $V$  and  $W$ , the second of which is a vector function. L. SALVADORI, in [9], by the use of a one-parameter family of Liapunov functions, gave new proofs of some theorems of Matrosov and of the theorem of Rouche. Further, in [10] he succeeded in removing the requirement that  $f$  be bounded.

In the case when  $f$  is bounded, the condition (occurring in the theorem

of Liapunov) on  $V$  to have an infinitely small upper limit was also dropped, and that in several ways, by MATROSOV (cf. [6], th. 1.5, and [7], th. 2.1) and by L. GAMBARDILLA and L. SALVADORI in [2].

In the present paper we are going to show that also in the above mentioned theorem of Rouche it is possible to remove the hypothesis that  $V$  has an infinitely small upper limit. More precisely, if the other hypotheses of the theorem of Rouche still hold, we prove the asymptotic stability of the equilibrium (which here is not necessarily uniform). Among other, we remark that it is possible to weaken the requirement of sign-definiteness of  $V$  replacing it by the hypothesis that  $V$  be only semidefinite.

In our proof we apply a suitable one-parameter family of Liapunov functions, as was done in [9]. Further we profit by some arguments carried through in [2].

2. - Consider the differential equation \*)

$$(2.1) \quad \frac{dx}{dt} = f(x, t),$$

where  $x \equiv (x_1, x_2, \dots, x_n)$  is a real  $n$ -vector with the norm  $\|x\| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}$ . Suppose  $f$  defined on the set  $S_\rho \times I$ , where  $S_\rho$  is the open ball  $\{x: \|x\| < \rho, \rho > 0\}$  and  $I = [0, +\infty[$ . We assume  $f$  continuous, bounded and such that for each  $(x_0, t_0) \in S_\rho \times I$  there exists one and only one solution  $x(x_0, t_0, t)$  satisfying  $x(x_0, t_0, t_0) = x_0$  and moreover that this solution be defined for all  $t \geq t_0$ . Finally we suppose  $f(0, t) \equiv 0$ , so that  $x \equiv 0$  is a solution of equation (2.1).

2.1 LEMMA: Assume that  $f$  is bounded. Let  $\theta$  be a positive number and  $x_1, x_2$  be two points of  $S_\rho$  with  $d(x_1, x_2) \geq \theta$ . Let  $x(t)$  be a solution of equation (2.1) with  $x(t_1) = x_1, x(t_2) = x_2, t_2 > t_1$ . Then, there exists a number  $\sigma_\theta > 0$  depending on  $\theta$  only, such that  $t_2 - t_1 > \sigma_\theta$ .

2.2 THEOREM: Assume that  $f$  is bounded. Suppose there exist a number  $a' \in ]0, \rho[$  and two functions  $V(x, t): S_{a'} \times I \rightarrow \mathbb{R}, W(x, t): S_{a'} \times I \rightarrow \mathbb{R}^k$  ( $k$  a positive integer), of class  $C^1$ , such that

$$(a) \quad V(x, t) \leq 0 \quad \forall (x, t) \in S_{a'} \times I, \quad V(0, t) \equiv 0;$$

(b) there exists a continuous function  $u(x): S_{a'} \rightarrow \mathbb{R}$  such that

$$\dot{V}(x, t) \geq u(x) \geq 0 \quad \forall (x, t) \in S_{a'} \times I;$$

---

\*) For the notation and the definitions used here see [9].

(c)  $\forall L > 0 \exists \chi > 0$  such that  $x \in S_{a'}$ ,  $d(x, E(u=0)) < \chi, t \in I \implies \|W(x, t)\| < L$ ;

(d)  $\dot{W}$  is definitely non-vanishing on the set  $E(u=0)$ .

Then, the solution  $x \equiv 0$  of equation (2.1) is asymptotically stable.

PROOF:

Suppose there exists an arbitrarily small  $a \in ]0, a'[$  such that for each  $\eta \in ]0, a/2[$  the compact set

$$F_\eta = \{x : x \in \bar{C}_{\eta, 2\eta}, u(x) = 0\}$$

is not empty (if such a number does not exist the proof is trivial). Further, by virtue of hypotheses (c) and (d) we can choose  $a$  such that corresponding to each  $\eta$  there exist (cf. [9], proof of theorem 2.7.1) a number  $\beta_\eta > 0$  and an open covering  $\{q_\eta^{(1)}, q_\eta^{(2)}, \dots, q_\eta^{(2k)}\}$  of  $F_\eta$  with the following properties:

$$(2.2) \quad x \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \cap q_\eta^{(j)}, \quad t \in I \implies \dot{W}_j(x, t) > \beta_\eta \quad (j = 1, 2, \dots, k),$$

$$(2.3) \quad x \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \cap q_\eta^{(k+j)}, \quad t \in I \implies \dot{W}_j(x, t) < -\beta_\eta \quad (j = 1, 2, \dots, k),$$

$$(2.4) \quad x \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \cap q_\eta, \quad t \in I \implies \|W(x, t)\| < L_\eta^*,$$

where  $q_\eta = \bigcup_{1 \leq r \leq 2k} q_\eta^{(r)} \subset S_{a'}$  and  $L_\eta^* = m\sigma_\eta \beta_\eta/2$  with  $m \in ]0, 1/2[$  and  $\sigma_\eta$  defined as in lemma 2.1.

Denoting by  $\partial q_\eta$  the boundary of  $q_\eta$  one has  $d(\partial q_\eta, F_\eta) = \xi_\eta > 0$ . Hence,  $q_\eta$  contains the compact set

$$G_\eta = \{x : d(x, F_\eta) \leq \varepsilon_\eta\}$$

for each  $\varepsilon_\eta \in ]0, \xi_\eta[$ . Then, by virtue of the lemma of partition of unity there exist  $2k$  functions  $\alpha_\eta^{(r)}(x) : S_{a'} \rightarrow \mathbb{R}$  ( $r = 1, 2, \dots, 2k$ ) non negative and of class  $C^1$ , such that

1) the support of  $\alpha_\eta^{(r)}$  is contained in  $q_\eta^{(r)}$ ,

$$2) \quad \sum_1^{2k} \alpha_\eta^{(r)} = 1 \quad \forall x \in G_\eta; \quad 0 \leq \sum_1^{2k} \alpha_\eta^{(r)} \leq 1 \quad \forall x \in q_\eta \setminus G_\eta.$$

Consider now the function  $h_\eta(x, t): S_{a'} \times I \rightarrow \mathbb{R}$  defined by

$$h_\eta(x, t) = \sum_1^k [\alpha_\eta^{(j)}(x) - \alpha_\eta^{(k+j)}(x)] W_j(x, t).$$

$h_\eta$  is of class  $C^1$  and by (2.4) and the properties of the functions  $\alpha_\eta^{(r)}$  we have

$$(2.5) \quad |h_\eta(x, t)| < L_\eta^* \quad \forall (x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I.$$

Further it is easy to prove (cf. [9]) that there exists a number  $\chi_\eta \in ]0, \varepsilon_\eta[$  for which

$$x \in \bar{C}_{\eta, 2\eta}, \quad d(x, F_\eta) < \chi_\eta, \quad t \in I \implies \dot{h}_\eta(x, t) > \beta_\eta / 2,$$

and that the restriction to  $\bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I$  of  $\dot{h}_\eta$  is bounded from below. We show now that it is possible to find a positive constant  $\mu_\eta$  so that, setting for every  $(x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I$

$$(2.6) \quad v_\eta(x, t) = V(x, t) + \mu_\eta h_\eta(x, t),$$

one has

$$(2.7) \quad \dot{v}_\eta(x, t) > \mu_\eta \beta_\eta / 2 \quad \forall (x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I.$$

In fact

$$(x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I, \quad d(x, F_\eta) < \chi_\eta \implies \dot{v}_\eta(x, t) > \mu_\eta \beta_\eta / 2;$$

further, the properties of the functions  $u$  and  $\dot{h}_\eta$  imply that there exist two positive numbers  $\lambda_\eta$  and  $A_\eta$  so that

$$(x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I, \quad d(x, F_\eta) \geq \chi_\eta \implies \dot{v}_\eta(x, t) > \lambda_\eta - \mu_\eta A_\eta.$$

Then, for every  $(x, t) \in \bar{C}_{\eta, 2\eta} \times I$  we have  $\dot{v}_\eta(x, t) > \mu_\eta \beta_\eta / 2$  if we assume  $0 < \mu_\eta < \lambda_\eta (A_\eta + \beta_\eta / 2)^{-1}$ .

Let  $x(x_0, t_0, t)$  be a solution of (2.1). It is possible by virtue of the continuity of the function  $V$  and of hypothesis (a) to find for fixed  $\eta$  and  $t_0 \in I$  a number  $\delta_{\eta, t_0} \in ]0, \eta[$  with the condition:  $\|x\| < \delta_{\eta, t_0} \implies V(x, t_0) > > -\gamma_\eta$  where  $\gamma_\eta = (1 - 2m) \mu_\eta \sigma_\eta \beta_\eta / 2 > 0$ . We are now ready to prove

the stability of the solution  $x \equiv 0$  of equation (2.1) by showing that

$$\|x_0\| < \delta_{\eta, t_0} \implies \|x(x_0, t_0, t)\| < 2\eta \quad \forall t \geq t_0.$$

In fact let  $\|x_0\| < \delta_{\eta, t_0}$  and assume that there exists a number  $\tau \in ]t_0, +\infty[$  such that  $\|x(x_0, t_0, \tau)\| = 2\eta$ . Then there exists a  $\tau' \in ]t_0, \tau[$  such that  $\|x(x_0, t_0, \tau')\| = \eta$  and  $x(x_0, t_0, t) \in C_{\eta, 2\eta} \forall t \in ]\tau, \tau'[/math]. Then, from (2.5), (2.7) and lemma 2.1 we have$

$$V(x(x_0, t_0, \tau), \tau) - V(x(x_0, t_0, \tau'), \tau') > \gamma_\eta.$$

Hence by hypothesis (b) we should have  $V(x(x_0, t_0, \tau), \tau) > 0$ , contradicting hypothesis (a).

For each  $t_0 \in I$  we then denote by  $\delta_{t_0}$ ,  $\delta_{t_0} \in ]0, a[$ , a number such that  $\|x_0\| < \delta_{t_0} \implies \|x(x_0, t_0, t)\| < a$  for all  $t \geq t_0$ .

Let  $x_0$  be such that  $\|x_0\| < \delta_{t_0}$ . It is easy to prove that for each  $\eta \in ]0, a[$  and  $t^* \in [t_0, +\infty[$  there exists a  $t \in [t^*, +\infty[$  for which  $\|x(x_0, t_0, t)\| \leq \eta$ . In fact, suppose that this were not true and, corresponding to each  $\eta \in ]0, a[$ , with the same procedure used to prove the stability of the solution  $x \equiv 0$ , define on  $\bar{C}_{\eta, a} \times I$  a function  $v_\eta^{(a)}(x, t)$  bounded from above and such that

$$\dot{v}_\eta^{(a)}(x, t) > l_\eta^{(a)} \quad \forall (x, t) \in \bar{C}_{\eta, a} \times I,$$

where  $l_\eta^{(a)}$  is a positive constant. Then

$$x(x_0, t_0, t) \in \bar{C}_{\eta, a} \quad \forall t \geq t^* \implies \lim_{t \rightarrow +\infty} v_\eta^{(a)}(x(x_0, t_0, t), t) = +\infty,$$

a contradiction.

Taking  $t_0 \in I$  and  $x_0$  such that  $\|x_0\| < \delta_{t_0}$ , we now prove that for each  $2\eta \in ]0, a[$  there exists  $T \in [t_0, +\infty[$  (depending on  $x_0, t_0, \eta$ ) such that  $\|x(x_0, t_0, t)\| < 2\eta \forall t \geq T$ .

If this were not true, then by virtue of the preceding statement the solution  $x(x_0, t_0, t)$  enters and leaves  $\bar{C}_{\eta, 2\eta}$  an infinite number of times, covering each time within  $\bar{C}_{\eta, 2\eta}$  the distance  $\eta$ . Then, by considering a function of type (2.6), written for the fixed value of  $\eta$ , one can prove

that for each passage the function  $V(x(x_0, t_0, t), t)$  increases by a positive number larger than  $\gamma_\eta$ . This together with hypothesis (b) implies

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} V(x(x_0, t_0, t), t) = +\infty$$

contradicting hypothesis (a). This completes the proof of the theorem.

*Napoli, Istituto di Matematica dell'Università.*

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] BARBASHIN E. A. and KRASOVSKII N. N., *On the stability of a motion in large* (russian). Doklady Akad. Nauk SSSR 86, 453-456, 1952.
- [2] GAMBARDILLA L. and SALVADORI L., *On the asymptotic stability of sets*, to appear in Ricerche di Matematica, Napoli.
- [3] KRASOVSKII N. N., *Stability of motion*. Stanford Cal. (1963) (translation).
- [4] LASALLE J. P., *Asymptotic stability criteria*. Proc. Symp. appl. Math. 13, 299-307, 1962.
- [5] LIAPOUNOFF M. A., *Problème général de la stabilité du mouvement*. Princ. Univ. Press, 1949.
- [6] MATROSOV V. M., *On the stability of motion* PMM (J. appl. math. and mech.) 26 (1962), 1337-1353.
- [7] MATROSOV V. M., *On the stability of sets of non isolated equilibrium points in non autonomous systems*, (russian). Trud. Kazanskogo Aviatsionnogo Instituta, 89 (1965), 20-32.
- [8] ROUCHE N., *On the stability of motion*. Int. J. Non-Lin. Mech. 3 (1968), 295-306.
- [9] SALVADORI L., *Sulla stabilità del movimento*. Le Matematiche, vol. XXIV, fasc. 1, Catania (1969), 218-259.
- [10] SALVADORI L., *Famiglie ad un parametro di funzioni di Liapunov nello studio della stabilità*, to appear in Atti del Convegno di Meccanica Razionale, Roma (1970), Academic Press.
- [11] TUZOV A. P., *Problems of stability for a control system* (russian). Vestn. Leningr. Un-ta, N. 2, 1955.

## Influenza dell'alo-sostituzione nel nucleo aromatico sui parametri cromatografici su strato sottile

*Nota del socio ordinario Mario Covello  
e dei dott.ri Maria Immacolata La Rotonda e Oreste Schettino*

(Adunanza del 15 maggio 1971)

**RIASSUNTO.** — È stata messa a punto una tecnica cromatografica su strato sottile di gel di silice impiegando miscele eluenti a diverso valore di  $\epsilon^\circ$  (« elution polarity parameter »), allo scopo di separare 2-ossibenzanilidi alo-sostituite. I risultati ottenuti permettono di trarre utili informazioni sul comportamento cromatografico di tale sostanze e sull'influenza esercitata dalla loro struttura chimica nel meccanismo di interazione strato-sostanza.

**SUMMARY.** — A chromatographic technique on a thin layer of silica gel has been developed employing eluent mixture with various values of  $\epsilon^\circ$  (« elution polarity parameter ») in order to separate 2-oxybenzanilides halo-substituted.

The results obtained allow to draw useful information about the chromatographic behaviour of these substances and about the influence exerted by their chemical structure on the mechanism of interaction layer-substance.

In una precedente nota (1) sul frazionamento cromatografico di derivati alogenati di salicilanilidi, in particolare dei prodotti clorurati e bromurati nelle posizioni 5 o 4' e in ambedue, si sono discussi i risultati ottenuti impiegando un substrato di natura organica (poliammide). Riferiamo, ora, sull'esito di un'indagine realizzata impiegando, per il frazionamento dei suddetti prodotti, un substrato di natura inorganica. Lo studio è stato esteso, inoltre, anche ai derivati fluorurati e iodurati.

### PARTE SPERIMENTALE

Gli strati, dello spesso di 250  $\mu$ , sono stati preparati con gel di silice G Merck secondo la tecnica di Sthal ed essiccati in stufa a 105° C per 30'. Alcuni  $\mu$ l delle soluzioni acetoniche dei prodotti in esame (concentrazione 1000 mcg/ml) venivano prelevati con microsiringa Hamilton e depositi sulle lastre a 2,5 cm dal bordo inferiore e ad intervalli di 1,5 cm l'uno dall'altro.

Lo sviluppo delle cromatoplastre è stato eseguito in camere della capacità di 3000 ml con 200 ml del sistema eluente prescelto e rivestite di carta bibula per assicurarne la perfetta saturazione. La temperatura della camera era mantenuta costante a  $25^{\circ} \pm 0,5$ .

Sono stati adoperati i seguenti eluenti:

- 1) Cicloesano
- 2) Cicloesano - diossano (75:25, v/v)
- 3) Benzene - acetato di etile (30:70, v/v)
- 4) Benzene
- 5) Benzene - metanolo (95:5, v/v)
- 6) Diossano

Le lastre, a sviluppo avvenuto, sono state esaminate in luce UV a 2537 Å, lunghezza d'onda alla quale le sostanze presentano maggiore fluorescenza. I valori di  $R_f$  risultano dalla media di almeno dieci determinazioni con riproducibilità di  $\pm 0,01$ .

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

I valori di  $R_f$  delle varie sostanze esaminate, con i diversi eluenti saggiati, sono raccolti nella tabella n. 1.

L'adsorbimento del soluto sullo strato adoperato è dovuto a formazione di ponti idrogeno tra il gruppo ossidrilico adsorbito sullo strato di gel di silice ed un gruppo accettore di protoni presente nella molecola. Accanto, però, a questo legame strato-sostanza bisogna valutare nella giusta misura l'importanza di altri fattori che hanno una funzione fondamentale nell'adsorbimento e, quindi, nei valori di  $R_f$ . Tra tali fattori va considerata in primo luogo la possibilità che, con l'introduzione di nuovi gruppi nell'unità fondamentale, nel caso specifico la salicilanilide, si creino dei ponti idrogeno interni e quindi diminuisca la possibilità che si stabiliscano ponti esterni. In secondo luogo è necessario tener presente l'esistenza di effetti sterici ed elettronici caratteristici di ciascun gruppo, che alterano profondamente la forza dei ponti idrogeno sia interni che esterni.

Da quanto detto si comprende come la diversa posizione nella molecola di uno stesso sostituente abbia importanza fondamentale.

L'esame della tabella n. 1 rivela, per la 5-alosostituzione valori di  $R_f$  crescenti in funzione del peso atomico dell'alogeno.

Nello stesso senso agisce la sostituzione in 4', ma con leggero decre-

TABELLA I.

		S I S T E M I E L E M E N T I											
		1		2		3		4		5		6	
		X	X'	R <sub>f</sub>	R <sub>m</sub>								
H	H	0,00	+ 0,477	0,72	- 0,410	0,17	+ 0,689	0,50	± 0,000	0,71	- 0,389		
F	H	0,00	+ 0,432	0,72	- 0,410	0,19	+ 0,630	0,53	- 0,052	0,71	- 0,389		
Cl	H	0,00	+ 0,368	0,72	- 0,410	0,24	+ 0,501	0,57	- 0,122	0,71	- 0,389		
Br	H	0,00	+ 0,327	0,72	- 0,410	0,27	+ 0,432	0,59	- 0,158	0,71	- 0,389		
J	H	0,00	+ 0,250	0,72	- 0,410	0,30	+ 0,368	0,61	- 0,194	0,71	- 0,389		
H	F	0,00	+ 0,454	0,72	- 0,410	0,18	+ 0,659	0,46	+ 0,035	0,71	- 0,389		
H	Cl	0,00	+ 0,432	0,72	- 0,410	0,22	+ 0,550	0,50	± 0,000	0,71	- 0,389		
H	Br	0,00	+ 0,410	0,72	- 0,410	0,23	+ 0,525	0,52	- 0,035	0,71	- 0,389		
H	J	0,00	+ 0,368	0,72	- 0,410	0,25	+ 0,477	0,55	- 0,158	0,71	- 0,389		
Cl	Cl	0,00	+ 0,410	0,72	- 0,410	0,33	+ 0,308	0,57	- 0,122	0,71	- 0,389		
Br	Br	0,00	+ 0,327	0,72	- 0,410	0,35	+ 0,269	0,59	- 0,158	0,71	- 0,389		
J	J	0,00	+ 0,288	0,72	- 0,410	0,38	+ 0,213	0,61	- 0,194	0,71	- 0,389		

mento nei confronti dei rispettivi composti 5-alogenati. La contemporanea introduzione dell'alogeno nelle posizioni 5 e 4' porta sempre a valori di  $R_f$  crescenti dal composto clorurato a quello iodurato (non abbiamo preso in considerazione il composto difluorurato).

La variazione dei valori di  $R_f$  che si ottiene sostituendo nella stessa posizione dell'unità fondamentale atomi di alogeno diversi, ed in particolare l'incremento dal fluoro allo iodio verificatosi in tutte le sostituzioni (5,4',

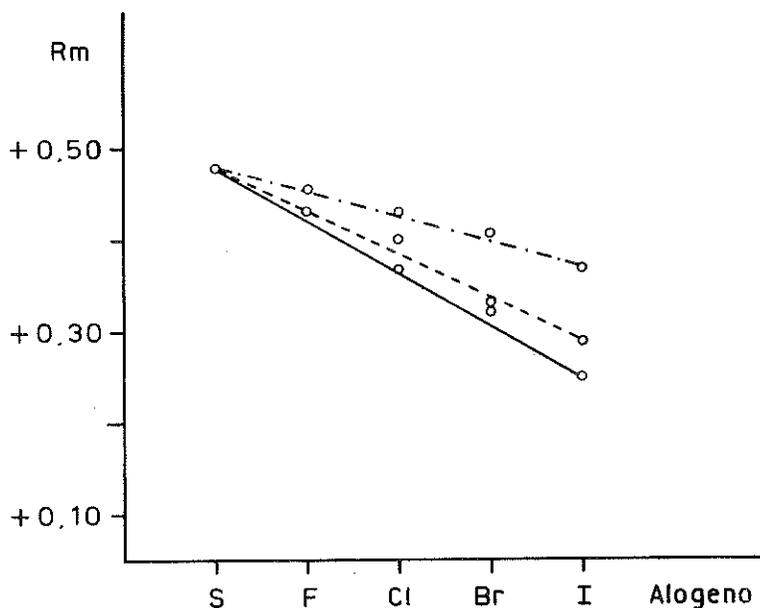


Fig. 1. — Variazione del valore di  $R_m$  in funzione dell'alosostituzione nel nucleo della salicilanilide (S). Eluente: cicloesano-diossano (75:25 v/v). Posizione della sostituzione: - . - = 4'; - - - = 5-4'; — = 5.

5 e 4') può essere in parte il risultato dell'incremento del peso dell'atomo di alogeno (effetto sterico) ed in parte del decremento dell'effetto induttivo di tali atomi (effetto elettronico). Tali effetti sono inseparabili. L'introduzione dell'alogeno è, in definitiva, il fattore regolatore del comportamento cromatografico delle salicilanilidi.

Quanto sopra detto risulta chiaramente dimostrato dai grafici delle figg. 1, 2 e 3, in cui è stata riportata la variazione del valore di  $R_m$ , calcolato a partire dagli  $R_f$  mediante la nota formula proposta da BATE-SMITH e WESTALL (2), in funzione della variazione dell'alogeno sostituzione nelle diverse posizioni della molecola e per i vari eluenti saggati. Risulta evidente, da tali grafici, l'esistenza di una variazione lineare dell' $R_m$ , che varia in ragione inversa dal variare del peso atomico del sostituyente.

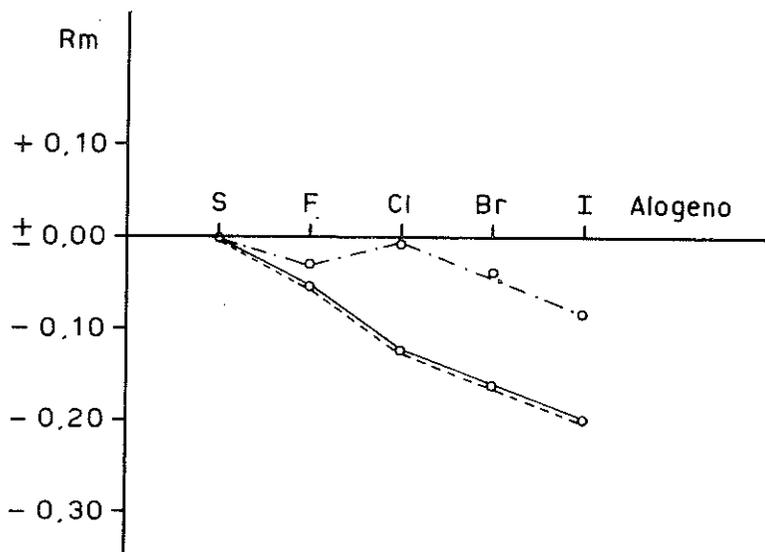


Fig. 2. — Variazione del valore di  $R_m$  in funzione dell'alosostituzione nel nucleo della salicilanilide (S). Eluente: benzene-metanolo (95:5 v/v). Posizione della sostituzione: — — — = 4'; — — — = 5; - · - · - = 5-4'.

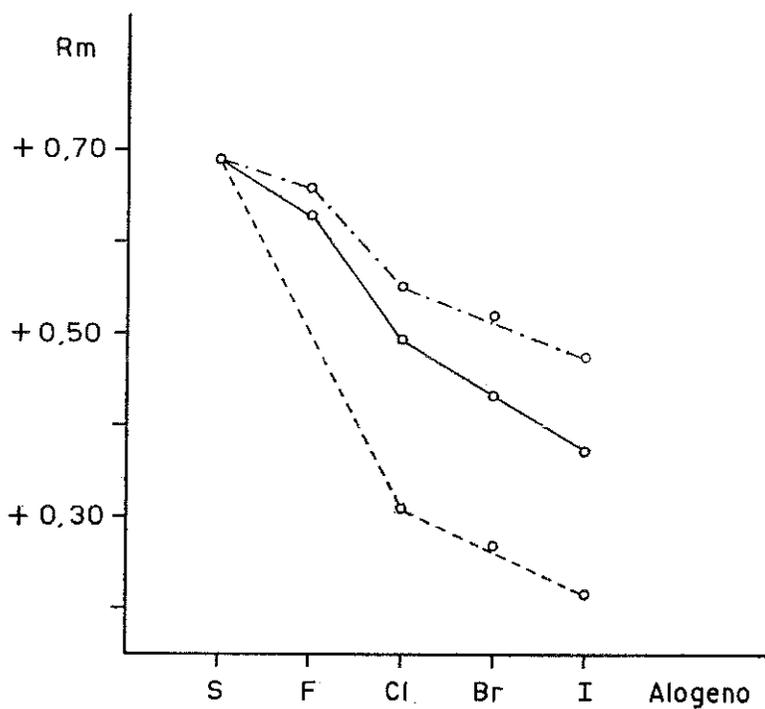


Fig. 3. — Variazione del valore di  $R_m$  in funzione dell'alosostituzione nel nucleo della salicilanilide (S). Eluente: benzene. Posizione della sostituzione: — — — = 4' — — — = 5; - · - · - = 5-4'.

Tuttavia in alcuni casi (vedi figg. 2 e 3) tale linearità è perfettamente riscontrabile soltanto nell'ambito della variazione Cl, Br, I, mentre nella sostituzione con F si notano deviazioni più o meno marcate.

Ci sembra interessante fare alcune considerazioni sugli eluenti adoperati. Lo SNYDER, in ricerche effettuate sull'importanza del solvente nella cromatografia lineare su colonna (LEAC) diede una espressione quantitativa alla forza del solvente, esprimendosi in termini di « elution polarity parameter » ( $\epsilon^\circ$ ), ed usando come riferimento il pentano ( $\epsilon^\circ = 0,00$ ). Egli dimostrò, inoltre, che per miscele di eluenti, fatte alcune eccezioni, il valore di  $\epsilon^\circ$  può essere calcolato assumendo come valido il principio dell'additività (3-5). Nella tabella n. 2 si riportano i valori di  $\epsilon^\circ$  dei vari sistemi eluenti adoperati nel frazionamento cromatografico delle salicilanidi

TABELLA 2.

« Elution polarity parameter » ( $\epsilon^\circ$ ) degli eluenti nei sistemi adoperati

ELUENTE		
Cicloesano	. . . . .	0,04 (1)
Cicloesano-diossano (75:25 v/v)	. . . . .	0,19 (2)
Benzene-acetato di etile (30:70, v/v)	. . . . .	0,19 (2)
Benzene	. . . . .	0,32 (1)
Benzene-metanolo (95:5, v/v)	. . . . .	0,35 (2)
Diossano	. . . . .	0,63 (1)

(1) Valori riportati da Snyder.

(2) Valori calcolati da quelli dei solventi puri, assumendo come valido il principio dell'additività.

## CONCLUSIONI

Comparando la forza degli eluenti ci si dovrebbe attendere una variazione dei valori di  $R_f$ , ottenuti dai cromatogrammi nell'ordine cicloesano < cicloesano-diossano < benzene-acetato di etile < benzene < benzene-metanolo < diossano. Dall'esame della tabella n. 1 notiamo delle deviazioni da tale comportamento generale, attribuibili ad interazioni eluente-soluto, eluente-strato. Il diossano agisce da competitore di ponti idrogeno sia nei confronti del soluto che dello strato. Nel primo caso, formando ponti idrogeno con lo strato ne diminuisce il numero di gruppi attivi, con conseguente decremento di interazione tra salacilanilide e strato; nel secondo caso, formando ponti idrogeno con i gruppi attivi della molecola, diminuisce l'interazione tra strato e sostanza. L'insieme di tali considerazioni

consente di spiegarci perché l'eluente n. 2, (cicloesano-diossano 75:25, v/v), pur avendo un valore di  $\epsilon^\circ$  inferiore al benzene provochi una maggiore migrabilità delle sostanze in esame.

Anche l'elevata migrabilità, con contemporaneo livellamento dei valori di  $R_f$  delle sostanze in esame, con l'eluente n. 3 (benzene-acetato di etile 30:70 v/v) trova riscontro in letteratura e viene giustificato dalla elevata possibilità di interazioni soluto-eluyente molto pronunziata quando l'eluente contenga esteri.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) COVELLO M., CIAMPA G., LA ROTONDA M. I., Rend. Accad. Sci. Fis. e Mat. **35**, 439, 1968.
- 2) BATE-SMITH E. C., WESTALL R. G., Biochim., Biophys. Acta **4**, 427, 1950.
- 3) SNYDER L., J. Chromatog. **6**, 22, 1961.
- 4) SNYDER L., J. Chromatog. **8**, 178, 1962.
- 5) SNYDER L., J. Chromatog. **16**, 55, 1964.

## Natura bifasica del sistema vetroso $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ \*)

*Nota dell'ing. Alberto Marotta, del dr. Alberto Buri  
e del prof. P. Giordano Orsini  
presentata dal socio ordinario prof. Riccardo Sersale*

(Adunanza del 15 maggio 1971)

RIASSUNTO. — Si riporta uno studio, eseguito mediante microscopia elettronica e diffrazione dei raggi X, di un vetro avente la composizione: 35,2%  $\text{SiO}_2$ ; 15,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 40,7%  $\text{CaO}$ ; 8,6%  $\text{MgO}$  corrispondente a quella di un termine della serie delle meliliti contenente 40% gehlenite e 60% akermanite.

Il vetro temprato dalla temperatura di 1550° C a temperatura ambiente mostra la presenza di due fasi amorfe le quali solo per successivo riscaldamento tendono alla omogeneizzazione.

Questa constatazione ha interesse di base, per la importanza che da più parti si va annettendo alla mancanza di omogeneità dei sistemi vetrosi, ma permette anche di spiegare la formazione di un composto cristallino, la *merwinite*, avente composizione ben diversa dalla fase madre; questo composto infatti nuclea e cresce prima che la omogeneizzazione sia completa, in alcuni siti della fase meno ricca di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La aggiunta di  $\text{TiO}_2$ , anche in piccole quantità, tende ad impedire la separazione del vetro in sistema bifasico, circostanza che ostacola la formazione di *merwinite* e favorisce invece la cristallizzazione di *melilite*.

SUMMARY. — Glass specimen, with the composition 35,2%  $\text{SiO}_2$ ; 15,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 40,7%  $\text{CaO}$ ; 8,6%  $\text{MgO}$ , corresponding to the melilite series term containing 40% gehlenite and 60% akermanite, has been studied by means of electron microscopy and X ray diffraction.

Glass annealed from 1550° C to room temperature show the existence of two amorphous phases which, after heat treatment, merge into an unique phase.

This finding out comes to be noteworthy because the lack of homogeneity of glassy systems is being considered a primary factor in devitrification, and also because allows the formation of a crystalline compound, *merwinite*, with composition largely differing from that of mother glass, to be explained; this compound, in fact, nucleates and grows, before homogeneity is achieved, in sites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poor phase. Addition of  $\text{TiO}_2$ , even in small proportion, inhibits separation of glass into two phases: in such circumstances the formation of *merwinite* is forbidden while the crystallization of *melilite* is favoured.

---

\*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche. (Contratto n. 70.00121).

Nell'ambito delle ricerche sperimentali rivolte a chiarire l'influenza di alcuni additivi sulla cinetica di cristallizzazione di vetri sintetici di composizione prossima a quella delle scorie d'alto forno, ai fini della loro possibile utilizzazione per la produzione di vetro-ceramiche, è stata recentemente studiata (1), mediante analisi termica differenziale e diffrazione dei raggi X, l'influenza del biossido di titanio sul meccanismo di cristallizzazione di un vetro della seguente composizione:

Si O <sub>2</sub> :	35,2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	15,4%
Ca O:	40,7%
Mg O:	8,6%

I risultati della sperimentazione espletata hanno posto in luce che:

— Il vetro tal quale, non addizionato cioè di Ti O<sub>2</sub>, si trasforma, per trattamento termico, prima in *merwinite* (a  $\sim$  950° C) e successivamente, a temperatura ancora più alta, in *melilite*;

— i campioni contenenti Ti O<sub>2</sub>, anche in piccola quantità (0,5% Ti O<sub>2</sub>), non denunciano alcuna formazione di *merwinite*.

Il diverso comportamento del vetro senza o con Ti O<sub>2</sub>, è stato interpretato, avanzando l'ipotesi della formazione, nel vetro base, di due fasi vetrose di differente composizione: una più ricca di Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, l'altra più povera e quindi meglio predisposta alla formazione di *merwinite*. La presenza di Ti O<sub>2</sub>, potrebbe controllare indirettamente la formazione di *merwinite*, influenzando sia la composizione, sia l'ammontare relativo, sia la dispersione di ciascuna fase.

Abbiamo perciò creduto interessante convalidare l'interpretazione di cui sopra, ricercando mediante microscopia elettronica, la presenza di separazione di fasi nel vetro base, prima dell'inizio di ogni fenomeno di cristallizzazione.

Del complesso delle indagini espletate riferiamo nel corso di questa Nota, sottolineando che l'argomento della ricerca non solo costituisce il naturale proseguimento delle indagini già svolte, ma presenta anche notevole interesse di base, perché negli ultimi anni è stato messo in evidenza da più parti (2,3) la mancanza di omogeneità di taluni vetri, almeno su scala microscopica. A parte eterogeneità talvolta evidenti, come nel caso dei vetri opalini, anche in alcuni vetri trasparenti sono state riscontrate eterogeneità che potrebbero avere origine dalla separazione di fasi amorfe, durante il raffreddamento del vetro stesso.

La ricerca viene infine completata con lo studio dell'evoluzione di ciascuna fase amorfa verso prodotti cristallizzati, i quali vengono identificati mediante diffrazione dei raggi X.

## PARTE SPERIMENTALE

La preparazione dei campioni di vetro è stata effettuata fondendo, a 1450° C, in un forno a metano ossidi o carbonati chimicamente puri, posti in crogioli di allumina. Ogni campione, dopo macinazione, è stato rifuso in crogiolo di platino, sottoposto a trattamento di affinazione ed omogeneizzazione per 30 min. a 1550° C, e colato in stampi metallici, assicurando un'elevata velocità di raffreddamento.

Oltre al vetro base avente la composizione già riportata, sono stati preparati altri campioni con quantità crescenti di  $TiO_2$ , precisamente 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0%.

Le sezioni di ciascun campione sono state lucidate adoperando pasta diamantata fino alla grana 1  $\mu m$ , successivamente attaccate per 30 sec. a temperatura ambiente con vapori di acido fluoridrico, ed infine ombreggiate con oro-palladio sotto un angolo di 30°. Le repliche di carbonio delle superfici così trattate, sono state osservate in microscopia elettronica.

Una parte di ciascun campione, dopo trattamento termico, è stata macinata e setacciata; la frazione compresa tra 4500 ed 11000 maglie/cm<sup>2</sup>, è stata destinata alla diffrazione dei raggi X, con camera di Guinier, per la identificazione dei composti cristallizzati.

## DISCUSSIONE DEI RISULTATI

La micrografia in fig. 1, che si riferisce al vetro base temprato, mostra la presenza di due fasi che, probabilmente per la diversa composizione, vengono diversamente attaccate dall'acido fluoridrico. Questo risultato è in perfetto accordo con l'ipotesi, precedentemente avanzata (4) sulla cinetica di devetrificazione, della esistenza, cioè, di una separazione di fasi nel vetro base, almeno alle temperature più basse.

La micrografia in fig. 2, che si riferisce a vetro con 4% di  $TiO_2$ , temprato, mostra un campo che pur non omogeneo, differisce profondamente da quello in fig. 1. Non esiste infatti una « netta » superficie limite tra le fasi, ma piuttosto una zona « diffusa » entro cui varia la composizione; la stessa variazione di composizione non deve essere apprezzabile, tenuto conto della scarsa differenza di attacco chimico risultante.

La presenza di  $TiO_2$ , dunque, trasforma un sistema nettamente bifasico, in un sistema quasi omogeneo nel quale esistono solo lievi fluttuazioni di composizione.

I campioni di figg. 1 e 2 esaminati mediante diffrazione dei raggi X non mostrano alcuna traccia di cristallizzazione.

La micrografia in fig. 3 si riferisce a vetro base trattato termicamente

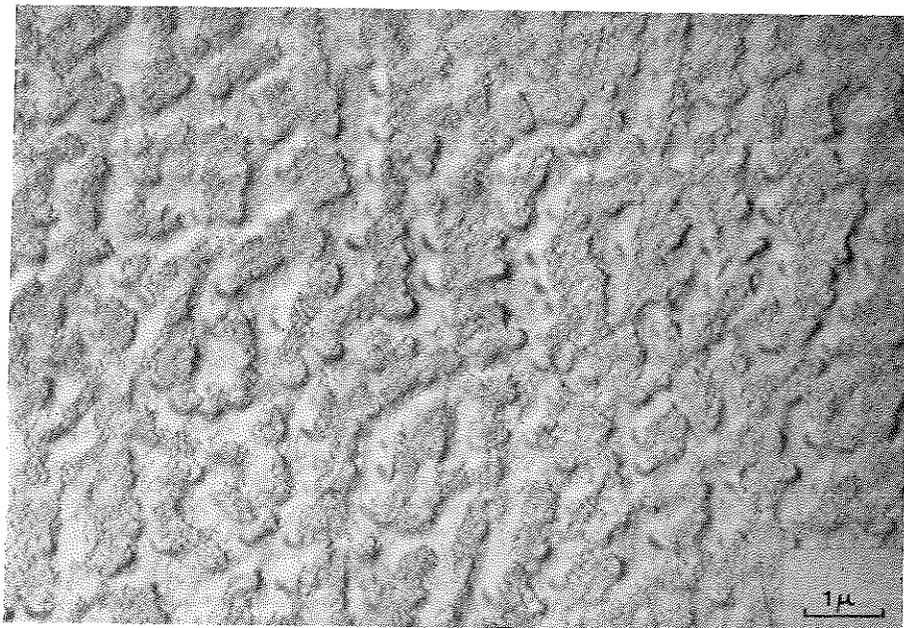


Fig. 1. — Vetro senza  $TiO_2$ , temprato.

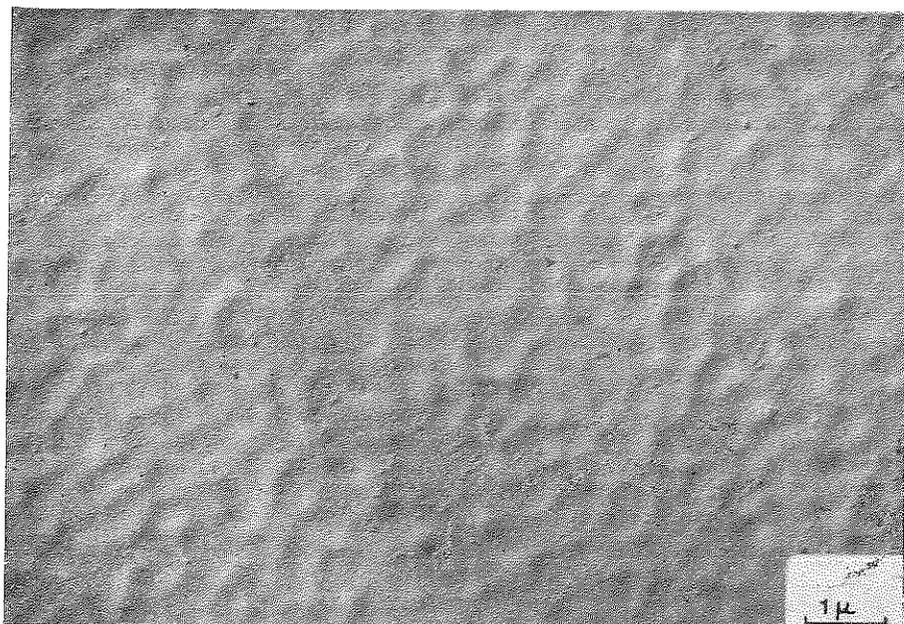


Fig. 2. — Vetro con 4%  $TiO_2$ , temprato.

per 1h a 840° C. Il confronto con quella in fig. 1, consente di rilevare che il trattamento termico produce l'omogeneizzazione della fase di fondo: in alcuni siti, probabilmente nella fase più povera di alluminio, nucleano e crescono dendriti di *merwinite* cristallina. Quest'ultima è stata identificata mediante la diffrazione dei raggi X, fig. 5 a. La durata e la temperatura del trattamento termico sopra riportate sono state fissate infatti

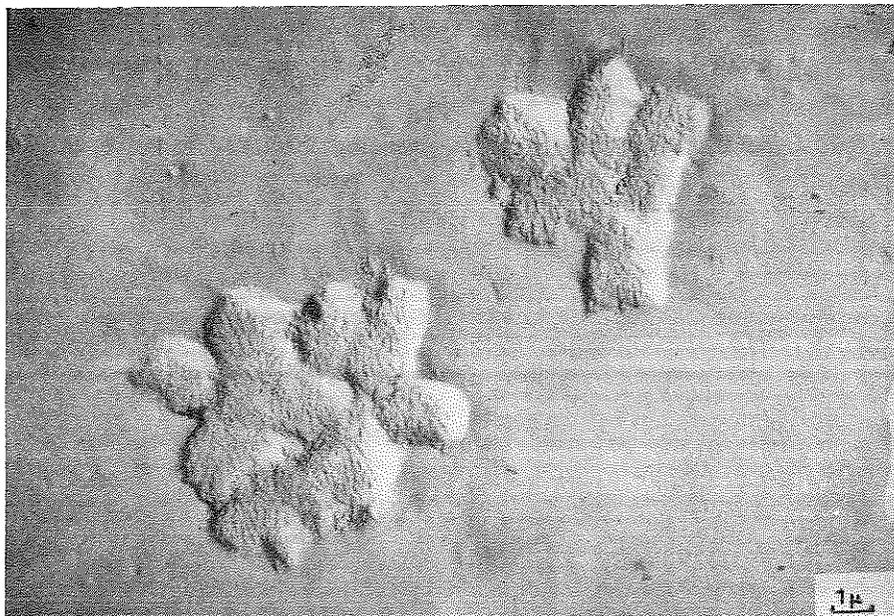


Fig. 3. — Vetro senza  $TiO_2$ , trattato a 840°C per 1 h.

con l'intento di produrre una quantità di *merwinite* sufficiente per una sua sicura identificazione. Trattamenti termici più lunghi, o a temperatura più elevata, provocano la successiva trasformazione di *merwinite* in *melilite*, come è stato messo in evidenza in base alle curve cinetiche ed all'analisi termica differenziale (1,5). La fig. 5 b mostra quanto sia abbondante la conversione in *melilite* già eseguendo un trattamento termico, della stessa durata, a temperatura superiore solo di qualche decina di gradi.

La micrografia in fig. 4 si riferisce a vetro con 4% di  $TiO_2$  trattato termicamente per 1h a 900° C. Il trattamento è stato effettuato a temperatura più alta di quella adottata per il vetro base, perché solo a questa temperatura inizia la formazione di prodotto cristallizzato, nello stesso intervallo di tempo. Il corrispondente diffrattogramma, fig. 5 d permette

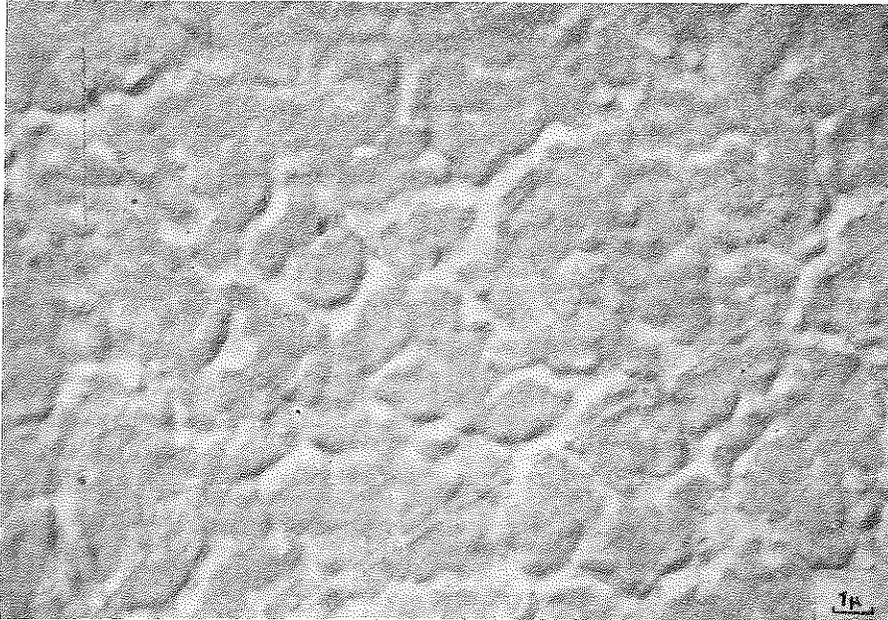


Fig. 4. — Vetro con 4%  $\text{TiO}_2$ , trattato a  $900^\circ\text{C}$  per 1 h.

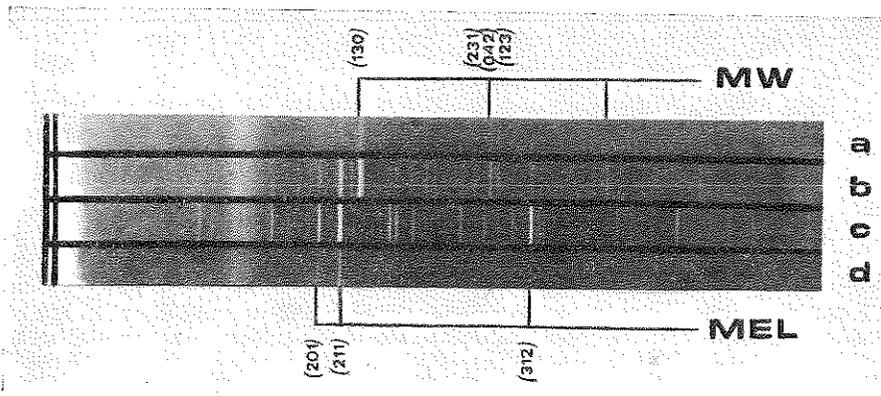


Fig. 5. — Diffratogrammi eseguiti con camera di Guinier, rad.  $\text{CuK}\alpha$ :

- a) vetro senza  $\text{TiO}_2$ , dopo analisi termica fino a  $920^\circ\text{C}$ .
- b) vetro senza  $\text{TiO}_2$ , dopo analisi termica fino a  $970^\circ\text{C}$ .
- c) vetro con  $\text{TiO}_2$ , dopo analisi termica fino a  $1020^\circ\text{C}$ .
- d) vetro con  $\text{TiO}_2$ , dopo analisi termica fino a  $940^\circ\text{C}$ .

di escludere la formazione di *merwinite* e di identificare con sicurezza la *melilite*. Trattamenti a temperatura superiore provocano un considerevole aumento della frazione di *melilite* ed anche la formazione di altri prodotti cristallizzati che in un precedente lavoro dedicato a questo fine (1) sono stati identificati come anortite,  $\alpha$ - e  $\beta$ -wollastonite, e probabilmente un composto del titanio; in ogni caso si può escludere la formazione di *merwinite* come si può controllare anche nel diffrattogramma 5c.

Il materiale si presenta abbastanza omogeneo, indizio di cristallizzazione non localizzata in siti particolari. La rete di canali che solcano la superficie, senza direzioni preferenziali, si è probabilmente formata a causa della contrazione di volume che accompagna la transizione vetro  $\rightarrow$  cristallo. Per quanto la cristallizzazione sia poco localizzata, la contrazione di volume non può essere uniformemente distribuita in tutto il campione; si creano così tensioni interne che generano una rete di microfessurazioni. Il successivo attacco con acido fluoridrico allarga le fessure così prodotte, conferendo loro l'aspetto che si manifesta nella fig. 4. Si può con certezza escludere che le tensioni interne siano dovute a sbalzi di temperatura, perché non sono state mai riscontrate nei campioni temprati, né in quelli senza  $TiO_2$  trattati termicamente. Nel caso della crescita della *merwinite* non si manifestano tensioni interne per la natura dendritica dei cristalli neo formati.

#### CONCLUSIONI

Le micrografie elettroniche descritte, con i risultati della diffrazione dei raggi X riportati insieme con le ipotesi poste a conclusione di lavori precedenti, convergono nell'indicare che:

a) il vetro di composizione melilitica, mostra, a seguito di tempra, la presenza di due fasi amorfe. La dispersione di queste fasi è tanto elevata che la eterogeneità può essere messa in evidenza solo mediante microscopia elettronica;

b) il vetro bifasico descritto tende, per riscaldamento, alla omogeneizzazione; prima che questa sia completa, in alcuni siti nuclea e cresce la *merwinite*. Nei vetri la nucleazione di fasi solide cristalline è spesso facilitata da una precedente separazione di fasi amorfe (3). Nel caso in esame risulta evidente che mentre il vetro base ha composizione complessiva lontana da quella della *merwinite*, una delle due fasi vetrose che si separano deve avere composizione assai vicina a quella della *merwinite*, rendendone così possibile la nucleazione;

c) l'aggiunta di  $TiO_2$  impedisce la separazione del vetro in un sistema realmente bifasico. Il mancato smescolamento di un vetro viene di solito

attribuito ad aumento di viscosità del vetro stesso, oppure ad aumento di tensione interfacciale del sistema bifasico; a giudicare dalla fig. 2, la quale mostra un certo trasporto di materia, trasporto che si manifesta con una lieve variazione di concentrazione da punto a punto, mentre non si rileva formazione di un'interfaccia ben definita. saremmo propensi ad attribuire alla presenza di  $TiO_2$ , un influsso prevalente sulla tensione interfacciale del sistema. In queste condizioni, venendo meno la formazione della fase con composizione prossima a quella della *merwinite*, non può aversi nucleazione di questa specie chimica: in ogni punto vi sarà sempre troppa  $Al_2O_3$  e probabilmente troppo poco  $MgO$ , se è vero, come è stato ipotizzato (1), che questo ossido viene impegnato nella formazione di  $Mg_2TiO_4$ .

Quanto sopra fornisce evidenza microscopica alle ipotesi avanzate in riguardo al meccanismo di devetrificazione del vetro in istudio ed all'influsso del  $TiO_2$  su questo meccanismo. Poiché le micrografie riportate si riferiscono ai primi stadi della cristallizzazione, corrispondenti ad una frazione di prodotto cristallino bene identificabile mediante diffrazione dei raggi X, è nostra intenzione proseguire l'indagine microscopica su campioni diversamente trattati, al fine di chiarire il progressivo mescolamento delle fasi e la contemporanea nucleazione delle fasi cristalline. Tale delicato stadio dell'evoluzione di un materiale vetro-ceramico si presenta infatti ricco di prospettive, riguardanti sia la ricerca tecnologica, che quella di base.

*Istituto di Chimica Applicata.*  
*Napoli 26 Maggio 1971.*

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) BURI A., MAROTTA A., GIORDANO ORSINI P. « *Influenza ed azione del  $TiO_2$  sulla cristallizzazione di vetri del sistema  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$*  ». *Ceramurgia*, **2**, 100 (1971).
- 2) RAWSON H. « *Inorganic glass-forming systems* ». Academic Press, London (1967).
- 3) CAHN J. W., CHARLES R. J. « *The initial stages of phase separation in glasses* ». *Physics Chem. Glasses*, **6**, 181 (1965).
- 4) GIORDANO ORSINI P., BURI A. « *Ricerche sulla cristallizzazione di materiali vetrosi. Nota II. Interpretazione delle curve cinetiche desunte dai valori sperimentali* ». *Vetro e Silicati*, **78**, 5 (1969).
- 5) BURI A., MAROTTA A., GIORDANO ORSINI P. « *Crystallisation of glasses in the system  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ . Activation energy determination* ». Comunicazione al IX Congresso Internazionale del Vetro. Versailles (1971).

## Sui pigmenti degli occhi della « *Musca domestica* »

Nota della dott. Adele Bolognese e della dott. Giulia Scherillo  
presentata dal socio ordinario Rodolfo Alessandro Nicolaus

(Adunanza del 5 giugno 1971)

RIASSUNTO. — Come dagli occhi di alcuni cefalopodi (*Octopus vulgaris* e *Sepia officinalis*), anche dagli occhi composti di un dittero, la *Musca domestica*, in opportune condizioni sperimentali, si estrae una sostanza labile di natura ommocromica, che, nella miscela di estrazione ed a temperatura ambiente, si trasforma in diidroxantommatina. Numerose altre sostanze labili con massimi di assorbimento compresi tra 330 e 400 m $\mu$  sono presenti oltre a quella già descritta.

SUMMARY. — As noted previously, by extraction of the eyes of some cephalopods (*Octopus vulgaris* and *Sepia officinalis*) is obtained a yellow labile substance. Such a substance is also obtained from the compound eyes of dipterous *Musca domestica* and it is converted into dihydroxanthommatin. The significance of this result is discussed.

### INTRODUZIONE.

Nel laboratorio di Chimica organica dell'Università di Napoli è in corso una ricerca comparata sulle proprietà chimiche e fisiche dei pigmenti presenti nei sistemi fotoricettori degli invertebrati; l'indagine, iniziata con l'esame di due cefalopodi, *Octopus vulgaris* e *Sepia officinalis*, prosegue ora con un insetto dell'ordine dei ditteri, *Musca domestica*. Gli occhi composti degli artropodi, come è noto, formano immagini, distinguono alcuni colori, hanno una curva di sensibilità spettrale con massimi anche nell'ultravioletto.

Lo studio chimico dei componenti molecolari degli occhi composti è di notevole interesse per la comprensione del funzionamento dell'apparato visivo in genere.

Gli occhi composti sono costituiti da ommatidi di numero diverso da specie a specie; tali ommatidi sono formati da una lente, da un cono cristallino, e da un numero variabile di cellule retinali. Queste cellule presentano rbdomeri, cioè strutture differenziate di fotoricettori con funzioni simili a quelle dei bastoncelli (*rods*) degli occhi dei vertebrati; l'insieme dei rbdomeri costituisce il rbdoma.

L'occhio composto della *Musca domestica* (1) comprende un numero di ommatidi che va da 3000 a 4000; ogni ommatide presenta otto cellule retinali. Una di queste, molto più piccola, non sembra partecipare al pro-

cesso visivo. Delle altre sette, sei orientano i loro rabdomeri radialmente, in un arrangiamento aperto formante una cavità, verso il centro della quale si allunga il rabdomero della settima.

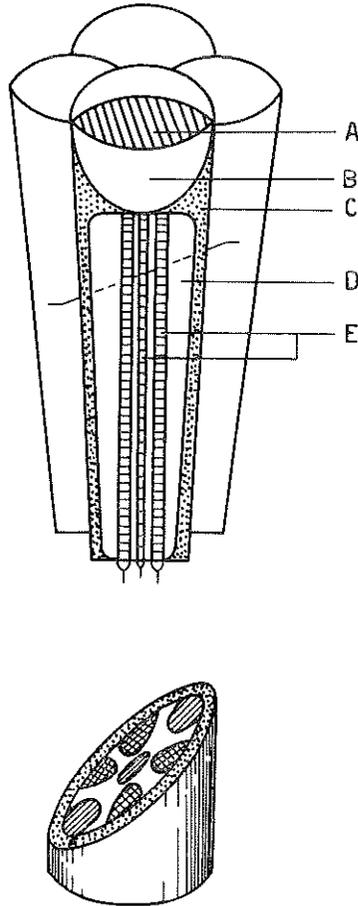


Fig. 1. — Rappresentazione schematica di un occhio di *Musca domestica*; in alto è mostrata una sezione longitudinale, in basso una sezione trasversale. A, lente; B, cono cristallino; C, zona pigmentata; D, cellule retiniche; E, rabdomeri.

La disposizione nella quale i rabdomeri non costituiscono un rhabdoma a struttura chiusa e continua, è caratteristica dei ditteri.

Gli ommatidi sono circondati da cellule pigmentate che li rivestono in tutta la loro lunghezza. Durante l'adattamento (2) degli occhi alla luce, i granuli di pigmento che si trovano intorno ai rabdomi si addensano verso di essi in modo da impedire la riflessione della luce e da proteggere ed

isolare le cellule fotosensibili. In questo tipo di occhio lo spostamento dei granuli avviene ortogonalmente all'asse dell'ommatide.

Durante gli studi condotti sugli occhi di *Musca domestica* è stata registrata la presenza di numerosi pigmenti.

BUTENANDT e i suoi collaboratori (3, 4) hanno trovato negli occhi di tutti gli insetti esaminati pigmenti, sotto forma di granuli, della classe degli ommocromi. Un solo ommocromo, la xantommatina, è stato riscontrato nella *Musca domestica*.

WOLKEN (5) mediante estrazione con tampone fosfato ha messo in evidenza negli occhi di *Musca domestica*, alcuni pigmenti non identificati, uno dei quali, caratterizzato da un massimo di assorbimento a 437 m $\mu$ , è fotosensibile. Tale pigmento si sbianca per azione della luce dando prodotti con una curva di assorbimento che presenta un plateau tra 440-60 m $\mu$  ed un altro tra 350-60 m $\mu$ .

In seguito WOLKEN (6) ha estratto dalle teste di *Musca domestica* retinene-1. Si ritiene generalmente che tale sostanza indichi la presenza del complesso retinene-opsina che ha funzione di pigmento visivo.

Evidenze sperimentali da noi raggiunte mostrano che numerose sostanze si possono estrarre dagli occhi di *Musca domestica*. Fra tali sostanze è stato possibile identificare un pigmento labile di natura ommocromica identico a quello ottenuto dagli occhi di alcuni cefalopodi (*Octopus vulgaris* e *Sepia officinalis*).

#### METODI SPERIMENTALI.

*Materiali.* — Le mosche fornite cortesemente dal prof. A. STELLA dell'Istituto Superiore della Sanità di Roma, allevate fino a completo sviluppo, vengono uccise con anidride carbonica in freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$ , dove sono conservate fino a completo congelamento. Sempre operando a freddo, le teste vengono separate dal corpo mediante setaccio vibratore.

Il lavoro è svolto in queste condizioni perché la bassa temperatura impedisce che dopo la morte degli animali i pigmenti subiscano un processo di rapida alterazione.

*Estrazione.* — Le teste separate dal corpo e ancora congelate vengono omogeneizzate a  $-5^{\circ}\text{C}$  in acetone per pochi minuti. La sospensione è raccolta e centrifugata; il precipitato viene sottoposto ad estrazioni successive a freddo con le seguenti miscele:

butanolo-acido acetico (1:1), butanolo-acido acetico-HCl 0,5N (60:15:25).  
butanolo-acido acetico (1:1), metanolo-HCl conc. (48:2)  
tampone fosfato M/15 pH 6,8  
HCl 2N.

Per alcune prove le teste vengono omogeneizzate direttamente nella miscela di estrazione.

Gli occhi di *Octopus vulgaris* trattati nel modo descritto in un precedente lavoro (7) si estraggono con HCl 2N a freddo.

*Cromatografia.* — Per purificare i prodotti vengono impiegate colonne di carbossi-metil-cellulosa Whatman CM 23 usando come eluente la miscela butanolo-acido acetico-acqua (60:15:25). Le cromatografie analitiche sono eseguite su carta Whatman n° 2 impiegando come eluenti:

Propanolo-acido formico-acqua (1:1:4)  
collidina-lutidina-acqua (1:1:2).

*Spettrofotometria.* — Gli spettri UV sono stati eseguiti con uno spettrofotometro a registrazione automatica Perkin-Elmer mod. 402.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

Le teste di *Musca domestica* omogeneizzate in acetone vengono estratte con la miscela butanolo-acido acetico-acido cloridrico 0,5N (60:15:25) e centrifugate a freddo; il supernatante è esaminato all'UV.

La curva di assorbimento dell'estratto presenta un largo massimo tra 310 e 470 m $\mu$ , la cui forma ed intensità variano nel tempo come è possibile mettere in evidenza eseguendo spettri ad intervalli regolari di tempo. Nessuna conclusione è possibile trarre da tali osservazioni, essendo l'estratto costituito da vari prodotti interferenti. Nel tentativo di risolvere meglio la curva di assorbimento sono state eseguite estrazioni successive per eliminare alcuni dei prodotti presenti nell'estratto.

Buoni risultati sono stati ottenuti mediante una pre-estrazione con butanolo-acido acetico (1:1). Tale estrazione sottrae alla curva precedentemente descritta prodotti con massimi di assorbimento a 400 m $\mu$  e prodotti con massimi compresi nella zona tra 380 e 310 m $\mu$ .

Dopo l'estrazione con butanolo-acido acetico (1:1) si procede all'estrazione sempre a freddo con la miscela butanolo-acido acetico HCl 0,5N (60:15:25). Si ottiene così un estratto nella cui curva di assorbimento sono presenti due massimi a 460 m $\mu$  e a 395 m $\mu$ . Osservando il comportamento della curva nel tempo, si nota, contemporaneamente alla scomparsa del massimo a 460 m $\mu$ , la comparsa di un massimo a 500 m $\mu$  (fig. 2)\*).

Risultati del tutto paragonabili si ottengono eseguendo l'estrazione con metanolo-HCl conc. (48:2).

---

\*) Alcune volte negli estratti il pigmento labile accompagna solo in piccolissime quantità la xantommativa e la diidroxantommatina.

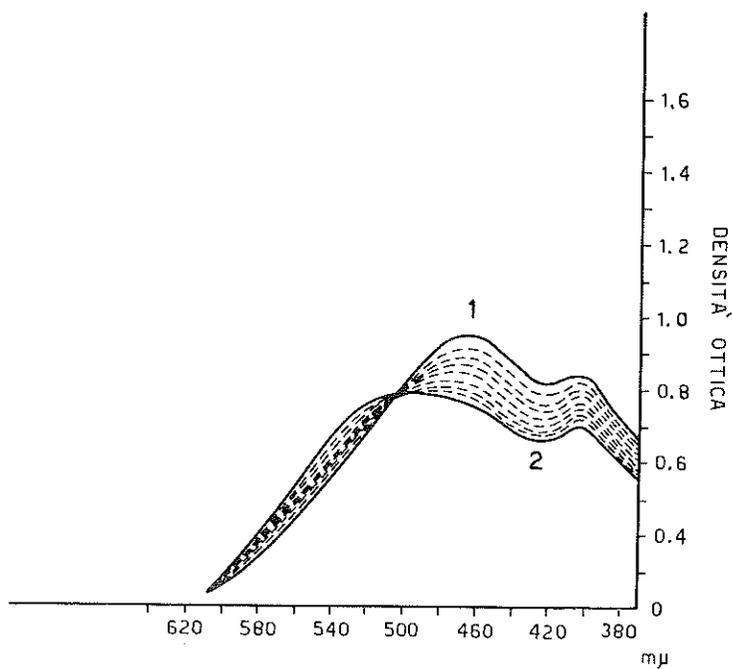
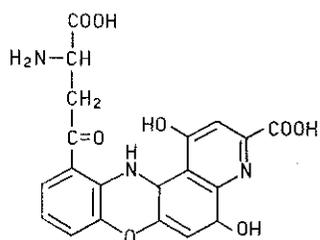
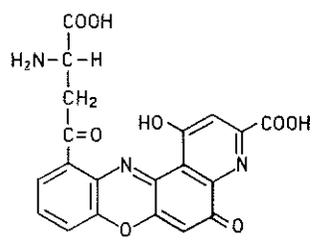


Fig. 2. — Trasformazione spettroscopica della sostanza labile estratta dalle teste di *Musca domestica*, curva 1 in diidroxantommatina, curva 2. Le curve tratteggiate mostrano gli stadi intermedi della trasformazione.  
Solvente: butanolo-acido acetico-HCL 0,5N (60:15:25).



I



II

Quando la trasformazione osservata giunge a completezza, la miscela viene fatta adsorbire su di una colonna di carbossi-metil-cellulosa dalla quale si eluiscono due bande colorate contenenti rispettivamente prodotti con massimi di assorbimento a 498 e 385 m $\mu$ , e a 460 e 385 m $\mu$ , identificati con la diidroxantommatina e la xantommatina mediante confronto cromatografico e spettrale con campioni autentici ottenuti per sintesi.

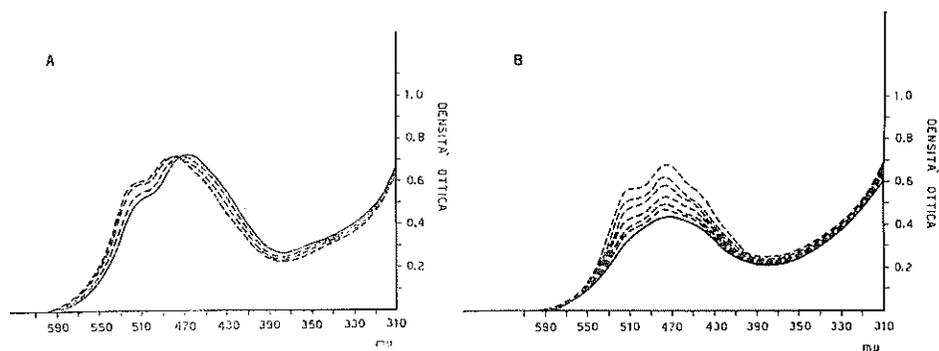


Fig. 3. — Trasformazione spettroscopica del pigmento estratto con HCL 2N dagli occhi di *Octopus vulgaris*. La curva piena del diagramma A rappresenta lo spettro del prodotto iniziale, la curva piena del diagramma B rappresenta lo spettro del prodotto finale. Le curve tratteggiate rappresentano gli stadi intermedi della trasformazione.

Come è già stato notato a proposito del comportamento degli estratti con butanolo-acido acetico-HCl 0,5N (60:15:25) effettuati sugli occhi di *Octopus* e *Sepia*, anche negli estratti delle teste di *Musca domestica* la diidroxantommatina si forma nella miscela di estrazione a partire da una sostanza di natura ommocromica molto labile.

Gli estratti ottenuti dai cefalopodi esaminati presentano un grado di purezza nel pigmento labile, assai maggiore di quelli ottenuti da *Musca*. Tali differenze sono presumibilmente da attribuirsi all'eterogeneità dei materiali usati; infatti, mentre nel caso dei cefalopodi è possibile trattare gli occhi separandoli dal resto della testa, per la *Musca* si deve operare su tutta la testa. Inoltre una certa quantità di xantommatina probabilmente presente come tale nella *Musca*, accompagna sempre il pigmento labile.

Che i pigmenti provenienti dagli estratti dei cefalopodi e della *Musca* siano identici è confermato dall'estrazione con HCl 2N eseguita su materiali provenienti dalle due fonti, previamente omogeneizzati in acetone: le curve di assorbimento dei rispettivi estratti sono infatti molto simili. Inoltre diluendo alla miscela butanolo-acido acetico-HCl 0,5N (60:15:15) gli estratti ottenuti dai cefalopodi con HCl, si osserva una curva di assorbimento del tipo di quella già descritta per il pigmento labile nel precedente lavoro (7). Se-

guendo l'andamento delle curve di assorbimento relative agli estratti con HCl 2N è possibile osservare che il pigmento labile ottenuto si trasforma in un processo a due stadi in prodotti con un massimo a 470 m $\mu$  e una spalla a 500 m $\mu$  (figg. 3 e 4).

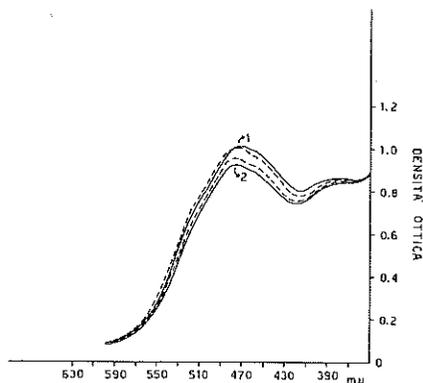


Fig. 4. — Trasformazione spettroscopica della sostanza labile estratta dalle teste di *Musca domestica* con HCl 2N. Le curve 1 e 2 rappresentano rispettivamente il prodotto iniziale e quello finale. Le curve tratteggiate mostrano gli stadi intermedi della trasformazione.

Alla fine della trasformazione è possibile identificare mediante cromatografia la diidroxantommatina (I) e la xantommatina (II) negli estratti acidi ottenuti sia dagli occhi dei cefalopodi che dalle teste di mosca.

Si ringrazia il sig. Antonio Cantilena per l'assistenza tecnica prestata.

Napoli, giugno 1971.

*Istituto di Chimica organica dell'Università di Napoli.*

#### LETTERATURA

- 1) FERNANDEZ-MÒRAN H. *Experimental Cell Research, Supp.*, **5**, 586, 1958.
- 2) KIRSCHFELD K., FRANCESCHINI N. *Kybernetich*, **6**, 1322, 1969.
- 3) BUTENANDT A. *Naturwissenschaften*, **46**, 461, 1959.
- 4) LINZEN B. *Naturwissenschaften*, **54**, 259, 1967.
- 5) BOWNESS S. M., WOLKEN J. J. J. *Gen. Physiol.*, **42**, 779, 1959.
- 6) WOLKEN J. J., BOWNESS J. M., SCHEER I. J. *Biochim. et Biophys. Acta*, **43**, 531, 1960.
- 7) BOLOGNESE A., SCHERILLO G. *Questo volume*, p. 15.

## Sul processo di polimerizzazione dei 5,6-diossindoli \*)

Nota del prof. Ernesto Fattorusso e del dott. Guido Cimino  
presentata dal socio ordinario Rodolfo Alessandro Nicolaus

(Adunanza del 5 giugno 1971)

RIASSUNTO. — In relazione alla reazione di polimerizzazione ossidativa del 5,6-diossindolo (I), è stato ossidato il 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III) con ossido d'argento in acido acetico ottenendosi prodotti polimerici a basso peso molecolare.

È risultato, inoltre, che tali prodotti derivano da una polimerizzazione *via* 4-7 di III. Molto verosimilmente prodotti analoghi si formano durante l'ossidazione di I.

SUMMARY. — In order to elucidate the pathway of oxidative polymerization of 5,6-dihydroxyindole, 2-carbomethoxy-5,6-dihydroxyindole was oxidized with  $Ag_2O$  in acetic acid, thus obtaining polymeric products of low molecular weight.

These products derive from polymerization of 2-carbomethoxy-5,6-dihydroxyindole *via* 4-7.

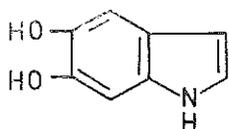
The spectral properties of these products indicate that similar products are formed during the oxidation of 5,6-dihydroxyindole.

L'ossidazione del 5,6-diossindolo (I), che rappresenta l'ultimo prodotto a struttura nota nella trasformazione della tirosina in melanina, è stata estesamente studiata [1], ma finora nessun intermedio tra questo monomero ed il polimero è stato isolato e caratterizzato.

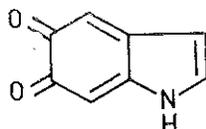
L'ossidazione enzimatica di I procede attraverso la formazione di un intermedio rosso con massimo di assorbimento nel visibile a 540  $m\mu$ , che, secondo MASON [2], è da attribuirsi alla presenza di 5,6-indolchinone (II), mentre, secondo BEER *et al.* [3], è dovuto alla presenza di bassi polimeri del 5,6-indolchinone (II). Successivamente BU'LOCK [4] ha evidenziato due stadi successivi della reazione, il primo caratterizzato da un  $\lambda_{max}$  a 530  $m\mu$ , attribuibile ad un 5,6-diossindolil-5,6-indolchinone, ed il secondo con  $\lambda_{max}$  a 540  $m\mu$ , probabilmente dovuto ad oligomeri a più alto peso molecolare della stessa natura.

---

\*) Una nota preliminare su queste ricerche è apparsa sul Rend. Acc. Sci. Fis. Mat., Napoli, 33, 381 (1966).



I



II

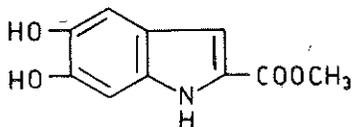
Onde poter ottenere più precise informazioni sul processo di polimerizzazione di I abbiamo tentato di isolare il prodotto di riduzione del composto con  $\lambda_{\max}$  a 530 m $\mu$ . L'ossidazione di I è stata compiuta in tre modi diversi:

- 1) Ossidazione con ossigeno in presenza di tirosinasi in tampone di fosfati a pH 6,8.
- 2) Ossidazione con nitrato di argento in tampone di acetato a pH 5,1.
- 3) Ossidazione con ossido di argento in etere etilico.

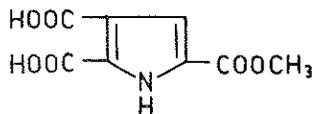
L'ossidazione è stata bloccata mediante riduzione con idrosolfito sodico nei primi due casi e mediante idrogenazione catalitica nel terzo. Si è dovuto interrompere la reazione quando nelle soluzioni era ancora presente 5,6-diossindolo (II), in quanto la colorazione rossa con un massimo di assorbimento a 530 m $\mu$  è osservabile soltanto nelle prime fasi della reazione quando I non è stato completamente ossidato.

L'esame elettroforetico e cromatografico dei prodotti di riduzione ha rivelato accanto ad I la presenza di composti di natura *o*-difenolica, che non è stato possibile isolare in quanto essi sono presenti nella miscela di reazione in piccolissime quantità ed inoltre si trasformano molto facilmente in prodotti bruni di tipo melaninico per azione dell'ossigeno atmosferico.

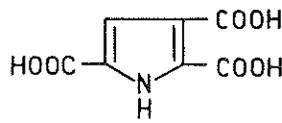
La mancanza di risultati conclusivi nell'ossidazione di I ci ha indotti a ripetere l'esperienza sul 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III), il quale per la sua minore reattività poteva dar luogo ad oligomeri più stabili e perciò più facilmente caratterizzabili; nello stesso tempo si poteva ragionevolmente pensare ad un processo di polimerizzazione molto simile a quello di I; infatti III, come il 5,6-diossindolo (II), per autossidazione in presenza di tirosinasi si trasforma in una sostanza polimerica bruna, amorfa, infusibile ed insolubile in tutti i solventi, che, sottoposta all'azione del permanganato, ha fornito, come era da attendersi da una sostanza di tipo melaninico [5],



III



IV



V

l'acido 2-carbometossi-4,5-pirroldicarbossilico (IV) e l'acido 2,3,5-pirroltricarbossilico (V).

Avendo così accertato che il 2-carbometossi-5,6-diossindolo può polimerizzare in maniera simile al 5,6-diossindolo, abbiamo tentato di isolare gli intermedi della reazione. A tale scopo si è preferito utilizzare al posto dell'ossidazione enzimatica, durante la quale gli intermedi non si accumulano, l'ossidazione con ossido di argento in acido acetico, condizioni nelle quali gli intermedi sono abbastanza stabili e si trasformano molto lentamente in prodotti bruni polimerici. Inoltre, quest'ultimo tipo di ossidazione presenta il vantaggio di essere di facile esecuzione e molto facilmente riproducibile.

Dibattendo una soluzione di III in acido acetico con un eccesso di ossido di argento a temperatura ambiente, si osserva dopo qualche minuto la comparsa di una colorazione rossa con un massimo di assorbimento nel visibile a 522 m $\mu$ , colorazione che persiste prolungando la reazione per qualche ora. Dopo tre minuti dalla comparsa della colorazione rossa, la reazione è stata bloccata, per aggiunta di un eccesso di zinco in polvere, ottenendosi una soluzione colorata in giallo, che, dopo concentrazione a piccolo volume e diluizione con acqua, è stata estratta con acetato di etile.

Per evaporazione del solvente si è ottenuto, con resa di circa il 75% rispetto al prodotto di partenza, un solido bruno (A) che all'analisi cromatografica ha rivelato non contenere III ma diversi prodotti che reagiscono con cloruro ferrico e che, per elettroforesi in tampone di borati a pH 8,7, migrano come una sola banda con mobilità identica a quella di III \*). Anche il prodotto di idrolisi alcalina di A dà reazione positiva con cloruro ferrico e migra in tampone di borati a pH 8,7 come una sola banda con mobilità elettroforetica a quella dell'acido 5,6-diossindol-2-carbossilico. La natura *o*-difenolica di A viene inoltre confermata dalle sue proprietà spettrali nell'UV ( $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  324 m $\mu$ ;  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-NaOH}}$  360 m $\mu$ ;  $\lambda_{\max}$  in tampone di borati a pH 8,7 336 m $\mu$ ) e da quello del suo prodotto di idrolisi alcalina ( $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$  321 m $\mu$ ;  $\lambda_{\max}$  in tampone di borati a pH 8,7 330 m $\mu$ ).

Dai dati sopraesposti appare probabile che A sia una miscela di oligomeri di III; d'altra parte, poichè per ossidazione permanganica esso fornisce unicamente l'acido 2-carbometossi-4,5-pirroldicarbossilico (IV), le unità devono essere legate attraverso le posizioni 4 e 7 (VI).

Poichè non è stato possibile effettuare un esame più approfondito di

\*) Devesi osservare che tali prodotti derivano per riduzione del composto con max a 522 m $\mu$  in quanto essi non sono presenti nella miscela di ossidazione di III prima del trattamento con zinco in polvere.

A, a causa delle difficoltà incontrate nel processo di purificazione, esso è stato trasformato in un derivato metilico sottoponendolo a trattamento con diazometano. Il prodotto di metilazione è costituito da due frazioni (C e D), di cui una (C) solubile in metanolo. Entrambe le frazioni mostrano mancanza di cristallinità ai raggi X e loro analisi sono in buon accordo con quelle calcolabili per polimeri di III quasi completamente metilati. La determinazione del peso molecolare, eseguita con un osmometro a tensione di vapore, ha fornito per C un valore di 755 e per D un valore di 2016. Gli spettri RMN in deuterocloroformio di entrambe le frazioni si presentano molto simili e mostrano tre bande allargate e centrate a  $\delta$  9,2 (1H), 7 (2H) e 3,8 (9H), attribuibili rispettivamente ai protoni dei raggruppamenti NH, ai protoni aromatici ed ai protoni dei metossili \*). Anche gli spettri UV sono uguali e presentano un massimo di assorbimento allargato a 313 m $\mu$ .

Dagli spettri IR (fig. 2) di C e D, pressochè identici si deduce la presenza di raggruppamenti NH (3460 e 3330  $\text{cm}^{-1}$ ), di estere (1718  $\text{cm}^{-1}$ ) e C-O-C (1280, 1230 e 1190  $\text{cm}^{-1}$ ). Infine, sulla frazione C è stato eseguito uno spettro di massa (fig. 1), nel quale si osserva uno ione molecolare a m/e e 468 che è anche il picco base, corrispondente ad un dimero del

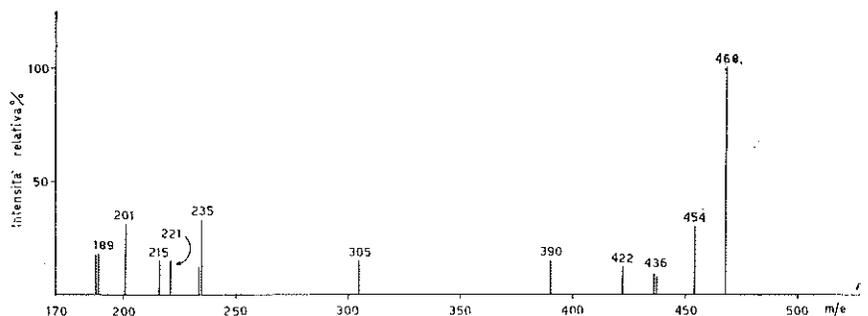


Fig. 1

2-carbometossi-5,6-dimetossindolo (VII) \*\*); non si notano invece segnali dovuti agli ioni molecolari degli oligomeri a più alto peso molecolare, che indubbiamente devono essere presenti nella miscela e che evidentemente non sono volatili nelle condizioni della esperienza.

\*) Devesi osservare che la integrazione delle aree delle tre bande può essere affetta da errori in quanto esse si presentano molto allargate.

\*\*\*) Gli ioni a m/e 454 e 436 sono probabilmente dovuti alla presenza nella miscela di prodotti parzialmente metilati.

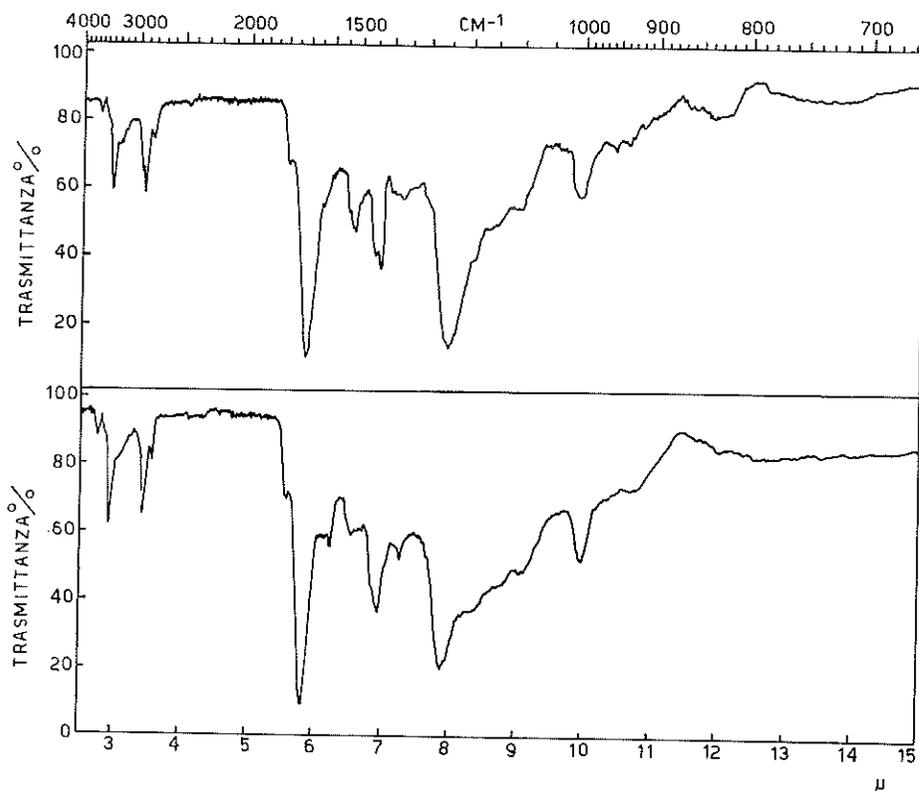
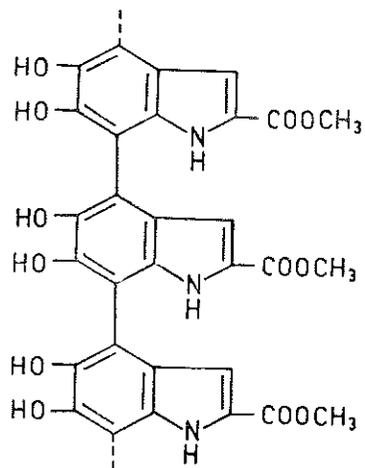
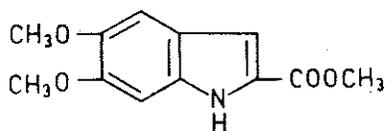


Fig. 2



VI



VII

Dai dati sopraesposti appare estremamente probabile che C e D siano degli oligomeri del 2-carbometossi-5,6-dirossindolo (III) quasi completamente metilati e che differiscano tra di loro unicamente per il peso molecolare. Ciò è ulteriormente avvalorato dal paragone dei dati spettrali di C e D con quelli del 2-carbometossi-5,6-dimetossindolo (VII), all'uopo preparato per metilazione con diazometano dal 2-carbometossi-5,6-dirossindolo (III) [ $\lambda_{\max}$  in metanolo 318 m $\mu$  ( $\epsilon=18000$ ) \*]; lo spettro IR è riportato in figura 3]. Lo spettro RMN di VII in deuterochloroformio presenta una banda allargata a  $\delta$  9,17 (1H, NH), un multipletto a  $\delta$  7 (3H, protoni aromatici) e 3 singoletti a  $\delta$  3,83, 3,85 e 3,87, le cui aree integrano complessivamente per nove protoni (OCH<sub>3</sub>).

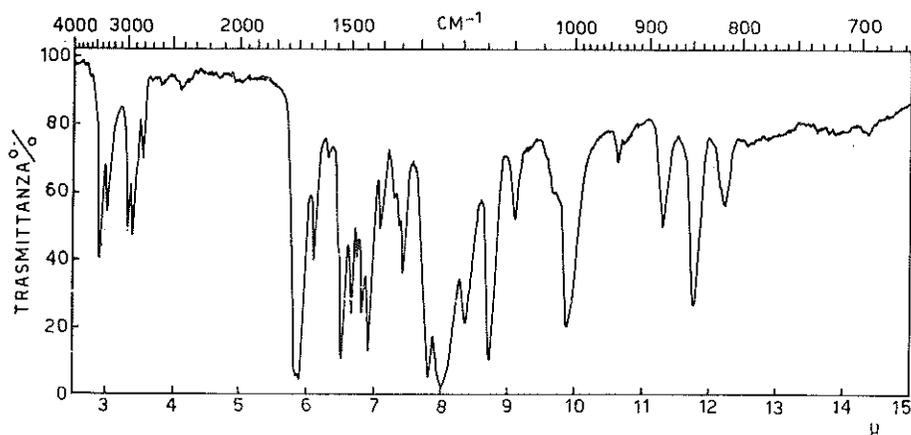


Fig. 3

Dai dati ottenuti appare chiaro che durante l'ossidazione di III il 2-carbometossi-5,6-indolchinone, che sicuramente rappresenta il primo stadio della reazione, polimerizza molto rapidamente determinando l'accumulo di oligomeri a bassa reattività ed a peso molecolare non molto elevato. Purtroppo l'elevata reattività degli intermedi dell'ossidazione del 5,6-dirossindolo (I) non ha permesso che, attraverso uno studio analogo, si potesse chiarire la fase finale della melanogenesi. Tuttavia, dai risultati da noi ottenuti, qualche utile considerazione può essere fatta su questo argomento soprattutto tenendo presente il massimo di assorbimento nel visibile che si osserva durante la polimerizzazione di I. In effetti già precedentemente BU'LOCK ed HARLEY-MASON [6] avevano avanzato dei dubbi che il 5,6-indolchinone (II) potesse presentare un massimo di assorbimento ad una lunghezza d'onda così elevata e per tale ragione essi ritenevano che il prodotto rosso, che si osserva du-

\*) Dal paragone degli spettri UV di VII di C e D appare evidente che nei polimeri le unità indoliche non sono in coniugazione e, quindi, non sono complanari.

rante la melanogenesi, fosse in effetti un polindolchinone o un polindolilindolchinone. Quest'ultima ipotesi ci sembra essere la più probabile alla luce dei nostri risultati; infatti, il massimo di assorbimento degli oligomeri di III (522 m $\mu$ ) è molto simile a quello che si osserva durante la melanogenesi da 5,6-diossindolo (I) anche se è da tenere presente che gli spettri sono stati registrati adoperando solventi diversi.

## PARTE SPERIMENTALE

I punti di fusione non sono corretti. Le analisi elementari sono state eseguite da E. THOMMEN (Dipartimento di Chimica Organica di Basilea). Gli spettri UV sono stati eseguiti con uno spettrofotometro Spectronic 505 (BAUSCH e LOMB). Gli spettri IR sono stati registrati in cloroformio con uno spettrofotometro Perkin-Elmer Infracord Mod. 137 E. Gli spettri RMN sono stati misurati con lo spettrometro Varian A-60. Lo spettro di massa della frazione C è stato effettuato a 300°C con lo spettrometro Hithachi-Perkin Elmer RMU-6 D, usando la tecnica dell'iniezione diretta del campione. La determinazione del peso molecolare delle frazioni C e D sono state eseguite in acetone con un osmometro a tensione di vapore MECHROLAB 302 (HEWLETT e PACKARD, Mountain View - U.S.A.).

Le cromatografie su carta sono state eseguite su Whatman N° 1 con tecnica discendente. Il cammino medio percorso dal solvente è stato di 20 cm circa. Le fasi mobili utilizzate sono state: HCl, HCl 0,005 N; BA<sub>2</sub>C, *n*-butanolo-acido acetico-acqua (20 : 1 : 4); PAmA *n*-propanolo-ammoniaca al 33%-acqua (6 : 3 : 1); EAmA, etanolo-ammoniaca al 33%-acqua (20 : 1 : 4).

Le elettroforesi su carta (Whatman N° 1) sono state effettuate in un apparecchio orizzontale (tempo di migrazione 90'; potenziale applicato 16V/cm) usando i seguenti elettroliti: FP, formiato di piridinio 0,05 M; BOR, tampone di borati 0,2 M a pH 8,7.

Gli *o*-difenoli sono stati rilevati spruzzando i cromatogrammi e gli elettroforegrammi sia con una soluzione etanolica di FeCl<sub>3</sub> al 3% (FeCl<sub>3</sub>), sia con una soluzione acquosa del sale di diazonio dell'acido solfanilico seguita da NaOH N (DZA). Quest'ultimo reattivo è stato anche impiegato per la rivelazione degli acidi pirrolici.

*Ossidazione del 5,6-diossindolo.* — a) *Autossidazione in presenza di tirosinasi.* — Una rapida corrente di ossigeno è stata fatta passare in una soluzione di 5,6-diossindolo (I) (10 mg), preparato secondo BEER *et al.* [7], e tirosinasi (1.000 U) in 200 ml di tampone di fosfati 0,2 M a pH 6,8. Dopo 150" il flusso di O<sub>2</sub> è stato interrotto e la soluzione rossa è stata decolorata per aggiunta di un eccesso di idrosolfito sodico. Dopo estrazione con acetato d'etile (100 ml in 5 porzioni), gli estratti acetatici riuniti sono stati evaporati

a secchezza sotto vuoto in un evaporatore rotante. Il residuo disciolto in acqua è stato cromatografato per banda su un foglio di Whatman N° 1 (HCl). Le bande con  $R_f$  0,35 è stato evaporato a secchezza ed il residuo, così ottenuto, è stato identificato con il 5,6-diossindolo (I), attraverso le sue proprietà cromatografiche su carta (HCl, BAcA) e spettrali (UV). Anche l'eluato della banda  $R_f$  0,2 è stato portato a secco ed analizzato per elettroforesi su carta (BOR); spruzzando l'elettroforegramma sia con  $FeCl_3$  che con DZA, si evidenzia una macchia con colorazione e mobilità elettroforetica eguale a quella di I.

b) *Nitrato di argento.* — Ad una soluzione di  $AgNO_3$  (20 mg in 6 ml di tampone di acetato a pH 5,1) sono stati aggiunti 10 mg di 5,6-diossindolo (I), disciolti in ml 1 di tampone di acetato a pH 5,1. Dopo 15" l'ossidazione è stata bloccata per aggiunta di un eccesso di idrosolfito sodico ed il precipitato allontanato per centrifugazione. Il super-natante è stato successivamente estratto con acetato di etile (100 ml in 5 porzioni) e gli estratti acetatici riuniti evaporati a secchezza. Il residuo, ripreso con acqua, è stato analizzato, come per l'ossidazione enzimatica, ottenendosi i medesimi risultati.

*Ossido di argento.* — Ad una soluzione di 5,6-diossindolo (I) (20 mg) in 50 ml di etere anidro è stato aggiunto  $Ag_2O$  (200 mg) e  $Na_2SO_4$  (200 mg) e la sospensione tenuta sotto vigorosa agitazione per 20'. Dopo filtrazione, la soluzione rosso-viola risultante è stata addizionata di Pd/C al 10% (2 mg) e tenuta in atmosfera di  $H_2$  fino a decolorazione. Dopo filtrazione, il solvente è stato allontanato per evaporazione sotto vuoto ed il residuo, ripreso con poca  $H_2O$ , analizzato come per le due precedenti ossidazioni, ottenendosi gli stessi risultati.

*Melanina da 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III).* — 500 Milligrammi di 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III) disciolti in 1 l. di tampone di fosfato a pH 6,8, sono stati addizionati di tirosinasi di fungo (500.000 U) e tenuti a 37° C in corrente di  $O_2$ . Dopo tre ore, la soluzione scura è stata acidificata con HCl conc. e la melanina precipitata è stata raccolta per centrifugazione, lavata ripetutamente con  $H_2O$ , con acetone ed infine seccata (400 ml). *Analisi:*

C 57,1 ; H 3,5 ; N 6,5 ;  $OCH_3$  (14,1% \*)

50 Milligrammi di tale prodotto, in 0,6 ml di  $K_2CO_3$  2 N, sono stati ossidati con una soluzione al 3% di  $KMnO_4$  (6,2 ml), aggiunta lentamente (30'); al termine della reazione si è distrutto l'eccesso di  $KMnO_4$  con  $Na_2SO_3$  ed

---

\*) Il valore dell'analisi del metossile, inferiore a quello calcolabile per un polimero del 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III), è sicuramente dovuto ad una parziale idrolisi del carbometossile, avvenuta nel corso della melanogenesi.

il precipitato, allontanato per filtrazione, è stato successivamente lavato con acqua. Ai filtrati, riuniti e portati a pH 4,5 con HCl 0,1 M, è stato aggiunto  $\text{CaCl}_2$  N (0,2 ml) e la soluzione, chiarificata per filtrazione, è stata, successivamente, acidificata al Congo con HCl conc. Dopo estrazione con etere (50 ml in 5 porzioni), gli estratti eteri riuniti sono stati evaporati a secchezza ed il residuo, analizzato cromatograficamente su carta (HCl, BA<sub>6</sub>A, PAmA, EAmA) ed elettroforeticamente (FP) ha mostrato contenere l'acido 2,3,5-pirroltricarbossilico (V) e l'acido 2-carbometossi-4,5-pirrolidicarbossilico (IV).

*Ossidazione del 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III).* — Ad una soluzione di 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III) (100 mg), sciolto in 600 ml di acido acetico glaciale sono stati aggiunti 500 mg di  $\text{Ag}_2\text{O}$  anidro e la sospensione tenuta sotto vigorosa agitazione per 10'. La soluzione colorata in rosso-viola è stata chiarificata per filtrazione e decolorata mediante un eccesso di zinco in polvere. Dopo filtrazione, la soluzione è stata concentrata a 40° C a piccolo volume (30 ml) e, dopo diluizione con  $\text{H}_2\text{O}$  (150 ml), estratta con acetato di etile (100 ml in 5 porzioni). Per evaporazione degli estratti acetatici riuniti, si è ottenuto un solido bruno A (75 mg) che, analizzato per cromatografia su carta (HCl, BA<sub>6</sub>A), ha dimostrato essere una complessa miscela di sostanze sensibili sia al  $\text{FeCl}_3$  \* - (verde) che al DZA (rosso) nessuna delle quali identificabile col 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III). Per elettroforesi su carta (BOR) A migra come una sola banda con mobilità identica a quella del 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III).

*Idrolisi alcalina di A.* — A 50 mg di A, disciolti in 10 ml di NaOH al 15%, sono stati addizionati 500 mg di  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; la soluzione risultante è stata tenuta a ricadere per 2 ore operando in corrente di azoto. Dopo acidificazione al Congo con HCl conc., la soluzione è stata estratta con *n*-butanolo e gli estratti butanolicci riuniti sono stati portati a secchezza (30 mg). Le caratteristiche cromatografiche e spettrali del residuo sono riportate nella parte generale.

*Ossidazione permanganica di A.* — 50 Milligrammi di A sono stati ossidati con  $\text{KMnO}_4$  al 3% in soluzione alcalina, come riportato precedentemente per la melanina da 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III), e i prodotti di degradazione, analogamente analizzati, hanno mostrato contenere l'acido 2,3,5-pirroltricarbossilico (V) e l'acido 2-carbometossi-4,5-pirroltricarbossilico (IV).

*Metilazione con diazometano di A.* — A mg. 100 di A, sospesi in etere etilico (5 ml), è stato aggiunto u neccesso di soluzione eterea di diazome-

---

\* ) È da osservare che tali sostanze sono assenti nella miscela di reazione prima della riduzione con zinco in polvere. Infatti, una piccola aliquota di tale soluzione, evaporata a secchezza e ripresa con pochissima  $\text{H}_2\text{O}$ , all'analisi cromatografica (HCl BA<sub>6</sub>A) ha mostrato non contenere alcuna sostanza che reagisca positivamente con  $\text{FeCl}_3$ .

tano (1 g in 60 ml); dopo 12 ore, l'eccesso di diazometano è stato distrutto con acido acetico ed il solvente è stato allontanato sotto vuoto. Si è ottenuto un residuo solido che è stato purificato mediante cromatografia su colonna di silice (30 g), usando come solvente prima cloroformio (200 ml) e, successivamente, acetato d'etile (200 ml).

L'eluato acetatico, evaporato a secchezza, ha lasciato un residuo (70 mg) in parte solubile in metanolo a caldo. La frazione solubile in metanolo, C, è stata cristallizzata da poco metanolo (25 mg, P. F. 174-180° C). La frazione insolubile, D, è stata cristallizzata da toluolo (35 mg, P. F. 248-254° C). All'analisi:

C trov. % C 60,40; H 5,13; N 5,83; —OCH<sub>3</sub> 35,64  
D trov. % C 60,27; H 5,23; N 5,39; —OCH<sub>3</sub> 36,19

Questi dati sono in buono accordo con quelli calcolabili per polimeri del 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III) parzialmente metilati.

Gli spettri UV, IR, NMR e di massa e le misure del peso molecolare sono riportati nella parte generale.

*Sintesi del 2-carbometossi-5,6-dimetossindolo (VIII).* — 400 Milligrammi di 2-carbometossi-5,6-diossindolo (III), sciolti in 5 ml di metanolo, sono stati trattati con un eccesso di diazometano (1 g in 100 ml di etere etilico) a temperatura ambiente; dopo 12 ore, la soluzione è stata evaporata a secchezza ed il residuo purificato per cristallizzazione da benzene (200 mg, piccoli prismi, P. F. 167-169° C). All'analisi:

trov. % : —OCH<sub>3</sub>, 39,5  
calc. % : —OCH<sub>3</sub>, 39,6

Gli spettri UV, IR, NMR sono riportati nella parte generale.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) NICOLAUS R. A., *Melanins*, Hermann, Paris (1968).
- 2) MASON H. S. *J. Biol. Chem.*, **172**, 83 (1958).
- 3) BEER R. S. S., BROADHURST T. e ROBERTSON A. J. *Chem. Soc.*, 1947 (1954).
- 4) BU'LOCK J. D. *Arch. Biochem. Biophys.*, **91**, 189 (1960).
- 5) PIATTELLI M., FATTORUSSO E., MAGNO S. e NICOLAUS R. A. *Tetrahedron*, **18**, 941 (1962).
- 6) BU'LOCK J. D. e HARLEY-MASON S. J. *Chem. Soc.*, 703 (1951).
- 7) BEER R. S. S., CLARKE K., KHORANA H. G., e ROBERTSON A. J. *Chem. Soc.*, 223 (1968).

# Mathematical Systems With Mixed Structures Solutions of Certain Functional Integral and Integro-differential Equations

*Nota del prof. Mehmet Namik Öguztörelî<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>  
presentata dal socio ordinario Carlo Miranda*

(Adunanza del 5 giugno 1971)

*Dedicated to Professor  
D. MANGERON  
on his 65 th anniversary*

RIASSUNTO. — In questa nota vengono date le soluzioni di certe equazioni di tipo funzionale integrale e funzionale integro-differenziale.

SUMMARY. — In this paper the solutions of certain functional integral and integro-differential equations are given.

1. - Recently, D. MANGERON and the author investigated in this journal and in the other periodicals several mathematical systems with mixed structures [2] - [11]. In the present note we consider certain functional integral and integro-differential equations related with the classical functional equation of Jensen [1].

We begin with the following functional integral equation

$$(1) \quad 2 F\left(\frac{x+y}{2}\right) = F(x) + F(y) + \\ + \lambda \left\{ \int_0^x K(x-\xi) F(\xi) d\xi + \int_0^y K(y-\eta) F(\eta) d\eta \right\},$$

which reduces to the Jensen's functional equation for  $\lambda = 0$ . Here  $x$  and  $y$  are real variables,  $\lambda$  is a real parameter and  $K(x)$  is a continuous function

---

<sup>1)</sup> Department of Mathematics, University of Alberta, Edmonton 7, Alberta, Canada.

<sup>2)</sup> This work was partly supported by the National Research Council of Canada under the Grant NRC-A4345 through the University of Alberta.





We now differentiate the first equation in (10) with respect to  $x$ , which yields

$$(11) \quad F_0^{(n+1)}\left(\frac{x+y}{2}\right) = F_0'(x) \equiv c$$

where  $c$  is a constant, since the left hand side of Eq (11) depends on  $y$ , but the right hand side does not. Hence,  $F_0(x) = cx + b$ , where  $b$  is another constant. We now substitute this expression into the first equation of (10). In this way we find  $b = c = 0$ , i.e.,

$$(12) \quad F_0(x) \equiv 0.$$

Consequently we have

$$(13) \quad 2 F_1^{(n)}\left(\frac{x+y}{2}\right) = F_1(x) + F_1(y)$$

by virtue of Eq (10) and (12). The  $(n+1)$ -times differentiable solution of Ed (13) is  $F_1(x) \equiv 0$  which can be established by the similar argument. Repeating this process we see that all  $F_m(x)$  are identically zero. Therefore  $F(x) \equiv 0$  is the only  $n$ -times differentiable solution of Eq (93).

3. - Using the techniques of the previous sections we can easily show that  $F(x) \equiv 0$  is the only  $n$ -times differentiable solution of the functional integro-differential equation

$$(14) \quad 2 F\left(\frac{x+y}{2}\right) = F^{(n)}(x) + F^{(n)}(y) + \\ + \lambda \left\{ \int_0^x K(x-\xi) F(\xi) d\xi + \int_0^y K(y-\eta) F(\eta) d\eta \right\},$$

where  $K(x)$  being as in § 2.

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] ACZEL J., *Lectures on Functional Equations and Their Applications*. Academic Press, New York and London, 1966.
- [2] MANGERON D., OGUZIÖRELI M. N., *Sur une Equation Fonctionnelle-Différentielle aux Différences*. Bull. Acad. Roy. Sci. Belgique, Serie 5, Vol. 57 (1970), pp. 447-550.

- [3] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Sur une equation Linéaire Fonctionnelle-Différentielle-aux Différences*. Bull. Acad. Roy. Sci. Belgique, Serie 5, Vol. 56 (1970), pp. 451-455.
- [4] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Sur les Solutions de Certaines Equation Fonctionnelles-Différentielles- aux Différences*. Revue Romaine Math. Pures et Appl., Vol. 15 (1970), pp. 1471-1479.
- [5] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Sur Certaines Equations Fonctionnelles-Différentielles-aux Différences*. Proc. Japan Acad. Sci., Vol. 46 (1970), pp. 524-528.
- [6] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Problèmes Concernant les Systèmes Mathématiques aux Structures Entremêlées - Sur les Solutions d'une Classe d'Equations Fonctionnelles à Retardement*. Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 39-e Année (1970), pp. 227-230.
- [7] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Sur les Solutions d'une Classe d'Equations Intégro-Fonctionnelles aux Différences et Opérateur Polyvibrantes*. C. r. Acad. Sci., Paris, Vol. 271A (1970), pp. 309-312.
- [8] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Mathematical Systems with Mixed Structures - On a Class of Linear and Nonlinear Functional-Integral Equations* (Russian). Doklady Akad. Nauk SSR-Moscow, Vol. 196, No. 2 (1971), pp. 293-295.
- [9] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Mathematical Systems with Mixed Structures. On the Solutions of a Class of Linear Functional Integro-Differential Equations*. Doklady Akad. Nauk SSR-Moscow, Vol. 196, No. 3 (1971), pp. 523-526.
- [10] MANGERON D., OGUZTÖRELI M. N., *Equazioni Matematiche con Strutture Composite. Sulle soluzioni di alcune classi di Equazioni integro-differenziali funzionali lineari e nonlineari*. Rend. Accad. Sci. Fis. e Mat. Napoli, Serie 4, Vol. 37 (1970), pp. 107-113.
- [11] OGUZTÖRELI M. N., *Mathematical Systems with Mixed Structures. Functional Integro-Differential Equations of Cauchy's Type*. Bull. Acad. Roy. Sci. Belgique, Serie 5, Vol. 57 (1971), pp. 751-756.

# Su un'interpretazione del trasporto misto di Fermi nella cinematica dei sistemi continui in Relatività generale

*Nota del dott. Renato Grassini  
presentata dal socio ordinario Carlo Tolotti*

(Adunanza del 5 giugno 1971)

RIASSUNTO. — Si osserva che, nella cinematica di un sistema continuo  $S$  in Relatività generale, il fluido di riferimento  $R$  va inteso come un continuo alla Cosserat e si dimostra che, nella scelta dei triedri di  $R$ , vi è completa equivalenza fra i criteri di sceglierli in modo che essi, lungo la traiettoria d'universo della generica particella di  $S$ , siano legati da un trasporto misto di Fermi oppure da una successione di trasformazioni infinitesime di Lorentz senza rotazione.

SUMMARY. — It is remarked that, in the kinematics of a continuum  $S$  in general Relativity, the fluid of reference  $R$  must be meant as a Cosserat continuum and it is proved that, as regards the choice of  $R$  trihedrons, are fully equivalent the criterions of choosing them such that they, along the world line of a particle  $S$ , are connected by a Fermi mixed transport or by a set of Lorentz infinitesimal transformations without rotation.

## I. INTRODUZIONE.

Siano  $V_4$  la varietà spazio-tempo della Relatività generale,  $\Lambda$  la congruenza (del genere tempo) delle linee di corrente in  $V_4$  di un sistema continuo  $S$  e  $\Gamma$  un'altra congruenza di  $\infty^3$  curve del genere tempo, rappresentativa in  $V_4$  di un fluido di riferimento  $R$ .

Nella cinematica (locale) di  $S$  relativa ad  $R$  si descrivono le caratteristiche del moto di  $S$ , nell'intorno della sua generica particella  $p$ , rispetto ai successivi osservatori solidali alle singole particelle  $p_0$  del riferimento  $R$  su cui  $p$  viene via via a sovrapporsi (nel seguito si dirà brevemente « *successivi osservatori  $p_0$*  »).

A fondamento di tale cinematica si presenta anzitutto la seguente questione:

a) assegnare un criterio per definire le misure di spazio e tempo effettuate istante per istante da un osservatore solidale alla generica particella  $p_0$  di  $R$ .

In proposito, il modo più semplice di generalizzare (localmente) ad un

riferimento fluido R le ordinarie definizioni di misure, valide in un riferimento inerziale della Relatività ristretta, è dato dal seguente criterio di MÖLLER <sup>1)</sup> (interpretato geometricamente in  $V_4$  da CATTANEO <sup>2)</sup> in termini di piattaforme spaziali e direzioni temporali associate al riferimento R):

A) *Le misure di grandezze locali di spazio e di intervalli elementari di tempo, effettuate ad un dato istante da un osservatore solidale alla particella  $p_0$  di R, si assumono coincidenti con le corrispondenti misure effettuate dal sistema inerziale proprio di  $p_0$  in quell'istante.*

Evidentemente, nella cinematica di S relativa ad R, la descrizione dell'evoluzione rispetto ad R dell'elemento lineare di S dipende dalla scelta dei triedri ortogonali costituenti la parte spaziale dei sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$ . Ciò mette in evidenza che, affinché la cinematica in questione sia definita, il fluido di riferimento R va inteso come un *continuo alla Cosserat*, dato che esso è da pensarsi costituito non soltanto da un insieme di  $\infty^3$  particelle (ideali)  $p_0$  comunque mobili, ma anche da un insieme di  $\infty^3$  triedri ortogonali ciascuno con origine in una particella  $p_0$  e con orientamento a priori comunque variabile durante la storia di  $p_0$ .

In corrispondenza, dunque, a siffatto carattere del fluido di riferimento R, si presenta la seguente altra questione:

b) assegnare un criterio di scelta dei triedri spaziali associati ai sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$ .

A tale riguardo, nei lavori di CASTAGNINO <sup>3)</sup> e ROMANO <sup>4)</sup>, i quali utilizzano il trasporto misto di Fermi per definire le posizioni indeformate rispetto ad R dell'elemento lineare di S, è implicitamente adottato il seguente criterio:

B) *I triedri spaziali, associati ai sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$ , si scelgono in modo che le terne ortonormali ( $\mathbf{e}_\alpha$ ) di vettori che li rappresentano in  $V_4$  siano ottenibili da una di esse mediante un trasporto misto di Fermi lungo la traiettoria d'universo della particella  $p$  di S.*

A tale criterio, nel caso particolare  $\Gamma \equiv \Lambda$  (cinematica intrinseca), si attengono del resto anche EHLERS <sup>5)</sup> e SYNCE <sup>6)</sup>; naturalmente tali autori fanno uso del trasporto ordinario di Fermi, a cui il trasporto misto si riduce nel caso menzionato.

Del criterio B) manca, nei lavori citati, una chiara giustificazione. Nella presente Nota mi propongo di fornirne una che mi è sembrata degna

<sup>1)</sup> Cfr. [6], pag. 223, 224.

<sup>2)</sup> Cfr. [5], pag. 152.

<sup>3)</sup> Cfr. [3], pag. 186.

<sup>4)</sup> Cfr. [4], pag. 345.

<sup>5)</sup> Cfr. [1], pag. 203.

<sup>6)</sup> Cfr. [2], pag. 170.

di essere esposta. A tale proposito, osservo anzitutto, in relazione alla questione b), che, come in un riferimento inerziale della Relatività ristretta si presenta naturale il criterio di associare a tutte le particelle del solido di riferimento terne ortogonali di assi paralleli e concordi, così in un qualsiasi riferimento fluido  $R$  si presenta spontaneo il criterio di associare ai sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$  triedri ortogonali tali che, localmente, appaiano non ruotati l'uno rispetto all'altro. Quindi, poiché il passaggio dall'uno all'altro di siffatti sistemi inerziali si ritiene espresso, in Relatività ristretta, da una trasformazione infinitesima di Lorentz senza rotazione e, d'altra parte, le considerazioni della Relatività ristretta si assumono valide localmente in Relatività generale, sorge spontaneo attenersi al seguente criterio:

*B') I triedri spaziali, associati ai sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$ , si scelgono in modo che, comunque se ne considerano due infinitamente prossimi, i relativi sistemi inerziali siano legati da una trasformazione infinitesima di Lorentz senza rotazione.*

Come dimostro al n. 4, dopo aver premesso al n. 3 una proprietà differenziale delle trasformazioni infinitesime di Lorentz senza rotazione, vi è completa equivalenza tra gli enunciati B) e B'), il che costituisce la preannunciata giustificazione del criterio B) e quindi un'interpretazione del trasporto misto di Fermi in esso utilizzato.

## 2. RICHIAMI SULLA DECOMPOSIZIONE LOCALE DI $V_4$ IN SPAZIO E TEMPO ASSOCIATI AL RIFERIMENTO $R$ .

Denotato con  $\mathbf{Y}$  il campo dei vettori unitari tangenti alle curve di  $\Gamma$ , siano  $T_x$  lo spazio vettoriale tangente a  $V_4$  in un suo punto  $x$ ,  $\Theta_x$  il sottospazio dei vettori collineari a  $\mathbf{Y}$  e  $\Sigma_x$  il sottospazio, propriamente euclideo, dei vettori ortogonali a  $\mathbf{Y}$ ; siano inoltre  $p_0$  la particella di  $R$  avente come traiettoria d'universo la curva di  $\Gamma$  passante per  $x$ ,  $(\mathbf{e}_\alpha)$ <sup>7)</sup> una qualunque base ortonormale di  $\Sigma_x$  e, conseguentemente,  $(\mathbf{e}_i) = (\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{Y})$  una base ortonormale di  $T_x$ . È noto che si può trattare un intorno di  $x$  come uno spazio-tempo di Minkowski ed il sistema  $(x, \mathbf{e}_i)$  come un sistema inerziale di riposo istantaneamente per  $p_0$ ; tale sistema ammette, in  $V_4$ ,  $\Theta_x$  come asse dei tempi e  $\Sigma_x$  come iperpiano rappresentante lo spazio fisico nell'istante considerato. Da A) discende che  $\Theta_x$  e  $\Sigma_x$  rappresentano in  $V_4$  il tempo e lo spazio associati in un dato istante ad un osservatore solidale alla particella  $p_0$  di  $R$ ; ad essi CATTANEO dà i nomi di direzione temporale e piattaforma spaziale localmente associate al riferimento  $R$ .

<sup>7)</sup> Gli indici greci variano da 1 a 3; quelli latini da 0 a 3.

Per ogni vettore  $\mathbf{v} \in T_x$  sussiste la seguente decomposizione:

$$(2.1) \quad \mathbf{v} = A \boldsymbol{\gamma} + \mathfrak{S}_\Sigma(\mathbf{v})$$

con

$$(2.2) \quad \boldsymbol{\gamma} \cdot \mathfrak{S}_\Sigma(\mathbf{v}) = 0.$$

In un sistema di coordinate locali  $(x^i)$  si ha:

$$(2.3) \quad \mathfrak{S}_\Sigma(v_i) = \gamma_{ij} v^j$$

con

$$(2.4) \quad \gamma_{ij} = g_{ij} + \gamma_i \gamma_j$$

e

$$(2.5) \quad A = - \gamma_i v^i.$$

Osserveremo altresì che sulla generica curva  $l \in \Lambda$  si può assumere un parametro  $y^0$  tale che lungo  $l$  si abbia:

$$(2.6) \quad dy^0 = - \gamma_i dx^i;$$

da (2.5) e A), segue che la quantità  $dy^0/c$  coincide con l'intervallo elementare di tempo misurato durante il moto di  $p$  da un osservatore solidale alla particella  $p_0$  di  $R$  su cui  $p$  è istantaneamente sovrapposta (intervallo elementare di tempo standard).

### 3. UNA PROPRIETÀ DIFFERENZIALE DELLE TRASFORMAZIONI INFINITESIME DI LORENTZ SENZA ROTAZIONE.

Per il carattere localmente minkowskiano della varietà  $V_4$ , ad ogni punto  $x \in V_4$  si può associare un intorno identificabile, al primo ordine, con uno spazio-tempo della Relatività ristretta; conseguentemente, è possibile ritenere gli spazi vettoriali tangenti a  $V_4$  nei punti di tale intorno tra loro isomorfi e quindi identificabili con l'unico spazio vettoriale  $T_x$ .

Sia ora  $\mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i(y^0)$  una tetrad di vettori, definiti sulla traiettoria d'universo  $l$  di una particella  $p$  di  $S$ , tali che in ciascun punto di  $l$  si abbia:

$$(3.1) \quad \mathbf{e}_0 \equiv \boldsymbol{\gamma}$$

$$(3.2) \quad \mathbf{e}_\alpha \cdot \boldsymbol{\gamma} = 0, \quad \mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_\beta = \delta_{\alpha\beta}.$$

Essa rappresenta (n. 2), al variare di  $y^0$ , i sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$  (per qualunque scelta della terna spaziale  $(\mathbf{e}_a)$ ).

Indicate con  $(\mathbf{e}_i)$  ed  $(\mathbf{e}'_i)$  le tetradi ortonormali corrispondenti ai valori infinitamente prossimi  $y^0$  ed  $y^0 + dy^0$  del parametro, per le considerazioni su premesse si può porre:

$$(3.3) \quad \begin{cases} \mathbf{e}'_i = \mathbf{e}_i + d\mathbf{e}_i \\ d\mathbf{e}_i = \varepsilon_i^j \mathbf{e}_j \end{cases}$$

dove le  $\varepsilon_j^i$  sono da riguardarsi come infinitesimi del primo ordine. Se i triedri spaziali associati ai sistemi inerziali rappresentati da  $(\mathbf{e}_i)$  ed  $(\mathbf{e}'_i)$  appaiono non ruotati l'uno rispetto all'altro, le  $\varepsilon_j^i$  soddisfano le condizioni <sup>6)</sup>:

$$(3.4) \quad \varepsilon_{\beta}^{\alpha} = \varepsilon_0^0 = 0, \quad \varepsilon_{\alpha}^0 = \varepsilon_0^{\alpha}.$$

Alla trasformazione (3.3), (3.4) si suol dare il nome di *trasformazione infinitesima di Lorentz senza rotazione*.

Vale il seguente teorema:

I) *Condizione necessaria e sufficiente affinché le tetradi  $(\mathbf{e}_i)$  ed  $(\mathbf{e}'_i)$  siano legate da una trasformazione infinitesima di Lorentz senza rotazione è che si abbia*

$$(3.5) \quad \mathfrak{S}_{\Sigma} (d\mathbf{e}_a) = 0.$$

Dimostriamo anzitutto che la condizione (3.5) è necessaria, supponendo che per le due tetradi  $(\mathbf{e}_i)$ ,  $(\mathbf{e}'_i)$  valgano le (3.3), (3.4).

Tenendo conto di (3.1), si ha da (3.3)

$$(3.6) \quad d\mathbf{e}_p = \varepsilon_p^{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha} + \varepsilon_p^0 \boldsymbol{\Upsilon}$$

da cui, per le (3.4), segue

$$(3.7) \quad d\mathbf{e}_p = \varepsilon_p^0 \boldsymbol{\Upsilon};$$

la (3.7), ricordando la decomposizione (2.1), equivale alla (3.5), la cui necessità resta così dimostrata.

Passiamo a provare che la condizione (3.5) è sufficiente, supponendo che per le due tetradi ortonormali  $(\mathbf{e}_i)$ ,  $(\mathbf{e}'_i)$  valgano le (3.3), (3.5).

<sup>6)</sup> Cfr. [6], pag. 118.

Da (3.3), per le condizioni di ortonormalità (3.2), si deducono, trascurando gli infinitesimi di ordine superiore al primo, le condizioni

$$\varepsilon_i^k e_j \cdot e_k = - \varepsilon_j^k e_i \cdot e_k$$

da cui, in particolare, si ricava

$$(3.8) \quad \varepsilon_0^0 = 0, \quad \varepsilon_0^\alpha = \varepsilon_\alpha^0.$$

Da (3.5), inoltre, si deduce una relazione del tipo (3.7) che, confrontata con (3.6), conduce a

$$(3.9) \quad \varepsilon_p^\alpha = 0.$$

Le (3.8), (3.9) mostrano che la trasformazione infinitesima di Lorentz tra  $(\mathbf{e}_i)$  ed  $(\mathbf{e}_i')$  è senza rotazione, come dovevasi dimostrare.

#### 4. EQUIVALENZA TRA I CRITERI B) E B').

Da quanto esposto nel n. precedente si deduce che i triedri spaziali associati con il criterio B') ai sistemi inerziali propri dei successivi osservatori  $p_0$  sono rappresentati in  $V_4$  da tutte e sole le terne  $(\mathbf{e}_\alpha)$  soddisfacenti lungo la curva  $l$  le condizioni (3.2), (3.5).

L'equivalenza di B') con il criterio B) è provata dal seguente teorema:

II) *Le terne  $\mathbf{e}_\alpha = \mathbf{e}_\alpha(y^0)$  soddisfacenti (3.2), (3.5) sono tutte e sole le soluzioni del sistema differenziale, che definisce il trasporto misto di Fermi*

$$(4.1) \quad \frac{\nabla e_\alpha^i}{d y^0} = \gamma^i e_\alpha^j \frac{\nabla \gamma_j}{d y^0}$$

verificanti le condizioni di ortonormalità iniziali

$$(4.2) \quad \left\{ \begin{array}{l} (e_\alpha^i \gamma_i)_{x^0} = 0 \\ (e_\alpha^i e_{\beta i})_{x^0} = \delta_{\alpha\beta} \end{array} \right.$$

In (4.1), (4.2) le quantità  $e_\alpha^i$ ,  $\gamma^i$  denotano le componenti dei vettori

$\mathbf{e}_\alpha, \boldsymbol{\gamma}$  in un qualunque sistema di coordinate,  $\frac{\nabla}{dy^0}$  è il simbolo di derivazione assoluta,  $x^0$  denota un punto comunque prefissato su  $l$ .

Poiché le condizioni (3.5), (3.2) sono espresse, in un qualunque sistema di coordinate, dalle equazioni:

$$(4.3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{S}_\Sigma \left( \frac{\nabla e_{\alpha^i}}{dy^0} \right) = 0 \\ \frac{d}{dy^0} (e_\alpha^i \gamma_i) = 0 \\ \frac{d}{dy^0} (e_\alpha^i e_{\beta_i}) = 0 \end{array} \right.$$

e dalle condizioni di ortonormalità iniziali (4.2), per dimostrare il teorema II) occorre provare l'equivalenza dei problemi (4.3)-(4.2) e (4.1)-(4.2).

A tale scopo rileveremo che, ricordando le formule (2.3) e (2.4), si deduce da (4.3)<sub>2</sub> :

$$(4.4) \quad \mathfrak{S}_\Sigma \left( \frac{\nabla e_{\alpha^i}}{dy^0} \right) = \frac{\nabla e_{\alpha^i}}{dy^0} - \gamma^i e_\alpha^j \frac{\nabla \gamma_j}{dy^0}$$

la quale mostra che un vettore  $\mathbf{e}_\alpha(y^0)$ , soddisfacente le condizioni (4.3)<sub>1</sub> e (4.3)<sub>2</sub>, è soluzione di (4.1). Inversamente, se  $\mathbf{e}_\alpha(y^0)$  è soluzione di (4.1), è immediato verificare che soddisfa la condizione (4.3)<sub>2</sub> e conseguentemente, per (4.4), anche la condizione (4.3)<sub>1</sub>.

Onde il sistema (4.3)<sub>1</sub>-(4.3)<sub>2</sub> è equivalente al sistema (4.1), cosicché, affinché il teorema II) sia completamente provato, resta da mostrare che ogni terna  $(\mathbf{e}_\alpha)$ , che sia soluzione del problema (4.1)-(4.2), verifica altresì la condizione (4.3)<sub>3</sub>.

Invero, per i vettori di tale terna, si ha

$$\begin{aligned} \frac{d}{dy^0} (e_\alpha^i e_{\beta_i}) &= e_\alpha^i \frac{\nabla e_{\beta_i}}{dy^0} + e_\beta^i \frac{\nabla e_{\alpha_i}}{dy^0} \\ &= (e_\alpha^i \gamma_i) e_\beta^j \frac{\nabla \gamma_j}{dy^0} + (e_\beta^i \gamma_i) e_\alpha^j \frac{\nabla \gamma_j}{dy^0} \end{aligned}$$

donde segue la (4.3)<sub>3</sub> tenendo presente che, in ogni punto di  $l$ , è, per (4.3)<sub>2</sub> e (4.2)<sub>1</sub>,

$$e_\alpha^i \gamma_i = 0.$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] EHLERS J., *Relativistic hydrodynamics and its relation to interior solutions of the gravitational field equations*, in *Recent developments in general Relativity*, Pergamon press (1962).
- [2] SYNGE J. L., *Relativity: the general theory*, Amsterdam (1960).
- [3] CASTAGNINO M., *Sulle congruenze di curve nulle in una varietà riemanniana a metrica iperbolica normale*. Rend. di Mat., Roma, vol. XXII (1959).
- [4] ROMANO A., *Sul gradiente relativo di deformazione in Relatività generale*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., vol. XXXVI (1969), Napoli.
- [5] CATTANEO C., *Introduzione alla teoria einsteiniana della gravitazione*. Vol. I, Roma (1960).
- [6] MÖLLER C., *The theory of Relativity*. Oxford (1962).

## Le acque di Fiuggi considerate dal punto di vista pedologico \*)

*Nota dei dott. Enrico Franco ed Angelo Ramunni  
presentata dal socio ordinario Antonio Scherillo*

(Adunanza del 6 novembre 1971)

RIASSUNTO. — Dapprima si accerta, mediante indagini chimiche e chimico-fisiche, lo stato di profonda alterazione dei tufi vulcanici della Conca di Fiuggi, con particolare riguardo alle acquisite intense attività superficiali, cui è dovuto il « potere assorbente » dei materiali.

Indi, attraverso prove di percolazione eseguite in laboratorio, si dimostra che le acque che alimentano le rinomate sorgenti di Fiuggi, anche se provenienti dall'infiltrazione delle rocce calcaree dei monti che delimitano la Conca, conseguono il basso grado di mineralizzazione ed il particolare tipo di mineralizzazione che le distinguono, attraversando il materiale tufaceo.

SUMMARY. — The advanced weathering stage of volcanic tuffs of Fiuggi Valley and namely the acquired colloidal properties with which the « adsorptive power » of materials is associated, has been evaluated through chemical and physiochemical investigations.

Moreover, by means of percolation tests carried out in laboratory, it has been demonstrated that the low and characteristic salts content of the world-famous Fiuggi springs, which probably arise from the infiltration of calcareous mountains surrounding the Valley, is related to percolation through the tuffs.

Le acque della Conca di Fiuggi hanno attirato l'interesse degli studiosi fin dal secolo XVI in virtù delle loro proprietà terapeutiche.

Assai numerose pertanto si annoverano le memorie intese a celebrarne la storia, ad illustrarne la particolare composizione mineralogica, a vantarne e ad interpretarne l'efficacia medicamentosa, memorie per le quali si rimanda alle rassegne fattene dal MELI (17), dal CREMA (6) ed a quella più recente di LIPPI BONCAMBI (15).

Che le acque in questione debbano i particolari pregi che le distinguono, alla circostanza che sgorgano dai tufi vulcanici, fu ben presto intuito; e non sono mancate al riguardo rigorose dimostrazioni, ma limitatamente ad alcune proprietà, quali la radioattività ed il contenuto in tracce di alcuni metalli rari (6, 7, 20).

---

\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

Sui fattori e sul chimismo che consentono alle acque, anche se provenienti dalla infiltrazione delle rocce calcaree, di conseguire un grado di mineralizzazione oltremodo basso, spogliandole dell'accumulo eventuale di sali di calcio, e di acquistare il particolare tipo di mineralizzazione, non si ha alcun riferimento. La ragione di ciò va ricercata indubbiamente nella circostanza che il fenomeno delle acque della Conca di Fiuggi non è stato finora indagato nell'ambito della pedologia, disciplina assurta relativamente di recente al rango di scienza, di cui i rapporti, che si intrecciano tra i terreni e le soluzioni circolanti, costituiscono uno degli argomenti fondamentali.

#### RICHIAMI GEO-MORFOLOGICI SULLA CONCA (6).

L'ossatura della Conca di Fiuggi è costituita dai calcari cretacei, disposti grosso modo come un enorme tronco di piramide a base triangolare. La parte centrale di questo vasto bacino è ricoperta da materiali piroclastici, provenienti dal Vulcano Laziale o dai vicini Vulcani Ernici oppure da entrambi; e quivi trasportati dai venti oppure dalle acque meteoriche per erosione dei depositi originari dei monti calcarei, che delimitano la Conca. Il materiale vulcanico è costituito di particelle minute, di dimensioni non mai superiori ai mm 2; variamente cementato, di rado esso assume la consistenza litoide; la deposizione è a strati leggermente inclinati verso sud; la composizione meccanica è visibilmente varia, sicchè strati argillosi, meno permeabili, si alternano talvolta con strati sabbiosi più permeabili. In corrispondenza delle erosioni delle vallecole compaiono in molti punti delle sorgenti di contatto; fra queste le rinomate fonti Bonifacio VIII, all'origine della valletta Spalacato, e Anticolana, nell'altra valletta detta Pantano, ed un altro gruppo di polle, dette Fontanelle, ad un paio di Km a sud-est delle prime, ormai abbandonate.

Ad alimentare tali sorgenti si ammette, in base a numerose osservazioni e considerazioni, che concorrano in misura rilevante le acque derivanti dal fenomeno carsico, che si accerta diffuso sulle masse calcaree che sovrastano alla valle.

#### LO STATO DI ALTERAZIONE DEI TUFI.

*Prelevamento.* - Nei pressi della fonte Bonifacio VIII, sul lato sinistro dell'ingresso a sud, in corrispondenza della scarpata di erosione si mette in evidenza una serie di n. 6 strati; di questi, a partire dal terzo, sono

stati prelevati n. 4 campioni, essendo stati trascurati lo strato del terreno vegetale sottostante al bosco di castagni e lo strato successivo, entrambi considerati in altra occasione (22).

Più a sud, lungo il raccordo con l'autostrada, è venuta in luce una serie di n. 12 strati; di questi, a metri 300 dall'incrocio con la strada per il lago di Canterno, sono stati prelevati n. 2 campioni, l'undicesimo ed il dodicesimo a partire dall'alto.

*Metodi.* - L'analisi chimica totale è stata eseguita secondo gli schemi classici. Gli ossidi liberi sono stati estratti secondo il metodo all'idrosolfito di ANGUILLERA e JACKSON (1); i materiali amorfi con NaOH 0,5 N secondo HASHIMOTO e JACKSON (12). La variabilità della capacità di scambio con il pH è stata accertata secondo AOMINE e JACKSON (2).

La presenza di materiale allofanico è stata confermata con il saggio al NaF di FIELDS e PERROTT (10), recentemente sviluppato da BRACEWELL, CAMPBELL e MITCHELL (5).

Per la determinazione delle basi di scambio è stato seguito il metodo all'acetato di ammonio a pH 7. L'idrogeno e l'alluminio di scambio sono stati accertati secondo il metodo di YUAN (27).

L'analisi fisico-meccanica, stanti le serie difficoltà incontrate nella dispersione dei materiali con i metodi tradizionali, è stata eseguita previo trattamento dei materiali con gli ultrasuoni, secondo il metodo descritto precedentemente (21).

L'analisi termico-differenziale è stata eseguita con apparecchio della Leeds & Northrup secondo BARSHAD (1).

L'esame ai raggi X è stato effettuato con apparecchio Isolebyflex della Seifert, radiazione Cu K filtrata su Ni e camera Debye da mm 114,6.

L'esame nell'infrarosso è stato eseguito con apparecchio della Shimadzu secondo il metodo della compressa di KBr (1).

Le osservazioni al microscopio elettronico sono state effettuate con impianto Philips presso il Centro di microscopia elettronica di Portici.

*Composizione chimica.* - Per avere ragguagli immediati sul grado di alterazione dei tufi si è proceduto al confronto della loro composizione chimica con quella di due rocce laviche, prelevate l'una presso Ticchiena, e l'altra dal Vulcano Laziale in località Rocca Priora. La prima è una leucotefrite (26); l'altra una leucitite, analizzata da A. SCHERILLO nel corso delle indagini sul grado di evoluzione delle piroclastiti laziali (11). Esse rappresentano i termini entro cui si sono differenziati, sia pure di poco, entrambi i magni, quello Ernico e quello Laziale. I costituenti mineralogici fondamentali sono la leucite, il pirosseno ed il feldspato plagioclasio nella

leucotefrite; nella leucitite il plagioclasio è costituente accessorio, mentre accanto alla leucite ed al pirosseno si ritrova la nefelina. In entrambe le rocce sono presenti, in misura subordinata, anche il sanidino, la mica biotite, l'olivina e la magnetite.

Dai dati riportati nella tabella 1 si rileva piuttosto facilmente come i tufi abbiano subito una grave perdita di basi; più spinto si accerta il depauperamento di potassio, calcio e sodio; anche sostenute sono le perdite di magnesio, i cui tenori risultano pressochè dimezzati. Si ha per

TABELLA 1.

Composizione chimica di lave dei Vulcani Ernici e Laziale e dei tufi di Fiuggi.

	Lave		Tufi					
	Ticchiena	Rocca Priora*	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	45,3	46,4	37,6	34,3	36,8	42,5	37,2	39,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	18,1	15,6	21,3	24,7	23,3	24,4	27,7	26,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	4,6	16,7	15,7	15,2	8,8	13,1	12,6
FeO	3,1	4,6	0,7	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
CaO	12,0	9,9	2,5	0,9	0,9	0,4	0,4	0,3
MgO	5,1	5,1	3,2	2,1	2,2	1,9	2,5	1,6
K <sub>2</sub> O	4,0	7,0	0,9	0,3	0,6	1,3	0,6	0,7
Na <sub>2</sub> O	2,8	3,9	1,6	0,7	1,0	0,6	0,6	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,3	0,5	0,6	0,5	0,3	0,5	0,5
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,7	0,5	6,9	9,7	9,9	9,0	6,1	6,5
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,9	1,6	7,7	9,2	8,4	9,6	10,7	10,5
Sost. Organ.	—	—	0,8	0,9	0,2	0,8	0,5	0,4

\* Analisi eseguita dal Prof. A. SCHERILLO (11).

contro nei tufi un accumulo di alluminio e di ferro. Il ferro è quasi tutto ossidato. Esigui sono gli acquisti di sostanza organica. Gli elevati contenuti di acqua igroscopica e di costituzione danno la prova definitiva del profondo stato di alterazione in cui si trovano i materiali tufacei.

*Esame ai raggi X.* - Nelle frazioni argillose è stata accertata la presenza di halloysite e di methalloysite. La prima è stata confermata attraverso la espansione della diffrazione principale da 10 a 10,8 Å per trattamento dei

materiali con glicole etilenico. Dall'intensità delle diffrazioni caratteristiche la prima è risultata prevalere sull'altra. La presenza in alcuni campioni di piccole quantità di minerali micacei è stata desunta dal permanere della diffrazione a 10 Å dopo il trattamento termico a 110°C. In tutti i campioni sono state rilevate tracce di augite.

Nelle frazioni sabbiose sono state determinate in ordine decrescente

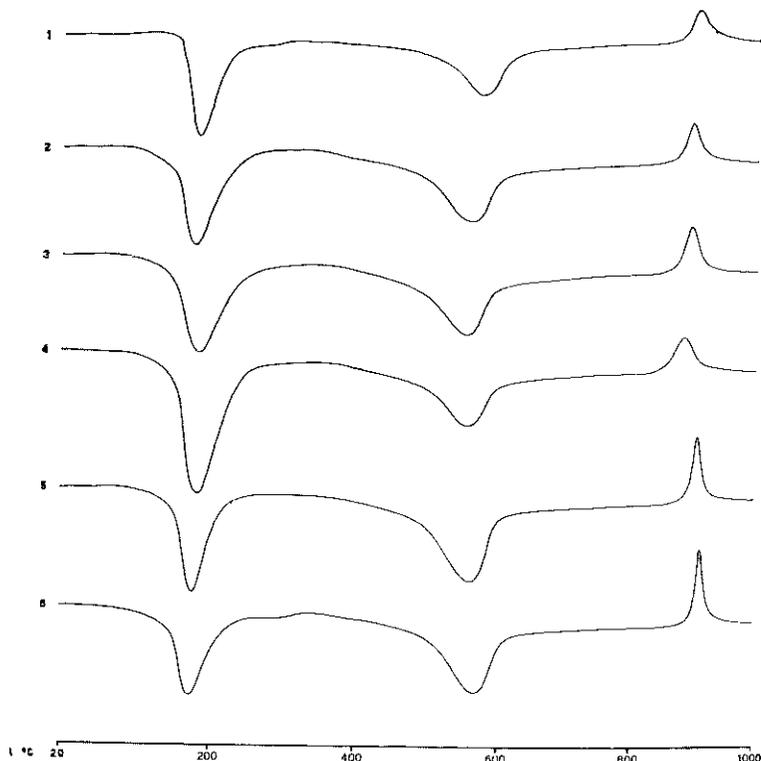


Fig. 1. — A.T.D. delle frazioni argillose dei tuffi, trattate con  $H_2O_2$ , Mg-saturate ed equilibrate con atmosfera in equilibrio con soluzione satura di  $Mg(NO_3)_2$ .

l'augite, la biotite, l'olivina. Sono state accertate pure piccole quantità di sanidino e, nel campione 2, anche quarzo in granuli di evidente apporto detritico (8); in alcuni campioni è stata notata la presenza di granuli biancastri o rossicci di halloysite.

*Analisi termico-differenziale.* - Tale analisi ha confermato la presenza prevalente delle canditi tra i minerali argillosi. Dai termogrammi riprodotti nella figura 1 si rileva però come l'effetto termico a bassa temperatura, in rapporto a quello che si ha a circa 570°C, è tanto forte per le miscele

di halloysite e di methalloysite (25), da lasciare sospettare la presenza anche di materiale amorfo, che generalmente si accompagna ai prodotti di decomposizione dei materiali vulcanici. I deboli effetti termici che si registrano tra 300° e 400°C sono da attribuire agli ossidi idrati di ferro e di alluminio.

*Assorbimento nell'infrarosso.* - Dagli spettri di trasmissione più significativi riprodotti nella figura 2, si rileva quanto appresso.

Nella regione compresa tra 4000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  si sono avute per le frazioni argillose tre bande di assorbimento, delle quali le prime due, quella intorno a 3700 e l'altra 3620, tipiche delle canditi, sono appena apprezzabili nel campione n. 2, più evidenti nel campione n. 6; negli altri campioni l'intensità delle bande in questione è oscillata tra quelle riportate. La terza banda a circa 3420  $\text{cm}^{-1}$  si presenta molto intensa e slargata; essa è comune alle argille che contengono molta acqua di assorbimento, cioè all'halloysite, alla montmorillonite ed alla allofane. Nell'halloysite l'intensità di quest'ultima banda è generalmente compresa tra le prime due (13), mentre nei materiali considerati supera di gran lunga le altre due; pertanto, essendo risultata assente la montmorillonite ai raggi X, si è indotti a ritenere come assai probabile la presenza di allofane. Secondo BEUTHELSPACHER e VAN DER MAREL (19), l'acqua di assorbimento delle argille espandibili può essere allontanata a 100°C, mentre non lo può quella dell'allofane; pertanto lo spettro del campione n. 6, ottenuto dopo trattamento del materiale a 100°C per 4 ore, sembra confermare la presenza di allofane, in quanto presenta sia la banda di assorbimento a 3420  $\text{cm}^{-1}$  dovuta alla vibrazione di « stretching », sia l'altra, a 1640  $\text{cm}^{-1}$ , da attribuire alla vibrazione di deformazione dell'acqua assorbita. Da rilevare ancora la forte banda di assorbimento a 925  $\text{cm}^{-1}$ , che WADA interpreta come il risultato di un alto rapporto dei legami Si-O-Al rispetto a Si-O-Si, quale si determina nei primi prodotti di ricombinazione della silice con l'allumina idrata, l'allofane e l'imogolite (24).

La regione compresa tra 800 e 700  $\text{cm}^{-1}$  consente, secondo FIELDS (9), di distinguere l'allofane B, che sarebbe un coprecipitato di silice amorfa e di ossidi idrati di alluminio amorfi, dall'allofane A, che si formerebbe dalla prima e che sarebbe costituita di silico-alluminati amorfi. Il criterio si basa sul fatto che la silice amorfa esibisce una banda di assorbimento a circa 800  $\text{cm}^{-1}$ . Negli spettri di trasmissione riprodotti si osserva come in effetti solo nel campione n. 6 si abbia a quella frequenza un assorbimento assai debole, per cui si è indotti a ritenere che, se è presente, si tratta nella maggior parte di allofane del tipo A.

*Indagini chimiche sulle frazioni argillose.* - Dai risultati riportati nella tabella 2 si deduce che i materiali amorfi, estraibili con NaOH 0,5 N, rap-

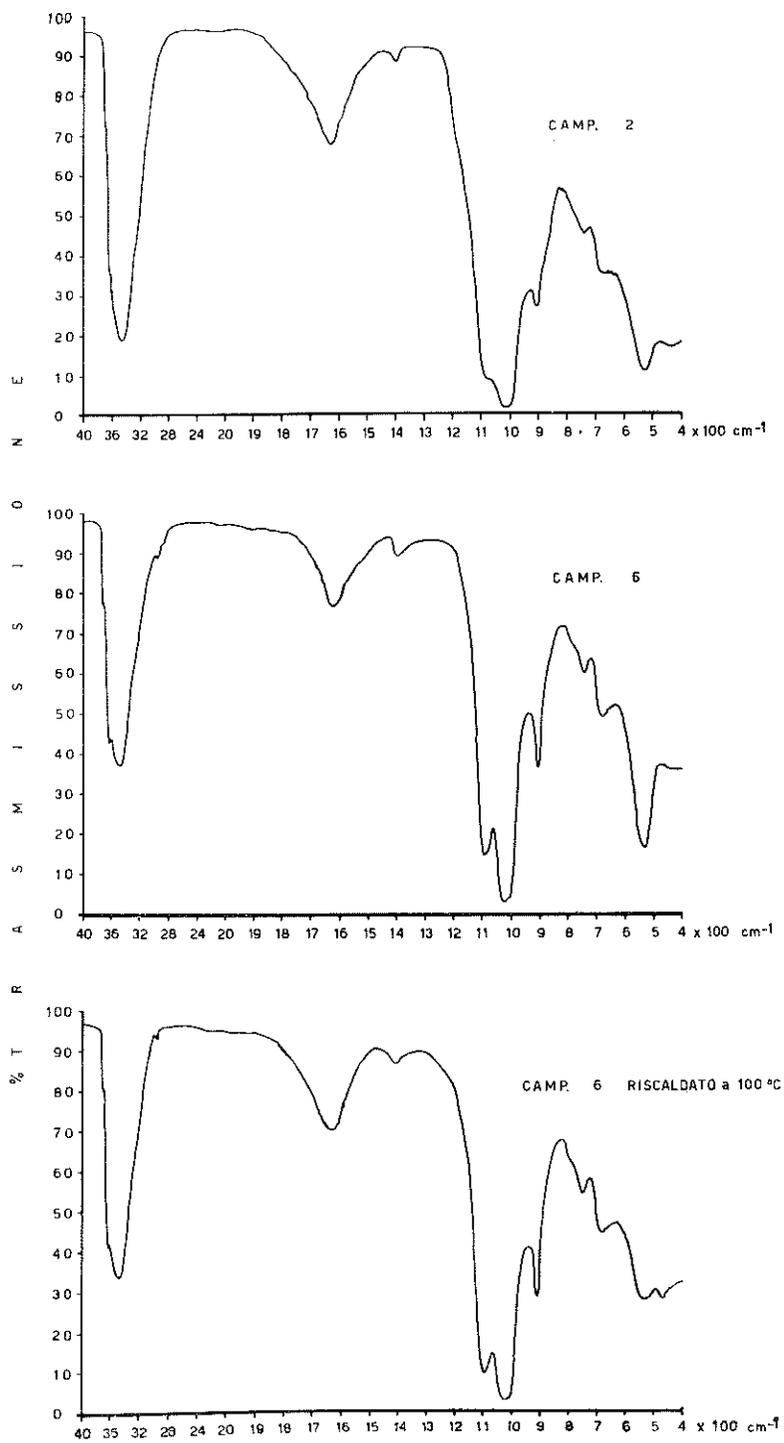


Fig. 2. — Spettri di trasmissione nell'I.R. delle frazioni argillose dei tufi, trattate con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Mg-saturate.

presentano una parte rilevante delle frazioni argillose. Tenuto conto dell'acqua di costituzione che per i materiali amorfi è di circa il 10%, il loro contenuto si calcola oscillante tra il 26 ed il 40%. Il calcolo del rapporto molecolare  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , assegnerebbe ad essi valori compresi tra 1,3 e 1,9, comuni per i materiali allofanici.

Notevoli sono i contenuti di ossidi di ferro liberi, responsabili del colore rossiccio dei materiali; i tenori di ossidi di alluminio liberi nella maggioranza dei casi non superano l'1%; ciò sta a confermare che l'allofane B è presente in piccole quantità rispetto a quella del tipo A.

TABELLA 2.

Indagini chimiche sulle frazioni argillose dei tufi, trattate con  $\text{H}_2\text{O}_2$   
e sulla base del materiale essiccato a  $105^\circ\text{C}$ .

N. del camp.	% ossidi liberi		% materiali estraibili con NaOH 0,5 N		C.S.C. meq. %		Valore $\Delta$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	pH 3,5	pH 10,7	
1	7,4	0,5	17,9	19,5	47,1	71,4	24,3
2	4,6	0,8	12,8	11,1	59,2	18,5	29,3
3	5,5	2,0	14,8	15,0	62,2	90,6	28,4
4	6,2	2,1	13,6	10,0	33,5	15,9	22,4
5	6,2	0,6	16,7	20,8	29,6	51,1	21,5
6	7,6	0,7	15,6	19,8	29,0	51,4	22,4

La variabilità della capacità di scambio cationico con il variare del pH, piuttosto elevata, è in accordo con la presenza di materiali allofanici. Una ulteriore conferma della presenza di allofane si è avuta al saggio di FIELDS e PERROTT (10), che è risultato altamente positivo per tutti i campioni.

*Attività superficiali dei tufi.* - I risultati di queste ultime indagini sono raccolti nella tabella 3.

Le frazioni argillose, sede principale delle attività superficiali, si rivelano presenti in quantità varie nei diversi campioni, ma in ogni caso sostenute.

Il basso contenuto di sali solubili, la notevole acidità attuale e di scambio ed il sensibile grado di insaturazione dimostrano che si tratta di formazioni soggette ad un profondo dilavamento.

Circa le singole basi di scambio è da rilevare una situazione piuttosto insolita: essa è data dalla circostanza che, nelle posizioni di scambio, il primato, che in genere è detenuto dal calcio, nei materiali considerati è

TABELLA 3.  
Indagini chimico-fisiche sui tufi.

N. del camp.	grammi/100 g di tufo					pH (1:2,5)	
	Composizione meccanica				Sali solubili	Acqua	KCl 1N
	Argilla	Limo	Sabbia fina	Sabbia grossa			
1	33,5	18,9	33,1	14,5	0,02	5,6	4,4
2	25,3	24,1	49,6	1,0	0,02	5,8	4,6
3	32,8	30,9	36,0	0,3	0,02	5,8	4,7
4	59,2	23,8	8,1	8,9	0,02	5,6	4,4
5	37,4	37,7	2,8	22,1	0,02	5,5	4,3
6	61,4	15,5	20,3	2,8	0,02	5,5	4,4

meq/100 g di tufo							
N. del camp.	Basi di scambio				Acidità di scambio		Somma
	Ca	Mg	K	Na	H	Al	
1	8,1	3,3	0,4	0,7	0,7	1,2	14,4
2	16,8	14,7	0,7	1,1	2,7	0,2	36,2
3	17,1	15,0	1,0	0,8	1,5	0,2	35,6
4	1,3	2,2	1,7	0,5	0,2	5,5	11,4
5	3,1	4,4	1,5	0,8	0,3	3,0	13,1
6	3,4	7,9	0,7	0,6	0,1	3,3	16,0

seriamente conteso dal magnesio, il quale in qualche caso riesce a sovrastare al primo.

Da rilevare infine come l'alluminio di scambio sia responsabile di una frazione notevole dell'acidità di scambio.

*Osservazioni al microscopio elettronico.* — Nelle microfotografie riprodotte si ha una rappresentazione del modo in cui nei singoli campioni è variata l'osservazione al microscopio elettronico. Nella figura 3 a, relativa al campione n. 1, la stragrande maggioranza delle particelle si mostrano prive di abito cristallino, sotto forma di granuli arrotondati o irregolari; nella figura 3 b, che si riferisce al campione n. 6, è evidente invece la

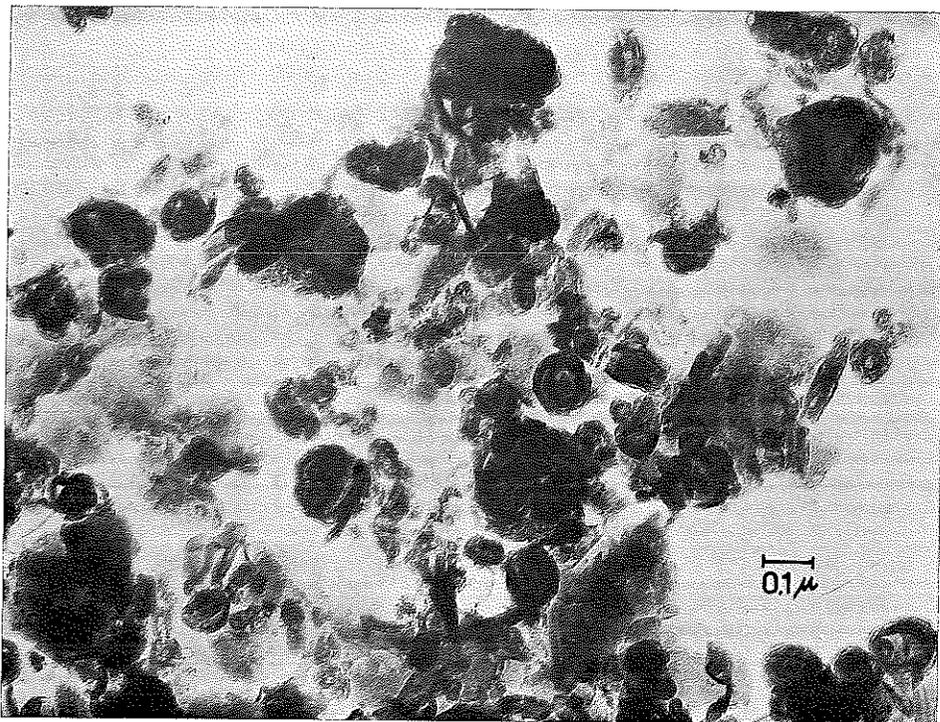


Fig. 3a. — Microfotografia per trasmissione della frazione argillosa del camp. n. 1 dei tufi, trattata con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

morfologia tubulare propria della halloysite e della methalloysite (4), accanto a quella delle particelle amorfe. In alcuni campioni si sono potuti evidenziare anche tracce di cristalli tabulari riferibili ai minerali micacei, osservati anche per via ottica.

*Conclusioni sullo stato di alterazioni dei tufi.* — Il MAXIA (16), fa risalire l'attività dei Vulcani Ernici, che ebbe carattere principalmente esplosivo, al Pleistocene; circa l'attività esplosiva del Vulcano Laziale, in base ad indagini appropriate (11), si ritiene che abbia avuto origine al principio del Riss, 300.000 anni or sono, e che sia proseguita fino a 30.000 anni fa.

I materiali considerati, dunque, qualunque sia il Vulcano dal quale sono stati proiettati, hanno subito per lunghi tempi l'azione demolitrice e rimodellatrice dei fattori dell'ambiente, il quale, attualmente favorevole alla decomposizione dei minerali primari (21), lo fu indubbiamente ancora di più nei periodi interglaciali. Tale azione è stata più intensa sui minerali meno resistenti, come la leucite ed il plagioclasio, tanto da provocarne la

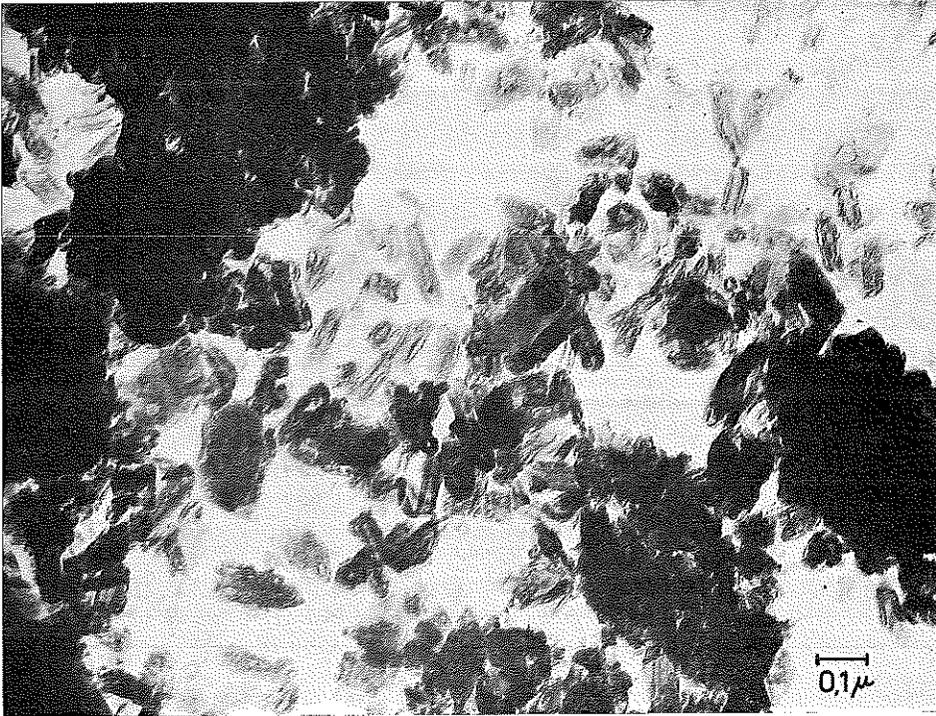


Fig. 3b. — Microfotografia per trasmissione della frazione argillosa del camp. n. 6 dei tufi, trattata con  $H_2O_2$ .

scomparsa; essa fu sensibile anche negli altri minerali, tanto da condurre alla formazione di minerali del tipo delle canditi. Come prodotti intermedi di decomposizione e di rimodellamento sono presenti i geli di silice e di allumina idrata ed, in quantità più rilevanti, i primi prodotti di ricombinazione della silice e della allumina, i materiali allofanici.

I prodotti di nuova formazione rispetto agli originari si presentano dotati di diverse proprietà superficiali, che, possedute notoriamente nei gradi più elevati, li pongono in grado di intrecciare intensi rapporti con le soluzioni circolanti.

PRINCIPALI CARATTERISTICHE DELLE ACQUE.

*Prelevamento.* - I campioni sono stati prelevati, per gentile concessione dell'Amministrazione delle Fonti di Fiuggi, in contenitori di plastica polietilenica. Le acque delle Fonti Bonifacio VIII e Anticolana sono state prelevate rispettivamente il 28 e 29 settembre 1966; l'acqua delle Fontanelle il 13 ottobre 1970.

*Metodi.* — Il sodio ed il potassio sono stati determinati per spettrofotometria di fiamma in presenza rispettivamente di cloruro di alluminio e di eccesso di cloruri di calcio, magnesio e sodio. Il calcio ed il magnesio, determinati per assorbimento atomico, sono stati confermati con il metodo complessiometrico al Titriplex III.

La silice è stata valutata secondo il metodo colorimetrico di JEFFERY e WILSON (14); i cloruri secondo MOHR; i solfati per nefelometria come sali di bario, ed i nitrati per colorimetria secondo il metodo alla brucina con apparecchio « Hellige Aqua Analyzer ». I bicarbonati per alcalimetria.

Sono stati cercati, ma non trovati, l'azoto ammoniacale e nitroso, e i fosfati; il ferro e l'alluminio sono stati rinvenuti in piccole tracce.

*Analisi.* - I risultati delle analisi delle acque sono riportati nella tabella 4.

Tali risultati confermano per le acque in questione le caratteristiche che concorrono a distinguerle dalle altre. Precisamente il grado di mineralizzazione si dimostra basso ed il tipo di mineralizzazione si conferma del tutto particolare. Infatti le acque, oltre a presentare un residuo molto scarso, si dimostrano dotate di un contenuto di sali di calcio, di bicarbonati in particolare, relativamente assai modesto. I rapporti Mg/Ca, inoltre, nelle acque Bonifacio VIII e Anticolana sono assai prossimi al valore di 1/3 ritenuto ottimale dagli igienisti (18). Relativamente alto si accerta il contenuto di silice, circostanza questa messa in rilievo fin dalle analisi di più antica data (6, 10). Altra caratteristica di rilievo è quella della reazione, che contrariamente a quanto si registra nelle acque che sono in relazione con il fenomeno carsico, si presenta spostata nel campo di una leggera acidità. Altrettanto sorprendente è sotto questo aspetto la bassa alcalinità del residuo.

Un confronto fra le acque porta a considerare come, rispetto al grado di mineralizzazione, alla durezza ed al rapporto Mg/Ca, le prime due si trovino notevolmente avvantaggiate rispetto a quella delle Fontanelle, presentando quest'ultima un residuo più elevato, un maggiore contenuto di sali di calcio ed un rapporto Mg/Ca notevolmente più basso.

*Rapporti tra i tufi e le soluzioni circolanti.* - Attraversando il materiale tufaceo, l'acqua ne viene profondamente influenzata nella natura e nella quantità dei sali disciolti in virtù delle attività chimiche che esplicano, in alto grado, i costituenti colloidali di tufi e note ai pedologi come « potere assorbente ».

TABELLA 4.  
Concentrazioni ioniche delle acque di Fiuggi in meq./l.

	Bonifacio VIII	Anticolana	Fontanelle
Ca	12,43	13,22	34,87
Mg	4,49	3,37	1,21
K	3,80	1,90	0,80
Na	7,00	7,60	3,50
HCO <sub>3</sub>	28,79	34,95	122,00
Cl	15,60	14,20	9,20
SO <sub>4</sub>	12,00	8,00	3,00
NO <sub>3</sub>	32,00	9,00	12,00
SiO <sub>2</sub>	9,75	18,00	4,90
Somma	125,86	110,24	191,48
Residuo a 180°C	118,00	108,00	137,00
Alcalinità del residuo cc HCl 0,1N/l	4,72	5,73	9,90
pH	6,30	6,35	6,80

L'acqua può prendere origine dalla caduta diretta delle acque meteoriche oppure può essere in relazione con il fenomeno carsico. Nel primo caso si tratta di acqua piuttosto pura, nell'altro l'acqua, inevitabilmente, per avere attraversato le masse calcaree ritenute tra l'altro molto solubili (6), si è arricchita di sali ed in particolare di bicarbonato di calcio.

Facile è la spiegazione del basso grado di mineralizzazione e della particolare mineralizzazione dell'acqua nel primo caso, se si tiene presente l'insieme delle proprietà dei tufi innanzi illustrate. Si tratta di formazioni profondamente liscivate per cui resta evitato l'accumulo di sali nelle acque circolanti. La maggior parte degli elementi alcalini ed alcalino-

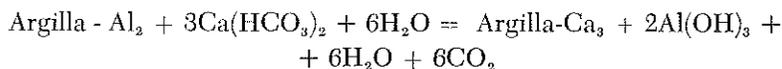
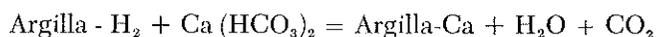
terrosi sono stati allontanati; delle frazioni rimaste, parte si trova legata nei reticoli dei minerali originari più resistenti all'azione dell'acqua, parte si trova a saturare solo parzialmente i complessi di scambio dei colloidi. Degli anioni, i fosfati, presenti in quantità notevoli, si trovano fissati per lo più sotto forma di minerali insolubili, la cui formazione è notoriamente favorita dalla reazione acida e dalla presenza di ossidi di ferro e di alluminio idrati. Degli altri anioni più comuni, i solfati, i cloruri ed i nitrati, presenti nei materiali considerati solo in tracce, è pure nota l'attitudine a dare luogo nelle stesse condizioni al fenomeno noto come assorbimento chimico, attraverso la formazione di sali basici poco solubili. Tutti gli anioni poi sono soggetti in varia misura all'assorbimento di scambio anionico, che per i costituenti colloidali dei tufi si accerta il più intenso. Ed è con gli ioni che si trovano in forma scambiabile che l'acqua, attraverso reazioni di scambio, tende a permutare gli ioni provenienti dalla sua dissociazione, gli ioni idrogeno con i cationi e gli ioni ossidrilici con gli anioni.

Per quanto riguarda lo scambio cationico, la forte acidità di scambio dei tufi, in base alla legge di azione delle masse, lascia prevedere che lo scambio di ioni idrogeno dell'acqua con i cationi assorbiti sarà notevolmente contrastato.

Circa le basi di scambio dei tufi, innanzi si è osservato che il calcio ed il magnesio si contendono il primato; il calcio, è risaputo, manifesta, in genere, una energia di legame maggiore di quella del magnesio; in tale circostanza, dunque, i due elementi possono essere rilasciati in quantità assai vicine a quelle equivalenti, quali sono appunto quelle che si hanno nel rapporto Mg/Ca di 1/3, espresso in quantità assolute ed accertato nelle acque Bonifacio VIII ed Anticolana.

Pure attraverso le reazioni di scambio si può interpretare il dissalamento dell'acqua eventualmente arricchita di bicarbonato di calcio o dei sali in genere.

Nel caso del bicarbonato l'assorbimento del calcio è completo in quanto le reazioni:



sono spostate completamente a destra per via dell'allontanamento dal sistema degli ioni idrogeno ed alluminio.

A riprova di quanto asserito valgano i risultati della seguente espe-

rienza condotta in laboratorio. I diversi campioni di tufo sono stati rimescolati in parti uguali per formarne un campione unico. Kg. 0,5 di questo campione è stato assestato in una canna di vetro fornita in basso di setto poroso. Si è formata in tal modo una colonna di tufo alta circa cm. 40 e dal diametro di cm. 3,5. Attraverso la colonna è stata fatta defluire acqua

TABELLA 5.

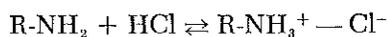
Variazioni delle concentrazioni ioniche di soluzioni acquose di sali a seguito della percolazione attraverso i tufi.

	Acqua Acquedotto Vesuviano				K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,01 M (g/l 1,7425) dopo percolazione		NaCl 0,02 M (g/l 1,1690) dopo percolazione	
	tal quale		dopo percolazione		mg/l	meq/l	mg/l	meq/l
	mg/l	meq/l	mg/l	meq/l				
Ca	50,40	2,51	6,00	0,30	6,41	0,32	9,60	0,48
Mg	5,53	0,45	3,88	0,32	2,43	0,20	2,43	0,20
K	1,25	0,03	3,00	0,07	2,75	0,07	2,50	0,06
Na	3,75	0,16	11,25	0,49	13,75	0,60	9,00	0,39
Somma meq/anioni	—	3,15	—	1,18	—	1,19	—	1,13
HCO <sub>3</sub>	173,85	2,84	6,10	0,10	12,20	0,20	18,30	0,30
Cl	14,18	0,40	37,93	1,07	31,19	0,88	35,45	1,00
SO <sub>4</sub>	0,75	0,02	2,00	0,04	5,00	0,11	1,25	0,02
NO <sub>3</sub>	5,00	0,08	17,30	0,28	14,50	0,23	11,00	0,18
Somma meq anioni	—	3,34	—	1,49	—	1,42	—	1,50
SiO <sub>2</sub>	4,40	—	3,00	—	14,00	—	12,50	—
Totale mg	259,11		90,46		102,23		102,03	
Residuo a 180°C	170,60		100,00		110,00		106,60	
Alcalinità residuo cc HCl 0,1 N/l	26,35		2,36		0,29		0,29	
pH	7,90		6,60		6,80		6,80	

dell'Acquedotto Vesuviano fino a raccoglierne cc 300. Le differenze di composizione dell'acqua, determinate dal passaggio attraverso il tufo, si possono dedurre dai risultati delle analisi riportati nella prima parte della tabella 5.

L'acqua dell'Acquedotto Vesuviano, dunque, caratterizzata dalla netta prevalenza tra i sali disciolti del bicarbonato di calcio, cui si deve il pH leggermente alcalino e la sensibile alcalinità del residuo, percolando attraverso il tufo è stata spogliata quasi completamente di quel sale e di conseguenza presenta più bassi il residuo e la reazione. Il lieve accumulo di alcuni ioni nel percolato si spiega con la circostanza che l'acqua in questione è talmente povera di quegli ioni, che nella percolazione si è determinato un processo inverso a quello descritto per il calcio, noto come deassorbimento, tendente a stabilire un equilibrio tra le quantità degli ioni scambiabili del tufo e le concentrazioni degli stessi nell'acqua.

Ancora attraverso le reazioni di scambio si può delineare il chimismo che porta al dissalamento di acque affette da tipi diversi di salsedine, tenendo presente l'attitudine dei colloidali a scambiare ioni idrogeno con i cationi e ioni ossidrilici con gli anioni, oppure a scambiare ioni idrogeno con i cationi e ad assorbire gli acidi secondo le note reazioni (3):



mediante le quali gli acidi vengono fissati con « legame saloide ».

Valgano a tale proposito due altre prove di percolazione condotte come la precedente, usando una soluzione di  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,01 M ed una soluzione di  $\text{NaCl}$  0,02 M, contenenti disciolti rispettivamente g 1,7425 e g 1,1690 di sale per litro. I primi cc 300 di percolato, all'analisi, hanno dato i risultati riportati nella seconda parte della tabella 5.

Da questi risultati si desume chiaramente che solo una piccola frazione dei cationi e degli anioni delle soluzioni sono stati scambiati rispettivamente con le basi e con i radicali acidi scambiabili dei tufi, ritrovandosi nel percolato, in totale, meno di un decimo degli equivalenti acidi e basici delle soluzioni di partenza. Lo scambio cationico dunque si è prodotto maggiormente alle spese degli ioni idrogeno e quello anionico alle spese degli ossidrilici dei tufi. Gli ioni idrogeno e ossidrilici, dovendo formare acqua indissociata per non turbare l'equilibrio della dissociazione dell'acqua, hanno favorito lo scambio allontanandosi dal sistema. Naturalmente oltre all'assorbimento di scambio sono state attive altre forme di assorbimento; in particolare, molte ragioni inducono a ritenere come assai probabile l'assorbimento attraverso la formazione dei legami saloidi innanzi accennati, propiziata dalla presenza di ossidi idrati di alluminio e di ferro e dalla reazione acida dei tufi.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE.

Se è vero, come si tende a dimostrare (6), che ad alimentare le sorgenti di Fiuggi danno un contributo determinante le acque di origine carsica, si è portati a considerare il materiale tufaceo, dal quale esse scaturiscono, come un potente impianto di dissalamento delle acque. Il meccanismo di azione di tale impianto, richiama, sotto molti aspetti, quello delle resine scambiatrici che già trovano impiego per la deionizzazione delle acque. E come per queste ultime c'è un punto di saturazione, raggiunto il quale, esse non sono più efficienti, si è indotti a ritenere che anche il materiale tufaceo vada incontro alla saturazione. A questo stadio il tufo si avvierebbe per gradi, perdendo via via il potere di dissalare le acque.

A tali considerazioni si è stati sospinti dai seguenti fatti. Le analisi delle acque di Fiuggi qui riportate, di cui quella della Bonifacio VIII concorda con l'altra eseguita dal Prof. A. ROSSI FANELLI un decennio addietro (23), confrontate con le prime analisi che risalgono alla fine del secolo scorso od all'inizio di questo secolo (6, 20), dimostrano che le acque in questione si sono relativamente arricchite di sali, risultando il residuo quasi raddoppiato. Inoltre, l'acqua delle Fontanelle, che si rivela maggiormente arricchita di sali di calcio ed in particolare di bicarbonati, sgorga a qualche metro di profondità ed a distanza relativamente più breve dalla roccia calcarea dei monti che chiudono ad est la Conca.

La questione meriterebbe di essere approfondita soprattutto in relazione alle misure atte a rimuovere i fattori, che purtroppo si avvertono numerosi nella zona, che possono accelerare il fenomeno della saturazione innanzi ipotizzato. Ma la sua trattazione in questa sede esulerebbe dai limiti dell'indagine ora conclusa.

Gli autori dedicano questo lavoro alla memoria del Prof. OTTAVIANO BOTTINI che fu promotore dell'indagine; ringraziano altresì il Prof. ANTONIO SCHERILLO per i consigli elargitigli.

*Istituti di Chimica Agraria e di Mineralogia dell'Università di Napoli.*

BIBLIOGRAFIA

- 1) Am. Soc. of Agron. *Methods of soil analysis*. Part. II, 771-1572, Am. Soc. of Agron. Inc. Publ., Madison Wisconsin, U.S.A., 1965.
- 2) AOMINE S. e JACKSON M. L. *Allophane determination in Ando soil by cation exchange capacity delta value*. Soil Sci. Am. Proc., **23**, 210-214 (1959).

- 3) BEAR F. F. *Chemistry of the soil*, pp. 515, Reinhold Publ. Corp., New York (1964).
- 4) BEUIELSPACHER H. e VAN DER MAREL H. W. *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, London, New York, pp. 309 (1968).
- 5) BRACEWELL J. M., CAMPBELL A. S. e MITCHELL B. D. *An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study of the poorly ordered aluminosilicates in soil clays*. Clay Minerals, 325-335.
- 6) CREMA C. *La Conca di Fiuggi nell'Appennino Romano*. Boll. Com. Geol. d'It., XLVIII, 1-44 (1920).
- 7) DE ANGELIS D'OSSAT. *Radiottività del tufo vulcanico presso la sorgente di Fiuggi*. Boll. Soc. Geol. It., 38, 34-37 (1919).
- 8) DE' GENNARO M., FRANCO E., STANZIONE D. *L'Halloysite come prodotto di alterazione nelle vulcaniti campane e laziali*. Atti Acc. Sc. Fis. Mat., Napoli (in corso di stampa) (1971).
- 9) FIELDS M. *Clay mineralogy of New Zealand soils. Part. II: Allophane and related mineral colloids clay*. N.Z.J., of Sci. and Tech., 336-350 (1955).
- 10) FIELDS M. e FERROTT K. W. *The nature of allophane in soils. Part. III: Rapid field and laboratory test for allophane*. N.Z.J. of Sci. and Tech., 626-629 (1966).
- 11) FORNASERI M., VENTRIGLIA U. e SCHERILLO A. *La regione vulcanica dei Colli Albani*. C.N.R. Roma, pp.561 (1967).
- 12) HASHIMOTO J. e JACKSON M. L. *Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration*. 7th Conf. Clays and Clay minerals, 102-113, Pergamon Press, London (1960).
- 13) HIDEOMI KODANA e KAORU OINUMA. *Identification of kaoline minerals in the presence of chlorite by X-ray diffraction and infrared adsorption spectra*. 11th Conf. Clays and Clay minerals. Pergamon Press, 236-249 (1963).
- 14) JEFFERY P. G. e WILSON A. D. *A combined gravimetric and photometric procedure for determining silica in silicate rocks and minerals*. The Analyst, 85, 478-486 (1960).
- 15) LIPPI BONCAMBI C. *Il piano calcareo di Arcinazzo in Val d'Aniene: la terra nera e le acque percolanti. Il loro effetto carsico in parallelo all'azione salutare della fonte di Fiuggi*. Ann. Fac. Agr. Perugia, Vol. II, 93, 97-104 (1943).
- 16) MAXIA C. *Bibliografia geologica d'Italia. I Lazio*. C.N.R. Roma, pp. 173 (1956).
- 17) MELI R. *Bibliografia riguardante le acque potabili e minerali della Provincia di Roma*. Roma (1885).
- 18) MESSINI M. e DI LOLLO G. C. *Acque minerali del mondo*. Soc. Ed. Universo, Roma, pp. 1066 (1967).
- 19) MITCHELL B. D., FARNER V. C. e MC HARDY W. J. *Amorphous inorganic materials in soils*. Advances in Agron. 16, 327-383 (1964).
- 20) NASINI R. e LEVI M. G. *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna*. Gazz. Chim. It., Anno XXXVII, vol. 38, 190-216 (1908).
- 21) RAMUNNI A. *Prove di dispersione del terreno con vibrazioni ultrasoniche*. Agrochimica, 13, 440-447 (1969).
- 22) RAMUNNI A. *Pedogenesi su formazioni vulcaniche nella Conca di Fiuggi*. Ann. Fac. Sci. Agr. Portici, Serie IV, vol. 5, (1971), in corso di stampa.

- 23) ROSSI FANELLI A. *Analisi dell'acqua minerale di Fiuggi. Etichetta delle bottiglie di immissione al consumo dell'acqua*. Ente Fiuggi, Roma (1960).
- 24) RUSSEL J. D., MC HARDY W. J. e FRASER A. R. *Imogolite a unique alluminosilicate*. Clay minerals, 887-899 (1969).
- 25) SUDO T. e TAKAHASHI H. *Shape of halloysite particles in japanese clays*. 4th Conf. Clays and Clay minerals. Ed. Ada Swineford State Geol. Survey of Kansas, 67-79 (1955).
- 26) VIOLA C. *I principali tipi di lave dei Vulcani Ernici (prov. di Roma)*. Boll. R. Com. Geol. d'It., **32**, 104-124 (1911).
- 27) YUAN T. L. *Determination of exchangeable hidrogen in soils by a titration method*. Soil. Sci., **83**, 164-167 (1959).

## Studio preliminare sulle vulcaniti dei Monti Ernici e della Media Valle Latina \*)

*Nota dei dott. Maurizio de' Gennaro ed Enrico Franco  
Presentata dal socio ordinario Antonio Scherillo*

(Adunanza del 6 novembre 1971)

RIASSUNTO. — Si prendono in considerazione i prodotti vulcanici dei Monti Ernici e della Media Valle Latina approfondendo maggiormente lo studio geopetrografico e le modalità di messa in posto per quelle vulcaniti che presentano una spiccata analogia con i « Peperini » del Vulcano Laziale.

Si accenna, inoltre, ai possibili rapporti intercorrenti tra le lave, i prodotti piroclastici e gli inclusi lavici in essi contenuti.

SUMMARY. — Volcanic products from Monti Ernici and Middle Valle Latina have been studied taking into particular account the geopetrographic study and the emplacement of the vulcanites showing a noteful analogy with the « Peperini » of the Vulcano Laziale.

The relationships between lavas, piroclastic products and contained lavic inclusions have been considered too.

Il vulcanismo della media Valle Latina è da più di un secolo oggetto di osservazioni da parte di numerosi ricercatori.

PONZI [14, 15] nel 1849-52 definì col nome di « Vulcanismo degli Ernici » tutto l'insieme di fenomeni effusivi interessanti il complesso Lepino-Ausonio, la Valle Latina ed i Monti Ernici. Questa definizione, restata nella letteratura, sarà seguita anche nel corso di questa trattazione.

Gli studi specifici sull'attività dei vulcani in oggetto ebbero inizio con detto Autore e furono ripresi successivamente dal BRANCO e del VIOLA. Più marginalmente anche altri Autori presero in esame questi fenomeni segnalandole le possibili correlazioni con la geologia e la tettonica del complesso sedimentario della regione (GROSSI, GRYBOWSKY, NOVARESE, ROVERETO, PRINCIPI).

Più recentemente altri numerosi Autori tra i quali ricorderemo SEGRE, SCARSELLA, BENEÒ, TRIBALDO, ACCORDI, NEGRETTI, hanno ripreso in esame dal punto di vista stratigrafico, tettonico e geofisico il complesso Lepino-Ausonio.

---

\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

Con la presente nota introduttiva ci si propone di fornire un quadro di insieme dei fenomeni della regione riservandoci di dettagliare ulteriormente in successive comunicazioni, dal punto di vista mineralogico petrografico e della messa in posto.

Nelle vulcaniti affioranti nella zona in istudio si possono distinguere i prodotti di una attività chiaramente autoctona da prodotti di provenienza non sempre accertabile.

Fanno parte della formazione autoctona le effusioni laviche che affiorano in varie località con estensione il più delle volte molto limitata, i prodotti piroclastici, quasi sempre di natura litoide e di estensione maggiore, si manifestano sia in facies che potremmo definire tufacea sia in facies di colata.

I primi sono caratterizzati nella parte inferiore da banchi di notevole potenza, in cui è appena visibile una pseudo stratificazione e per di più inglobanti elementi calcarei anche di notevoli dimensioni frammisti ad elementi lavici, passanti verso l'alto a prodotti costituiti da una fitta alternanza di cenere e lapilli sottilmente stratificati, di piccola potenza e con rari inclusi calcarei.

I secondi, pur presentando caratteristiche litologiche simili ai precedenti, mostrano chiaramente un meccanismo di messa in posto da attribuirsi a colate fuoriuscenti da fratture delle rocce sedimentarie. Anche in questi prodotti si notano abbondanti elementi calcarei e lavici le cui dimensioni diminuiscono gradualmente a mano a mano che ci si allontana dal punto di emissione; sono presenti, inoltre, individui cristallini di pirosseno, biotite, e subordinatamente di olivina il tutto disposto caoticamente e unito da un cemento di natura calcitica e zeolitica.

L'espressione « facies di colata » sta ad indicare il particolare meccanismo di messa in posto della roccia. Quando è possibile risalire al punto di emissione dal substrato si notano: evidenti tracce di pseudostratificazioni, dovute probabilmente alla fluitazione, con andamento parallelo ai piani di scorrimento, tendenza a seguire il substrato secondo le linee di massima pendenza e ad espandersi, spesso digitandosi, una volta raggiunto il fondo valle.

Le caratteristiche litologiche descritte rendono possibile un paragone con i « Peperini » del Vulcano Laziale tanto che i rilevatori della carta geologica edizione 1929 usarono questo termine, in uso anche presso i cavaatori locali, per distinguere detto tipo di roccia.

Non sono da ascrivere all'attività di questi centri eruttivi i tufi terrosi rossi che ricoprono vaste aree della zona e che si rinvengono anche nelle incisioni vallive dei rilievi circostanti.

L'origine di questi prodotti è alquanto dubbia per cui alcuni Autori pensano che almeno in parte siano da attribuirsi alla attività dei Colli

Albani. È da tenere presente, però, che non sempre tali tufi rossi terrosi si possono distinguere nettamente dai prodotti di alterazione delle vulcaniti autoctone.

Le colate laviche di maggiore estensione sono quelle di Giuliano di Roma, Roana, Ticchiena (Foglio Alatri) e quelle fuoriuscenti dal vulcano di Pofi (Fot. 1); di minore importanza sono quelle di Morolo, Fosso di



Fot. 1. — Lava di Fosso Meringo. Fronte di cava sulla strada che dalla SS Casilina conduce a Pofi.

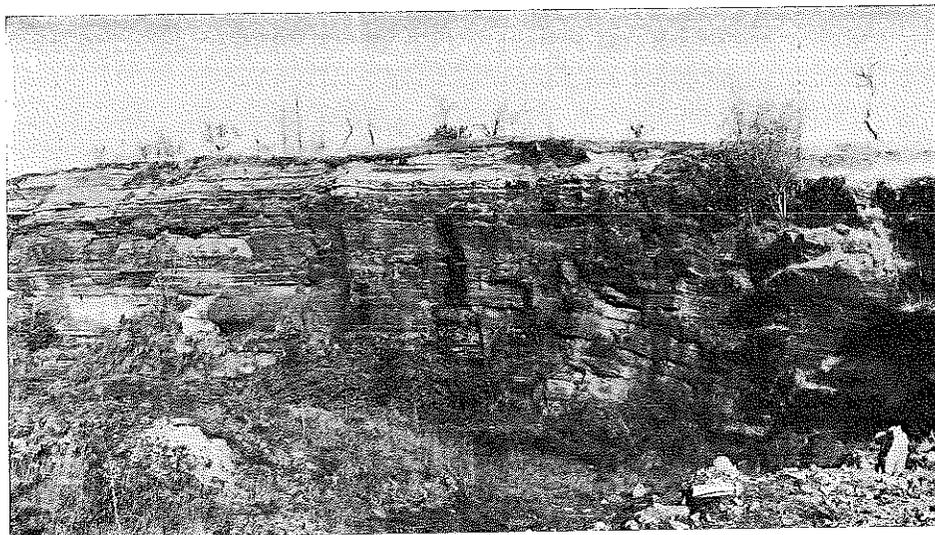
Patrica, Case Rinaldi, C. Castellone, La Badia, C. Vento, C. Spinazzetta, e in località S. Giovanni.

Si segnala a tale proposito la presenza di una roccia lavica in località Selva dei Muli messa in evidenza dai lavori di scavo per le fondazioni di serbatoi idrici.

All'attività effusiva dei centri di Giuliano di Roma, C. Castellone, Fiano, Colle S. Marco, La Badia, C. Vento, Spinazzetta e Pofi sono da collegarsi anche i prodotti in « facies tufacea » legati ad una attività esplosiva che raggiungono notevole estensione areale soprattutto nei dintorni di Pofi e Ceccano (Fot. 2), infine a tale tipo di attività possiamo probabilmente ascri-

vere anche un potente banco pomiceo che si rinviene alla base del centro abitato di Villa S. Stefano.

L'attività in « facies di colata » si manifesta in modo evidente in località Fosso Pisciarello ad W di Supino dove si possono notare più fuoriuscite dalle fratture nei rilievi calcarei, nella valle tra Supino e Patrica si ha una colata che partendo da quote alquanto elevate raggiunge il fondo valle espandendosi con varie ramificazioni (Fot. 3); da monte dell'abitato di Pa-



Fot. 2. — Piroclastiti finemente stratificate ascrivibili all'attività esplosiva dei centri craterici di Ceccano.

trica si diparte un'altra colata che si riversa sia verso la valle Latina sia ad W nella valle tra Supino e Patrica, in fine si ricordano le colate di fosso di Monte Acuto, La Badia e Villa S. Stefano.

Queste formazioni in « facies di colata » saranno l'oggetto di prossimi studi di dettaglio poichè, data la particolare natura delle stesse, si ritiene opportuno approfondire ulteriormente l'indagine dato anche che la maggior parte degli autori si è interessata maggiormente delle effusioni laviche ed al piroclastico in genere senza entrare in dettaglio circa i prodotti in questione.

È merito dei rilevatori della carta geologica al 100.000 foglio « Frosinone » (II edizione) di aver sia ribadita la valida ipotesi dell'esistenza di più centri locali sia di aver tentata una suddivisione in più tipi litologici dei materiali piroclastici dovuti all'attività dei « Vulcani Ernici ».

Senza dubbio l'autoctonia delle formazioni che vengono denominate in

« facies di colata » è messa in evidenza dalle considerazioni che si fanno qui di seguito.

I numerosi inclusi, calcarei, arenacei e lavici presenti in tutta la potenza delle varie formazioni si manifestano con spigoli vivi e dimensioni di vari centimetri nella parte più prossima alla presumibile area di fuoriuscita via



Fot. 3. — Affioramento di « Peperino » posto in luce dal taglio della nuova strada Supino-Patrica.

via che ci si allontana da essa vanno gradatamente impiccolendosi ed arrotondandosi.

Sono presenti, inoltre, molteplici inclusi talvolta di dimensioni considerevoli costituiti da aggregati cristallini femici.

Non sembra pertanto verosimile che detti prodotti piroclastici derivino

da una attività esplosiva nel senso stretto della parola e che si siano in un primo momento depositati su di una vasta superficie montuosa per poi accumularsi a valle sia per gravità che ad opera delle acque dilavanti. In questo caso gli inclusi dovrebbero rinvenirsi principalmente nella parte bassa della formazione, dovrebbero essere tutti piuttosto arrotondati, quelli lavici in particolar modo dovrebbero presentare tracce di evidente alterazione sulla superficie esterna, ed in fine gli inclusi cristallini femici non potrebbero rinvenirsi nella quantità e nelle dimensioni già dette perchè, data la loro fragilità, non avrebbero resistito ad un qualsiasi trasporto fino alla zona di accumulo.

A dimostrare quanto detto si possono portare come esempio gli accumuli derivanti dalla degradazione atmosferica di questi prodotti nel fosso Pisciarello e nel fosso di Monte Acuto nei quali si nota un marcato impoverimento in elementi calcarei ed un conseguente arricchimento indiretto di frammenti lavici alterati ed elementi cristallini freschi per lo più sciolti e solo raramente ancora agglomerati, immersi in una matrice di color rosso bruno derivante da una profonda argillificazione e ossidazione della parte cineritica delle colate stesse.

#### STUDIO OTTICO.

Al fine di avere un quadro completo, anche se non molto dettagliato, del chimismo dei prodotti vulcanici della media Valle Latina e dei Monti Ernici sono stati presi in considerazione i principali affioramenti sia lavici che piroclastici in senso lato.

Qui di seguito si riportano le osservazioni al microscopio eseguite sui vari campioni studiati e le indicazioni circa le caratteristiche degli affioramenti.

Campione n° 1: Lava di « Fosso Meringo ».

Questa lava affiora dopo il ponte sulla strada che dalla statale n° 6 Casilina conduce a Pofi in tre punti lungo le sponde del Fosso Meringo; la sua potenza raggiunge circa i sei metri sui fronti delle cave.

La roccia si presenta di color grigio tendente a toni scuri con caratteri di struttura e tessitura variabili del basso verso l'alto.

Si passa, cioè, da varietà compatte a grana fine a varietà piuttosto bollose nella parte alta.

Macroscopicamente non si notano fenocristalli evidenti, unica particolarità è la presenza, nella parte alta del fronte lavico, di noduli sferoidali di calcite nelle cavità più grandi e di calcite spatica che riempie alcune fratture.

Le varietà compatte mostrano al microscopio piccoli fenocristalli di pi-

rosseno che si presentano freschi con qualche accenno di struttura zonata. Il segno ottico è positivo l'angolo di estinzione  $c\Delta\gamma$  è di circa  $45^\circ$  pertanto i caratteri risultano quelli di un augite.

Tra i fenocristalli si notano anche alcuni individui di olivina.

Nella pasta di fondo abbondantissima è la leucite in individui rotondeggianti mentre subordinatamente è distinguibile un plagioclasio di tipo labradoritico ed in fine rarissime laminette di mica biotite.

Tra gli accessori si notano magnetite ed apatite.

Nella parte alta della colata i caratteri permangono pressochè eguali a parte la evidente bollosità.

Campione n° 2: Lava di « Fontana dell'Ocaro ».

Questa colata, che si rinviene a circa 1 Km. a sud del centro abitato di Pofi è stata messa in maggiore evidenza da un taglio eseguito per la costruzione dell'Autostrada del Sole. In questo punto il suo spessore è di circa otto metri, non si hanno dati, però, sulla estensione areale in quanto essa è in gran parte ricoperta dai successivi prodotti piroclastici.

Macroscopicamente e microscopicamente la roccia presenta, grosso modo, le stesse caratteristiche di quella già descritta se si eccettua una certa diminuzione del contenuto di plagioclasio nella pasta di fondo.

Campione n° 3: Lapillo della cava al Km 1 + 250 della Strada Pofi-Cecano.

Sulla destra della strada che da Pofi porta a Ceccano dopo il bivio per Arnara si apre una cava che mette in evidenza una successione di livelli cineritici alternantisi a piccoli livelli sabbiosi, a tetto di questo banco si nota un lapillo costituito da elementi di dimensioni variabili tra i due ed i quattro centimetri di diametro; detto lapillo è di colore grigio scuro nella parte interna essendo ricoperto esternamente da una patina di colore giallognolo da attribuirsi in parte all'alterazione del lapillo stesso e principalmente alla deposizione da parte delle acque percolanti della frazione limosa asportata agli strati superiori.

Macroscopicamente esso si presenta molto bolloso con qualche raro fenocristallo di pirosseno. Al microscopio si notano i fenocristalli già menzionati, nella pasta di fondo abbondante è il pirosseno augite come anche il plagioclasio labradoritico in individui listiformi; in quantità più limitata sono il sanidino, l'olivina, la mica biotite. È presente, inoltre, la magnetite diffusa in granuli rotondeggianti ed in fine alcuni piccoli inclusi arenacei.

Campione n° 4: Lava di Giuliano di Roma.

Questa lava si manifesta con una colata molto imponente sulla quale sorge il centro abitato di Giuliano di Roma. Essa è senza dubbio la più

estesa delle colate che si rinvengono nei Vulcani Ernici e nella Media Valle Latina anche perchè è solo in parte ricoperta dai prodotti piroclastici più recenti.

Macroscopicamente è di color grigio, molto compatta con rari fenocristalli di pirosseno e, in numero minore, di leucite.

Anche al microscopio si notano pochi fenocristalli del tipo già detto. La massa di fondo, a grana media, è costituita prevalentemente da leucite e pirosseno augitico di color verde pallido talora con bordi rossastri di alterazione.

Sono presenti, inoltre, il plagioclasio di tipo labradoritico, però in quantità subordinata rispetto ai precedenti, meno distinguibili sono la nefelina ed il feldspato potassico.

Campione n° 5: Lava di località Fornelle.

Questo affioramento, di estensione molto limitata, si rinviene a circa 1,5 Km. dopo il bivio di Patrica della SS. 156. La roccia si presenta compatta di colore grigio con scarsa evidenza di fenocristalli.

Al microscopio non risulta molto diversa dal campione n° 4 anche se in questo caso si nota un maggiore contenuto di nefelina che in genere si presenta in piccole plaghe che includono peccilicamente pirosseno e leucite.

Campione n° 6: Lava del « Fosso di Patrica ».

Lungo il fianco sinistro del fosso di Patrica a circa venti metri al di sotto della strada bianca che congiunge Supino a Patrica, si rinviene un piccolo affioramento lavico quasi totalmente ricoperto dalla posteriore colata di « Peperino » che partendo da una quota notevolmente più alta giunge fino a fondo valle.

La lava macroscopicamente si presenta di colore grigio non molto scuro piuttosto compatta senza fenocristalli ben visibili.

Al microscopio si osserva una struttura porfirica in cui si notano, nella massa piuttosto vacuolare, cristalli di pirosseno augite dalle dimensioni medie di circa un millimetro, queste dimensioni sono superate solo da rari individui; la leucite è scarsamente visibile per le sue dimensioni ancor più minute. Sono presenti, inoltre, ma poco abbondanti: olivina, plagioclasio e biotite mentre la magnetite, piuttosto diffusa nella massa, non presenta particolari localizzazioni.

Campione n° 7: Lava di Morolo.

Ad Est del centro abitato di Morolo in località « la Selva » si notano quelli che sono gli ultimi testimoni di una piccola colata lavica che fuoriusciva dai rilievi calcarei. L'affioramento è stato messo in evidenza da

un piccolo taglio stradale e presenta una massa profondamente alterata inglobante blocchi lavici rotondeggianti dei quali solo pochi si presentano freschi o poco alterati.

È evidente, inoltre, la desquamazione cipollare dei singoli blocchi.

Detti blocchi sono facile preda delle acque dilavanti; infatti essi si trovano cosparsi per un lungo tratto sul greto di un torrente che, partendo poco a monte della colata, incide più a valle profondamente i calcari.

La roccia si presenta di aspetto compatto e di colore grigio scuro sebbene mostri spesso, in blocchi isolati, un colore grigio più chiaro verso la periferia per effetto dell'alterazione superficiale. Si notano macroscopicamente fenocristalli di pirosseno ma non di leucite.

In sezione sottile si conferma la presenza dei detti fenocristalli con rari altri di olivina mentre nella pasta di fondo compaiono in microcristalli: leucite, pirosseno, plagioclasio, sanidino e più rari nefelina biotite e apatite.

Il pirosseno presenta anche in questo caso una doppia varietà: una verde fortemente pleocroica, spesso zonata col verde più chiaro alla periferia, ed una varietà verde molto pallido non pleocroica. Il primo tipo presenta i caratteri di una egrinoaugite, il secondo di una augite del tipo comune a molte rocce della zona, pur senza avere i due tipi proprietà molto diverse.

La magnetite, piuttosto abbondante, è dispersa più o meno uniformemente nella massa con particolari concentrazioni ai bordi di reazione dell'olivina unita ad un pigmento rosso bruno.

Campione n° 8: Lava di colle Castellone.

L'affioramento, di potenza superiore ai dieci metri, è visibile in una cava abbandonata che si apre alle falde di colle Castellone.

La lava si presenta anche essa di colore grigio e molto compatta, una particolarità rispetto alle precedenti è rappresentata dalla presenza di numerosi inclusi arenacei che però non mostrano tracce di reazione con la lava stessa.

Al microscopio si notano abbondantissimi individui cristallini di leucite e di pirosseno augitico di dimensioni minori. La leucite si presenta sempre in cristalli limpidi quasi completamente privi di inclusioni.

La magnetite in granuli anedrali è molto diffusa nella massa di fondo e solo raramente si trova inclusa nella leucite.

Molto rari sono il plagioclasio, la biotite e l'olivina.

Campione n° 9: Livello stratificato alla sommità di Colle S. Marco.

Questo campione è stato prelevato alla sommità del Colle S. Marco, piccolo rilievo che si erge sulla destra della strada che da Ceccano porta al bivio per Amaseno.

La successione stratigrafica non è molto evidente data la fitta vegetazione che ricopre gran parte del rilievo; comunque si possono chiaramente distinguere tre termini principali che sono dal basso verso l'alto:

a) conglomerato a grossi elementi lavici misto a ciottoli calcarei e più rari frammenti arenacei;



Fot. 4. — Fronte di cava alla base di Colle S. Marco in cui sono chiaramente visibili i potenti banchi di tufo litoide che si alternano con livelli sottilmente stratificati.

b) tufo litoide di colore grigio scuro con abbondanti inclusi calcarei e frequenti scorie laviche; la potenza visibile di questo livello si aggira intorno ai dieci metri (Fot. 4);

c) livello stratificato della sommità, costituito da una alternanza di strati a matrice cineritica inglobante minute scorie laviche e abbondanti

frammenti di cristalli tra i quali il pirosseno augitico è predominante, e sottili straterelli di lapillo.

Non è stato possibile notare se esistano termini di passaggio tra i livelli a) e b) mentre in un fronte di cava, ubicato a mezza costa, si nota molto chiaramente come il tufo litoide sfumi gradatamente nel livello ad esso soprastante.

L'osservazione al microscopio del tufo litoide mostra che questo sostanzialmente non differisce dai tufi tipo « Peperino » che saranno illustrati più avanti se si eccettua la minore percentuale di inclusi carbonatici; si nota, infatti, un'abbondante pasta di fondo a grana fine inglobante piccoli lapilli per lo più scoriacei e frammenti di cristalli di augite e plagioclasio.

Caratteristica fondamentale di questo tipo litologico è la profonda zeolitizzazione della originaria pasta cineritica e delle scorie che determina la litificazione delle vulcaniti stesse. Si fa notare, inoltre, che la zeolitizzazione interessa sia la periferia delle scoriette che le cavità delle stesse.

Microscopicamente il livello o si presenta simile al tufo di cui sopra anche se si ha una minore zeolitizzazione della parte cineritica, una quasi scomparsa delle scorie per far posto ad un lapillo lavico di dimensioni ragguardevoli ed in fine pirosseno e plagioclasio, anche se in frammenti, hanno sempre dimensioni superiori a quelli del tufo litoide. La leucite, presente in alcuni lapilli lavici, è del tutto assente nella matrice cineritica.

Campioni n° 10, n° 11 e n° 12: Tufi tipo « Peperino » di Patrica, di « Fosso di Patrica » e Fosso di Monte Acuto.

Si preferisce illustrare contemporaneamente questi tre campioni date le notevoli analogie che essi presentano.

Nel settore tra Patrica, Supino e Giuliano di Roma si incontrano vari affioramenti di tufi di questo tipo che, per quanto già esposto nella prima parte del presente lavoro, presentano tutti i caratteri di vere e proprie colate.

Ci si limita a parlare di queste tre colate in quanto esse sono state studiate dettagliatamente ma si precisa che i caratteri di questi prodotti sono comuni anche a quelli che si rinvengono nel « Fosso Pisciarellò », tra Giuliano di Roma e Villa S. Stefano, etc.

Macroscopicamente questo tipo di roccia presenta una matrice di colore grigio chiaro inglobante numerosissimi frammenti lavici e carbonatici nelle più svariate dimensioni in maniera da assumere i caratteri di un conglomerato a grana piuttosto grossa; sono presenti, inoltre, frammenti di pirosseno augitico e lamine di mica biotite che talora assumono anche dimensioni di qualche centimetro.

Al microscopio, oltre ai costituenti già detti, si osserva che il cemento

della roccia è costituito prevalentemente da zeoliti e talora, alla periferia degli inclusi calcarei, è di natura calcitica.

Per concludere si fa notare che gli inclusi calcarei non presentano tracce di metamorfismo nè di riassorbimento tanto che sempre presentano i bordi ben netti e spesso è possibile distinguere i microfossili.

Campione n° 13: Livello cineritico alla sommità di Selva dei Muli.

Questo livello non si discosta come caratteri dai campioni precedenti; la sua particolarità consiste in una grana più minuta con mancanza di elementi calcarei e lavici di dimensioni notevoli. Si nota anche qui un abbondante cemento zeolitico che ingloba i granuli lapidei su detti ed i frammenti di augite e mica biotite.

Campione n° 14: Tufo rosso di Arnara.

Nel settore di Arnara affiora un tufo litoide di colore rosso chiaro molto simile al « tufo lionato » del Vulcano Laziale.

Questo materiale costituisce quasi integralmente il versante occidentale del rilievo su cui sorge il centro di Arnara (Fot. 5).

Macroscopicamente la roccia presenta i caratteri di un conglomerato con numerosi inclusi di lapilli lavici, scorie molto arrossate e arenacei immersi in una matrice a grana fine di colore rossastro.

Microscopicamente si notano, oltre ai componenti già detti, abbondanti fenocristalli di pirosseno, appartenenti a due generazioni ben distinte alcuni, infatti, presentano un forte pleocroismo dal verde giallognolo al verde con struttura zonata e bordi di colore più chiaro del nucleo; altri, invece, di colore verde molto chiaro mancano completamente di pleocroismo. Ambedue i tipi sono presenti sia nelle scorie che nella pasta cementante i primi sembrano potersi ascrivere ad un tipo egirinaugitico mentre i secondi sono nettamente augitici.

Sono presenti, inoltre, il plagioclasio, la magnetite in granuli diffusi in tutta la massa, la mica biotite ed in fine le zeoliti che si rinvengono sia nelle cavità delle scorie sia nella matrice cementante.

#### ANALISI TERMODIFFERENZIALE.

Nella figura 1 si riportano i termogrammi relativi ad alcuni dei prodotti studiati; questo tipo di indagine è stata eseguita allo scopo di accertare la natura dei minerali epigenetici che sono difficilmente risolvibili al microscopio mineralogico.

Dei campioni analizzati sono stati sottoposti ad analisi termodifferenziale solo i n. 3, 9, 10, 11, 13, 14, ed in fine sono stati studiati la matrice terrosa che ingloba i blocchi della lava di Morolo (camp. 7b) ed il cemento zeolitico della colata di tufo tipo « peperino » del fosso di Patrica (camp. 11b).



Fot. 5. — Tufo rosso di Arnara. Si può notare come questa formazione assume un andamento più stratificato verso la parte alta.

I termogrammi mettono in evidenza la presenza di zeoliti tipo phillipsite associata a volte anche a cabasite, calcite con il caratteristico effetto endotermico culminante tra i 940° ed i 960° ed in fine, solo nel campione 10, non è da escludere la presenza di dolomite poichè si notano due lievi effetti endotermici alle temperature di 800° e 900° circa.

Per una più immediata interpretazione si riportano anche le curve relative a campioni di phillipsite e cabasite.

Una particolarità del campione 13 è costituita da un flesso a circa 900°

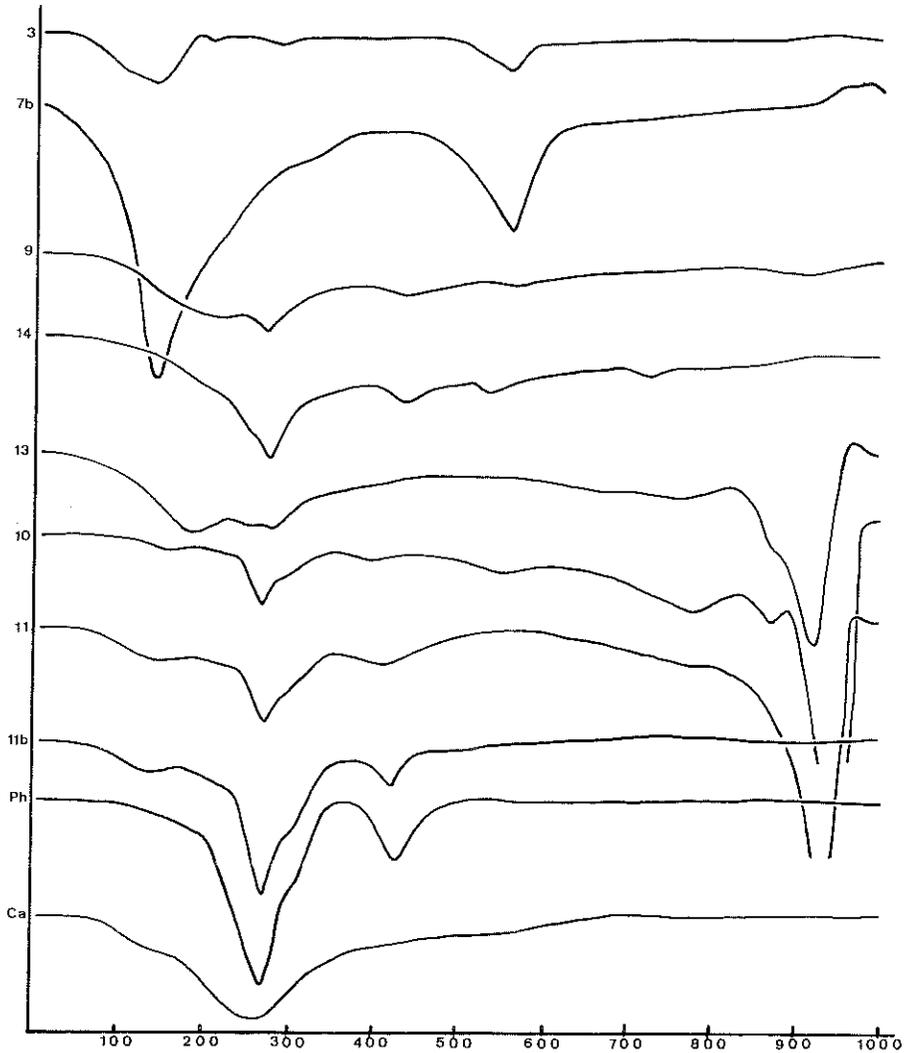


Fig. 1.

che in accordo con quanto osservato da FAUST [10] può verosimilmente essere attribuito alla presenza di calcite secondaria derivante da trasformazione di originaria aragonite.

La curva termica del campione 7b con i suoi caratteristici picchi endo-

termici a circa 150° e 560° ed esotermico intorno ai 1000°, fa notare che l'unico minerale di alterazione presente è l'halloysite.

Tutti i dati sopra menzionati sono stati confermati dalle analisi roentgenografiche le quali per brevità non si riportano.

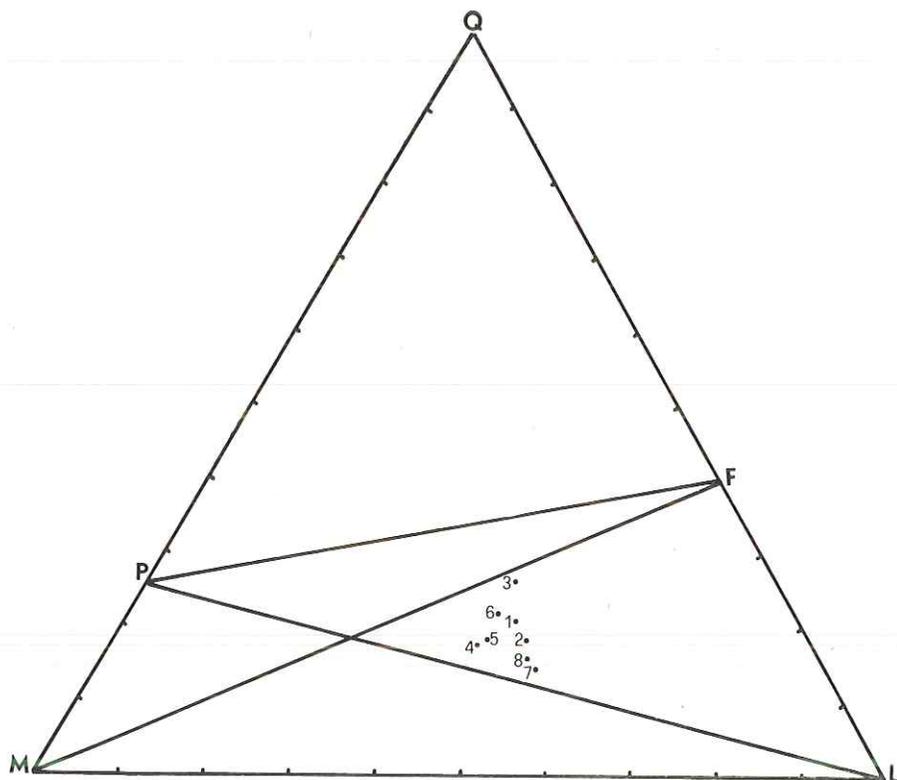


Fig. 2.

#### INDAGINE CHIMICA.

Le analisi chimiche eseguite sui campioni già descritti hanno fornito i dati riportati in tabella I e II che hanno permesso di eseguire i calcoli della base e dei parametri di Niggli e Rittmann.

Per quanto concerne i prodotti lavici si può avere una visione alquanto completa del loro chimismo considerando i valori di Niggli (tab. III) e il grafico QLM di figura 2.

Come si può notare la varietà di composizione dei prodotti è minima essendo possibile ascriverli tutti al tipo magmatico normalsommatitico ad eccezione del campione n° 3.

TABELLA I

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	47.20	46.88	45.02	45.56	46.18	46.64	44.68	46.84
TiO <sub>2</sub>	1.21	0.60	0.55	0.50	0.40	0.70	0.70	0.90
ZrO <sub>2</sub>	tr.	tr.	0.06	tr.	tr.	tr.	0.04	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.04	15.05	18.49	15.06	15.21	15.56	19.10	14.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.51	3.40	5.06	6.97	7.66	7.95	4.85	6.49
FeO	4.38	4.38	2.81	2.66	2.88	1.68	2.88	3.11
MnO	0.09	0.10	0.04	0.06	0.07	0.07	0.04	0.12
MgO	4.97	5.46	5.17	7.30	5.34	5.07	5.51	5.38
CaO	10.85	11.86	12.28	12.04	11.62	11.92	11.91	10.26
BaO	0.10	0.18	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.08
K <sub>2</sub> O	8.05	7.85	2.28	4.60	4.35	5.60	6.74	5.49
Na <sub>2</sub> O	1.48	3.23	2.54	3.68	4.21	5.60	2.54	5.24
Cl <sub>2</sub>	0.14	—	0.10	0.11	0.13	0.12	0.15	0.05
SO <sub>3</sub>	0.02	—	0.15	0.28	0.13	0.10	0.13	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0.26	0.45	0.58	0.30	0.51	0.46	0.55
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.13	0.03	2.26	0.21	0.80	1.03	0.23	0.70
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.77	0.84	3.13	0.96	1.06	1.85	0.57	1.05
	99.96	100.07	100.40	100.49	100.37	100.50	100.57	100.25

1) Lava di fosso Meringo; 2) Lava di fontana dell'Oearo; 3) Lapillo lavico cava al Km. 1+250 della strada Pofi-Ceccano; 4) Lava di Giuliano di Roma; 5) Lava di località « Fornelle »; 6) Lava sottostante al « Peperino » del « fosso di Patrica »; 7) Lava di Morolo; 8) Lava di Colle Castellone.

Per quest'ultimo l'attribuzione del tipo magmatico, secondo Niggli, non risulta molto agevole; è da notare infatti l'alto valore che assume la differenza al —alk ed il valore piuttosto basso di alk, il che potrebbe essere giustificato dalla parziale argillificazione di questo lapillo lavico.

La classificazione secondo Rittmann conferma l'accordo già riscontrato nei tipi magmatici in quanto, come si può notare dalla tabella IV, tutti i

campioni si possono considerare tefriti-leucitiche, leucititi o vicoititi; fa eccezione anche in questo caso il campione n° 3 che risulta essere una trachian-

TABELLA II

	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	47.58	27.26	31.08	29.44	31.88	44.24
TiO <sub>2</sub>	0.80	0.60	0.50	0.60	0.45	0.75
ZrO <sub>2</sub>	0.02	tr.	tr.	0.04	tr.	tr.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.40	5.74	7.40	13.62	10.76	18.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.47	2.05	5.18	4.18	2.99	5.35
FeO	2.66	2.03	1.90	1.30	1.96	2.10
MnO	0.05	0.08	0.10	0.10	0.10	0.03
MgO	6.20	10.30	2.40	2.98	4.39	4.27
CaO	12.56	27.09	23.18	23.12	18.87	10.18
BaO	0.02	0.03	0.04	0.08	0.02	0.02
K <sub>2</sub> O	2.43	1.79	3.35	1.87	2.67	4.51
Na <sub>2</sub> O	1.79	0.78	0.60	0.19	1.84	1.76
Cl <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.11	0.20	0.02	0.09
SO <sub>3</sub>	0.20	0.05	0.07	0.25	0.04	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.65	0.70	0.68	0.92	0.37
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2.37	2.74	5.72	3.96	5.67	3.05
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4.55	4.05	6.48	1.86	5.75	5.11
CO <sub>2</sub>	—	14.87	11.40	15.42	12.32	—
	100.56	100.13	100.21	99.89	100.65	100.51

9) Livello strarificato alla sommità di Colle S. Marco; 10) Tufo tipo « Peperino » di Patrica; 11) Tufo tipo « Peperino » di Fosso di Patrica; 12) Tufo tipo « Peperino » di Fosso di Monte Acuto località sorgente Zita; 13) Livello cineritico alla sommità di Selva dei Muli; 14) Tufo rosso di Arnara.

desite a labradorite ed olivina ma è evidente che, per i motivi già detti, non si può dare un grande valore a questa attribuzione.

Le attribuzioni su dette sono state eseguite anche per i « Peperini » e per gli altri prodotti piroclastici studiati ma è ovvio che il loro significato non può essere accettato senza avanzare il dubbio che l'estrema eterogeneità degli inclusi possa produrre una notevole variazione nella composizione chimica ed una dispersione, quindi, dei dati caratteristici.

TABELLA III

	si	al	f	m	fm	c	kal	natr	alk	k	mg	Si <sup>o</sup>	
Campione n° 1	111.3	23.5	14.9	19.5	34.4	26.9	12.8	2.4	15.2	0.77	0.56	0.67	Normalsommatitico
Campione n° 2	106.0	20.3	13.9	20.1	34.0	27.7	12.2	5.7	17.9	0.59	0.56	0.61	Normalsommatitico
Campione n° 3	110.1	26.6	15.2	18.8	34.0	30.3	3.5	5.6	9.1	0.38	0.55	0.81	Antsohitico
Campione n° 4	99.7	19.5	16.4	23.8	40.2	26.7	6.4	7.4	13.8	0.46	0.41	0.64	Normalsommatitico
Campione n° 5	101.6	19.8	21.0	17.4	38.4	26.9	6.1	8.7	14.8	0.41	0.45	0.64	Normalsommatitico
Campione n° 6	115.3	22.7	15.3	18.7	34.0	29.5	8.8	5.0	13.8	0.64	0.55	0.74	Normalsommatitico
Campione n° 7	101.8	25.6	13.9	18.6	32.5	27.2	9.7	4.9	14.6	0.66	0.57	0.64	Normalsommatitico
Campione n° 8	106.2	19.4	17.5	18.3	35.8	25.2	8.0	11.5	19.5	0.41	0.51	0.60	Normalsommatitico
Campione n° 9	121.3	20.0	16.2	23.5	39.7	32.1	4.0	4.1	8.1	0.49	0.59	0.92	Antsohitico
Campione n° 10	85.8	10.7	10.4	39.2	49.6	38.6	3.7	2.4	6.1	0.61	0.79	0.35	Kaliopolzenitico
Campione n° 11	139.4	19.6	25.1	16.1	41.2	27.1	9.6	2.5	12.1	0.79	0.39	0.94	Monzonitico dioritico
Campione n° 12	140.9	33.5	20.6	14.6	35.2	19.5	5.8	1.0	6.8	0.85	0.41	1.1	
Campione n° 13	134.7	25.7	16.6	27.7	44.3	14.4	7.2	7.4	14.6	0.48	0.65	0.84	Lamprosommatitico
Campione n° 14	117.7	29.1	15.4	16.9	32.3	26.9	7.7	4.0	11.7	0.63	0.52	0.80	Normalsommatitico

TABELLA IV

	Si O <sub>2</sub>	Al	Alk	CaO	FM	K	an	
Campione n° 1	47.20	15.33	10.27	10.85	18.36	0.77	0.19	Tefrite leucitica
Campione n° 2	46.88	13.55	11.70	11.86	19.25	0.67	0.17	Tefrite leucitica
Campione n° 3	45.02	16.64	6.09	12.38	18.51	0.37	0.46	Trachiandesite a labradorite e olivina
Campione n° 4	45.56	13.55	10.12	12.04	24.46	0.45	0.15	Vicoite
Campione n° 5	46.18	13.69	10.67	11.62	21.58	0.41	0.12	Leucitite a nefelina scura
Campione n° 6	46.64	14.00	9.01	11.92	19.41	0.62	0.21	Basanite a leucite
Campione n° 7	44.68	17.19	10.55	11.93	19.04	0.64	0.24	Basanite a leucite
Campione n° 8	46.34	12.93	13.35	10.26	20.81	0.41	0.02	Leucitite a nefelina fonolitica
Campione n° 9	47.58	12.06	5.12	12.56	20.85	0.47	0.40	Trachiandesite a labradorite e olivina
Campione n° 10	40.59	7.70	4.42	16.26	31.35	0.60	0.27	Leucit-mellitite
Campione n° 11	42.69	9.15	5.83	9.86	16.72	0.71	0.23	Tefrite leucitica
Campione n° 12	45.10	18.78	3.80	7.45	15.05	0.86	0.65	Latite
Campione n° 13	43.86	13.32	7.47	4.43	18.48	0.50	0.28	Basanite a leucite
Campione n° 14	44.14	16.70	7.16	10.18	16.13	0.63	0.39	Basanite a leucite

TABELLA V

	Q	Ap	Kp	Ne	Cal	Cs	Sp	Ns	Fs	Fo	Fa	Ru	Q	L	M
Campione n° 1	20.76	0.43	28.33	7.95	10.11	10.66	—	—	5.58	10.27	5.03	0.83	20.76	46.39	32.85
Campione n° 2	18.32	0.37	28.50	17.75	2.39	16.38	—	—	3.75	6.65	5.23	0.46	18.32	48.64	33.04
Campione n° 3	25.98	0.98	8.51	14.81	20.14	8.97	—	—	5.67	11.11	3.87	0.46	25.98	43.46	30.56
Campione n° 4	17.11	1.11	16.28	19.77	7.42	13.12	—	—	7.25	15.06	2.55	0.33	17.11	43.47	39.42
Campione n° 5	18.00	0.56	15.65	22.72	5.90	14.25	—	—	8.18	11.10	3.36	0.28	18.00	44.27	37.73
Campione n° 6	22.46	1.01	20.33	12.74	9.75	13.37	—	—	6.39	10.86	2.07	0.52	22.46	42.32	34.72
Campione n° 7	19.65	0.97	24.32	13.87	13.01	7.36	—	—	5.25	11.64	3.42	0.51	19.65	51.20	29.15
Campione n° 8	15.52	1.17	20.30	29.40	—	10.21	—	1.50	7.18	11.67	3.79	0.64	15.52	49.32	34.46
Campione n° 9	28.99	0.90	9.36	10.44	13.81	12.43	—	—	6.24	13.87	3.36	0.60	28.99	33.61	37.40
Campione n° 10	16.35	2.13	10.40	6.93	6.69	21.27	—	—	3.59	28.15	3.83	0.66	16.35	24.02	59.63
Campione n° 11	31.74	2.42	21.00	6.10	7.98	7.50	—	—	9.81	8.83	3.99	0.63	31.74	35.03	33.18
Campione n° 12	37.60	2.18	11.62	1.37	25.11	—	6.56	—	7.63	4.06	2.62	0.70	37.60	38.66	23.74
Campione n° 13	29.30	2.74	15.53	15.93	11.01	—	1.76	—	5.10	13.89	3.72	0.52	29.30	42.47	27.73
Campione n° 14	26.73	0.90	17.29	10.45	19.04	6.73	—	—	6.13	9.55	2.64	0.54	26.73	46.73	26.49

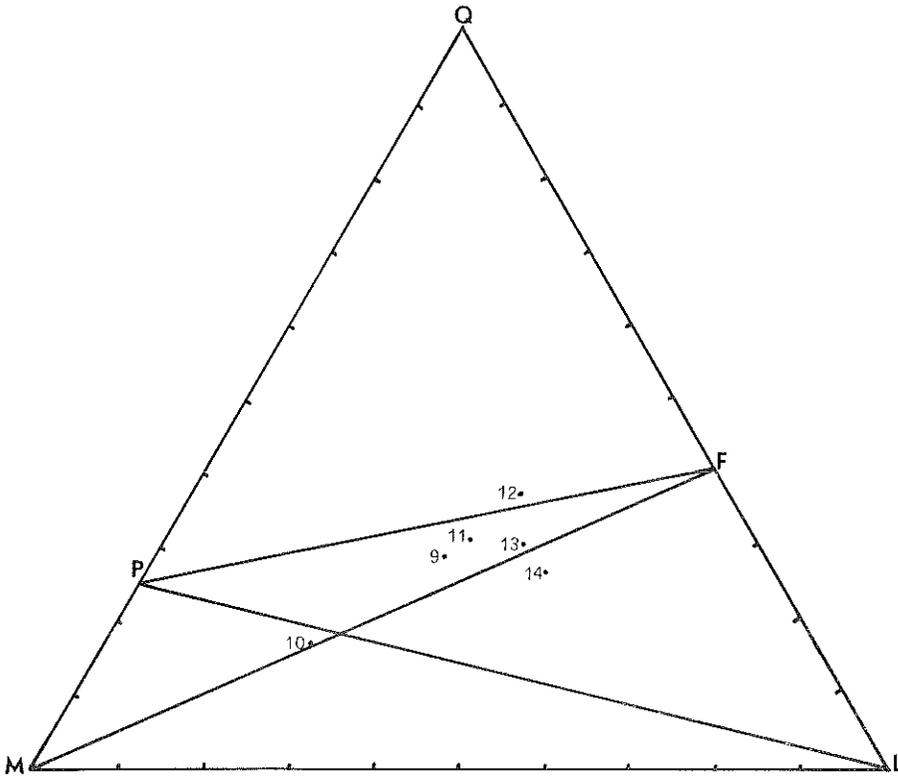


Fig. 3.

#### CONCLUSIONI.

Nella parte introduttiva della presente nota ci si è soffermati ad illustrare piuttosto dettagliatamente le caratteristiche delle principali formazioni che si rinvencono nei Monti Ernici e nella Media Valle Latina; si è accennato, cioè, ad una attività effusiva e ad una esplosiva.

Di queste la prima è stata già abbondantemente illustrata da altri Autori per cui si è provveduto soltanto ad analizzare i campioni degli affioramenti più significativi al fine di inquadrarli nelle classificazioni più moderne e per i riferimenti successivi soprattutto con le piroclastiti e con gli inclusi lavici in esse contenuti.

Per quanto concerne i prodotti piroclastici si è accennato alle possibili modalità di messa in posto e cioè alla facies tufacea e a quella definita di « colata ». A tal proposito è bene far notare che sostanzialmente esse possono rappresentare i prodotti di un medesimo meccanismo eruttivo e

differire esclusivamente per le diverse caratteristiche topografiche dell'area di fuoriuscita, per la natura litologica del substrato attraversato ed eventualmente anche per le acque freatiche in esse circolanti.

La circolazione superficiale e sotterranea di acque, anche se non copiosa, può aver determinato anche l'alterazione e la conseguente desquamazione cipollare di alcune lave, dei tufi o solo degli inclusi in essi contenuti (Fot. 6 e 7).

Le differenze che, almeno apparentemente, sembrano far distinguere le due facies sono qui di seguito riportate rispettivamente per la tufacea e per quella di « colata ».

Nella prima è presente una stratificazione molto netta dovuta ad una alternanza di livelli di ceneri, sabbie e lapilli lavici in genere ben classificati. In questi ultimi, soprattutto, sono contenuti in quantità rilevante inclusi xenolitici, calcarei o arenacei, per quanto essi non manchino nei livelli più sottili.

Tale stratificazione così marcata può essere considerata come la espressione di una attività intermittente a carattere esplosivo svoltasi in ambiente subaereo come dimostrano i frequenti orizzonti pisolitici e le numerose impronte di carico.

Avvicinandosi, però, al centro di presumibile fuoriuscita questi caratteri così marcati si attenuano fino a scomparire, il fenomeno, comune a quasi tutti i centri, assume proporzioni rilevanti alle falde di colle S. Arcangelo nei pressi di Ceccano dove si nota una formazione cineritica, non stratificata, inglobante caoticamente blocchi di arenarie di dimensioni fino a 40-50 centimetri di diametro.

Non deve meravigliare l'abbondanza di questi xenoliti in quasi tutti i livelli in quanto bisogna tener presente che l'attività vulcanica della provincia si è insediata attraversando direttamente la coltre sedimentaria preesistente.

La topografia prevalentemente pianeggiante ha facilitato la distribuzione piuttosto vasta e in tutte le direzioni di queste piroclastiti determinando la formazione di veri e propri edifici vulcanici che si possono ancora notare anche se essi non sono stati risparmiati dall'azione degradatrice degli agenti atmosferici.

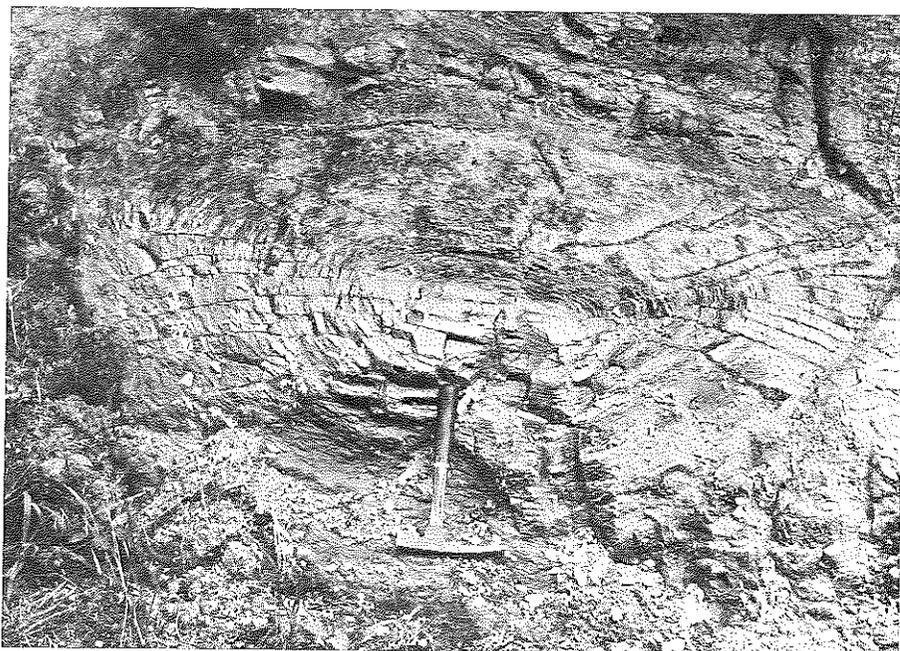
Le piroclastiti in « facies di colata », come detto, potrebbero essere l'equivalente delle precedenti fuoriuscite dalle fratture del substrato su pendii piuttosto accentuati da cui la tendenza a riversarsi e scorrere seguendo direzioni preferenziali senza espandersi su vasto raggio.

L'analogia tra le due facies sembra essere testimoniata dalla presenza di livelli sottilmente stratificati intercalati a banchi più litoidi di « Peperino » di potenza notevole.

Questi materiali sembrano potersi assimilare ai Lahars anche se in



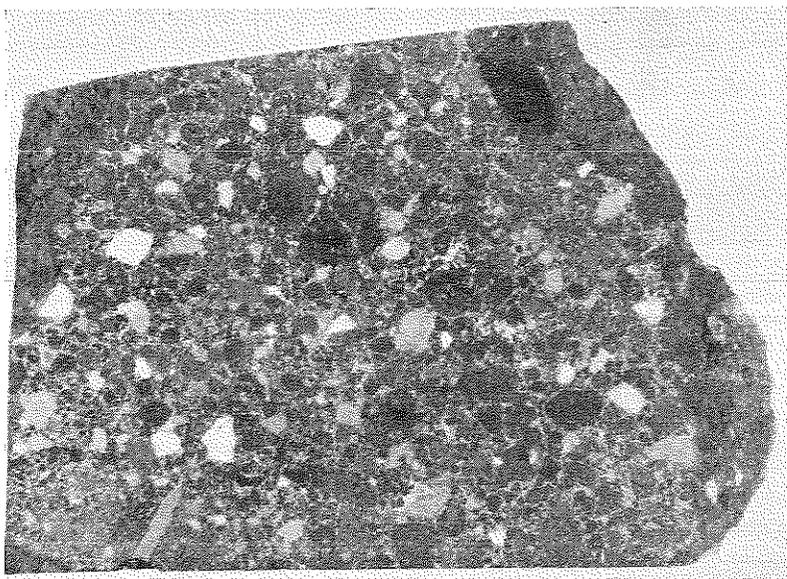
Fot. 6.



Fot. 7.

Fot. 6 e 7. — Fenomeni di desquamazione cipollare nella lava di Colle Vento.

effetti alcuni caratteri li fanno discostare da questo tipo. La presenza sia di zolle di terreni humificati inclusi in questi « Peperini », che si rinvencono esclusivamente alla periferia delle formazioni, sia di inclusi lavici e xenolitici mostrandoci un graduale arrotondamento ed una evidente classazione con l'allontanarsi dall'area di fuoriuscita e sia la mancanza di una stratificazione netta e continua suggeriscono l'ipotesi che i materiali in questione siano scorsi, rotolando, a guisa di vere e proprie colate sul substrato preesistente (Fot. 8).



Fot. 8. — Campione di « Peperino » proveniente dalla colata di Patrica (grandezza naturale).

Le colate potrebbero derivare da originari prodotti piroclastici sciolti depositatisi su di una superficie alquanto estesa e mobilitati in tempo successivo causa un copioso apporto di acque meteoriche.

Non è da escludere, però, che queste colate si siano manifestate come un flusso continuo fuoriuscente dalle spaccature delle rocce sedimentarie e sembra verosimile che, in questo caso, l'acqua come agente mobilizzante, sia prevalentemente di origine freatica; è fuor di dubbio che in questo caso l'acqua sia prevalentemente in fase vapore in seguito al contatto con il magma risalito lungo le fenditure anche se questo, in effetti, era in via di raffreddamento.



Fot. 9. — Fosso Pisciareello quota 650 m. Il dosso in primo piano, costituito da « Peperino » rappresenta un probabile punto di emissione di questi materiali.

La mancanza di prodotti francamente esplosivi e l'abbondanza di frammenti lavici tra gli inclusi fa pensare che il magma, risalente lungo le fratture del substrato, sia venuto in contatto con le acque freatiche già degassato e in via di raffreddamento in maniera da non dar luogo a fenomeni parossistici anche se l'attività tipicamente di colata sembra essere interrotta da brevi episodi esplosivi; a tal proposito si fa presente che viene comunemente accettato come una regola per le eruzioni da faglia che il magma sia fortemente degassato [9].

Nella totalità dei casi le colate di lava si rinvencono sempre a quote modeste e alla base dei rilievi mentre quelle « tipo peperino » si rinvencono anche a quote notevolmente più elevate; tipico esempio sono i vari affioramenti di fosso Pisciarello (Fot. 9), fosso di Patrica e fosso di Monte Acuto.

Concludendo si precisa che pur sembrando questa seconda ipotesi più verosimile della precedente ciò non toglie che si possa estendere la definizione di Lahars anche al meccanismo di messa in posto di questo tipo di roccia.

Ritornando brevemente alle manifestazioni laviche si fa presente che lo studio chimico e petrografico non ha evidenziato una marcata differenza tra le lave fuoriuscenti da substrati litologicamente diversi; ciò indurrebbe a pensare che non si è verificata alcuna assimilazione mentre il magma risaliva lungo le fratture delle rocce sedimentarie essendo restato a contatto con esse per un lasso di tempo piuttosto limitato.

Si può supporre pertanto che la sintesi carbonatica sia avvenuta in precedenza a profondità maggiore.

Sono attualmente in corso studi sistematici sugli inclusi lavici delle piroclastiti miranti a ricercare le eventuali testimonianze di una differenziazione del magma, originariamente diverso, soprattutto in considerazione del fatto che la presenza di noduli cristallini femici in quantità rilevante fa supporre una provenienza da notevoli profondità.

*Napoli, Istituto di Mineralogia dell'Università.*

BIBLIOGRAFIA

- [1] ACCORDI B., ANGELUCCI A., SIENA G., *Note illustrative della carta geologica d'Italia. Foglio 159-160 Frosinone e Cassino*. Servizio Geologico d'Italia, Roma (1967).
- [2] ACCORDI B., ANGELUCCI A., *Un Neck nel calcare cretatico di Monte Autore*. Geologica Romana, Vol. I, Roma (1962).
- [3] ANGELUCCI A., DEVOTO G., *Geologia del Monte Caccume*. Geologica Romana, Vol. II, Roma (1966).
- [4] ANGELUCCI A., NEGRETTI G. C., *Una serie nelle vulcaniti pleistoceniche discordanti sul miocene medio-superiore presso Pofi (Lazio meridionale)*. Geologica Romana, Vol. II, Roma (1963).
- [5] BENE0 E., *L'interpretazione stratigrafica e tettonica della serie miocenica in Valle Latina (Lazio). Importanza del rilevamento geologico*. Boll. Soc. Geol. It., Vol. LXIV, Roma (1963).
- [6] BRANCO W., *I Vulcani Ernici nella Valle del Sacco*. Atti Acc. Lincei, Serie 3<sup>a</sup>, Vol. I, Roma (1877).
- [7] BURRI C., *Problemi petrochimici del vulcanismo italiano*. Mem. Acc. Pat. SS. LL. AA., Vol. LXXVIII, Padova (1965-66).
- [8] BURRI C., *Le province petrografiche postmesozoiche dell'Italia*. Rend. Soc. Min. It., Vol. 17, Milano (1961).
- [9] CARAPEZZA M., *Un esempio di eruzione laterale da faglia nell'apparato eruttivo etneo*. Acta Geologica Alpina, n° 8, Bologna (1962).
- [10] FAUST C. T., *D.T.A. of carbonates I*. Amer. Min., Vol. XXXV (1950).
- [11] GIGNOUX M., *Sur la tectonique de la Vallée Latine (entre Rome e Naples)*. C. R. Soc. Geol. De France, Parigi (1927).
- [12] GROSSI M., *Note illustrative della carta geologica d'Italia Foglio Frosinone*. Real Uff. Geol. It., Roma (1933).
- [13] NOVARESE V., *La Valle Latina. Memorie descrittive della carta geologica d'Italia*, Vol. XX, Roma (1926).
- [14] PONZI G., *Osservazioni geologiche fatte lungo la Valle Latina*. Raccolta Scientifica, Roma (1849).
- [15] PONZI G., *Sulla Valle Latina*. Atti Acc. Pont. N. Lincei, Anno IV, Serie IX, Roma (1852).
- [16] SEGRE A. G., *Contributo alla tettonica ed alla stratigrafia della Fossa Latina e dei Monti Lepini*. La Ric. Scient., Anno XIX, n. 5, Roma (1949).
- [17] Servizio Geologico d'Italia: *Carta geologica al 100.000 Foglio 159 Frosinone*. I edizione, Roma.
- [18] Servizio Geologico d'Italia: *Carta geologica al 100.000 Foglio 159 Frosinone*. II edizione, Roma.
- [19] TRIBALDO G., *Indagini geofisiche svolte nell'anno 1954 nel Lazio*. Boll. Serv. Geol. d'It., Vol. LXXVI, Roma (1954).
- [20] TRIBALDO G., ZACCARA G., BENE0 E., *Misure gravimetriche nella Valle Latina (Lazio) con deduzioni geologiche*. Boll. Serv. Geol. d'Ital., Vol. LXXIII, Roma (1951).

- [21] VIOLA C., *Osservazioni fatte sui Monti Lepini e sul Capo Circeo in provincia di Roma nell'anno 1893*. Boll. Real. Com. Geol. d'It., Vol. XXV, Roma (1894).
- [22] VIOLA C., *La valle del Sacco ed il giacimento di asfalto di Castro dei Volsci in provincia di Roma*. Boll. Real. Com. Geol. d'It., Vol. XXVI, Roma (1895).
- [23] VIOLA C., *Cenno sulle osservazioni fatte nei Monti Lepini nel 1894*. Boll. Real. Com. Geol. d'It., Vol. XXVII, Roma (1895).
- [24] VIOLA C., *Osservazioni geologiche fatte nella valle del Sacco in provincia di Roma, e studio petrografico di alcune rocce*. Boll. Real. Com. Geol. d'It., Vol. XXVII, Roma (1896).

## Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota III. Zeoliti potassiche da vetro riolitico \*)

*Nota dei dott. Carmine Colella e Rosario Aiello  
presentata dal socio ordinario Riccardo Sersale*

(Adunanza del 4 dicembre 1971)

RIASSUNTO. — Gli Autori danno conto dei risultati di una sperimentazione rivolta a valutare l'influenza di alcuni fattori, quali: temperatura, concentrazione della soluzione di contatto e rapporto solido/liquido, sul processo di zeolitizzazione, in ambiente potassico, di un vetro riolitico.

Sottolineano le differenze riscontrate con analogha sperimentazione espletata in ambiente sodico ed individuano un notevole numero di specie cristalline sintetizzabili, fra le quali di particolare interesse, ai fini dell'interpretazione del meccanismo di formazione degli allumo-silicati, si rivelano quelle KS e KT, tipo gmelinite e granato, rispettivamente.

SUMMARY. — The results of an experimental research devoted to evaluating the influence of some factors, as: temperature, concentration of the contact solution and solid/liquid ratio, on the zeolitization process of a rhyolitic glass in potassic environment, have been reported by the Authors.

The differences found in comparison with an analogous research performed in sodic environment, have been discussed and a number of newly-formed crystalline species has been obtained. Among these, species KS (gmelinite-type) and KT (granate-type) appear of particular interest in order to understand the mechanism of the allumo-silicates formation.

La formazione di zeoliti sodiche per evoluzione del vetro riolitico ha costituito argomento di precedenti ricerche (1-3), con le quali, tra l'altro, è stata dimostrata la possibilità di orientare la cristallizzazione verso l'ottenimento di termini a struttura « aperta », di notevole interesse applicativo, quali la zeolite X (3).

In una nota preliminare (1) è stato altresì mostrato che le pomici riolitiche di Lipari, per trattamento in ambiente alcalino per KOH, ed in condizioni chimico-fisiche appropriate, evolvono verso un termine di tipo cabasitico.

---

\*) Lavoro sperimentale finanziato dalla SNAM-Progetti.

Scopo della ricerca di cui si dà conto, è lo studio sistematico del processo di zeolitizzazione, in ambiente potassico, del suddetto vetro riolitico, con particolare riferimento alla influenza che i fattori qui di seguito elencati esercitano sulla formazione dei vari termini ottenibili:

- concentrazione della soluzione alcalina di contatto;
- rapporto solido-liquido;
- temperatura del trattamento.

L'interesse della ricerca discende inoltre dal fatto che, in questo caso, la crescita delle specie cristalline avviene in un sistema non perfettamente omocationico ( $K^+$ ); nella soluzione madre, infatti, è presente anche il sodio, derivante dalla dissoluzione del vetro riolitico di partenza. È pertanto possibile studiare un sistema che, pur dovendosi considerare eminentemente potassico, per opportuni valori del rapporto Na/K risulta senz'altro bicationico. Tale condizione appare di particolare interesse se si considera che la cristallizzazione di talune zeoliti essenzialmente potassiche, quali la phillipsite (1) e soprattutto la zeolite L (4), quest'ultima di notevole interesse applicativo, risulta promossa dalla presenza anche di piccole quantità di sodio nell'ambiente di neoformazione.

## 2.1. PARTE SPERIMENTALE.

Le pomici di Lipari, impiegate nella presente ricerca, hanno la seguente composizione chimica percentuale: 70.85  $SiO_2$ ; 12.83  $Al_2O_3$ ; 0,11  $MnO$ ; 0,15  $TiO_2$ ; 1,02  $Fe_2O_3$ ; 1,35  $FeO$ ; 0,83  $CaO$ ; 0,55  $MgO$ ; 4,46  $Na_2O$ ; 4,70  $K_2O$ ; 3,71  $H_2O$ .

Quantità pari ad 1 gr di tali pomici, macinate a 10.000 maglie/cm<sup>2</sup>, sono state di volta in volta poste a reagire con soluzioni di KOH a concentrazione variabile, compresa fra 0 e 30%. Il rapporto in peso solido/liquido <sup>1)</sup> (S/L) è stato fatto variare fra 1/5 e 1/100, mentre le temperature di trattamento adottate sono state: 60°, 80°, 100°, 120° e 140°C. La durata di tempo per tutte le prove eseguite è stata costante e pari ad una settimana.

I prodotti di neoformazione sono stati sottoposti ad indagini: roentgenografiche, termiche e microscopiche, previa equilibratura in ambiente ad umidità costante ( $\approx$  55%) (5). Ulteriori dettagli sulle modalità di trattamento idrotermale, sulle tecniche d'indagine e sulle apparecchiature impiegate, sono reperibili in precedenti Note (6, 3).

---

<sup>1)</sup> Come peso del liquido s'intende quello dell'acqua contenuta nella soluzione alcalina.

### 3. 1. RISULTATI.

I prodotti di neoformazione, ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali eseguiti, compaiono in Tab. I, mentre il complesso dei risultati della sperimentazione viene presentato nelle Figg. 1 e 2. Tali figure riportano la delimitazione approssimata dei campi di neoformazione delle diverse specie zeolitiche sintetizzate, in funzione delle tre variabili fondamentali prese in esame, variabili che condizionano la cristallizzazione.

Dall'esame di dette figure è possibile rilevare che talune specie possono essere sintetizzate quale unica fase cristallina e che corrispondentemente i valori dei parametri che determinano la loro formazione possono essere scelti in intervalli piuttosto estesi. È il caso della specie G, della F

TABELLA I

Simbolo	Classe	Fase cristallina	Simmetria	Riferimento
KF	zeolite	—	ignota	KF (7)
KG	zeolite	tipo cabasite	esagonale	KG (7)
KI	zeolite	—	esagonale	KI (8)
KL	zeolite	—	esagonale	Linde L (4)
KM	zeolite	tipo phillipsite	ortorombica	KM (7)
KQ	feldspatoide?	—	ignota	—
KS	zeolite	tipo gmelinite	esagonale	S (9)
KT	granato	idrogrossularite	cubica	—

e della M (tra quelle zeolitiche) e delle specie Q e T <sup>2)</sup> (fra quelle non zeolitiche). Tali specie dominano ampie zone dei campi di cristallizzazione. Le specie L, S ed I si ottengono, invece, solo in miscela ed in condizioni chimico-fisiche che possono variare in un intervallo assai ristretto.

### 3. 2. PROPRIETÀ DEI SINGOLI TERMINI OTTENUTI.

*Specie KF.* - È una zeolite tipicamente potassica, della quale non esiste in natura l'equivalente.

L'analisi roentgenografica, i cui risultati sono riportati in Tab. II <sup>3)</sup>,

<sup>2)</sup> Si è osservato che la specie KT costituisce l'unica fase cristallina anche in condizioni di alcalinità corrispondenti a concentrazioni di KOH maggiori del 30%.

<sup>3)</sup> Le distanze reticolari riportate nelle Tabelle sono state corrette impiegando come standard interno Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

ha mostrato che è possibile ottenere due diverse forme di tale zeolite (campioni 1 e 2), a cui corrispondono diffrattogrammi con maggiore o minor numero di riflessi, rispettivamente. All'analisi chimica i suddetti campioni hanno denunciato la stessa composizione (rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 2$ ) ed anche i diagrammi dell'analisi termodifferenziale (Figg. 3a e 3b) mostrano

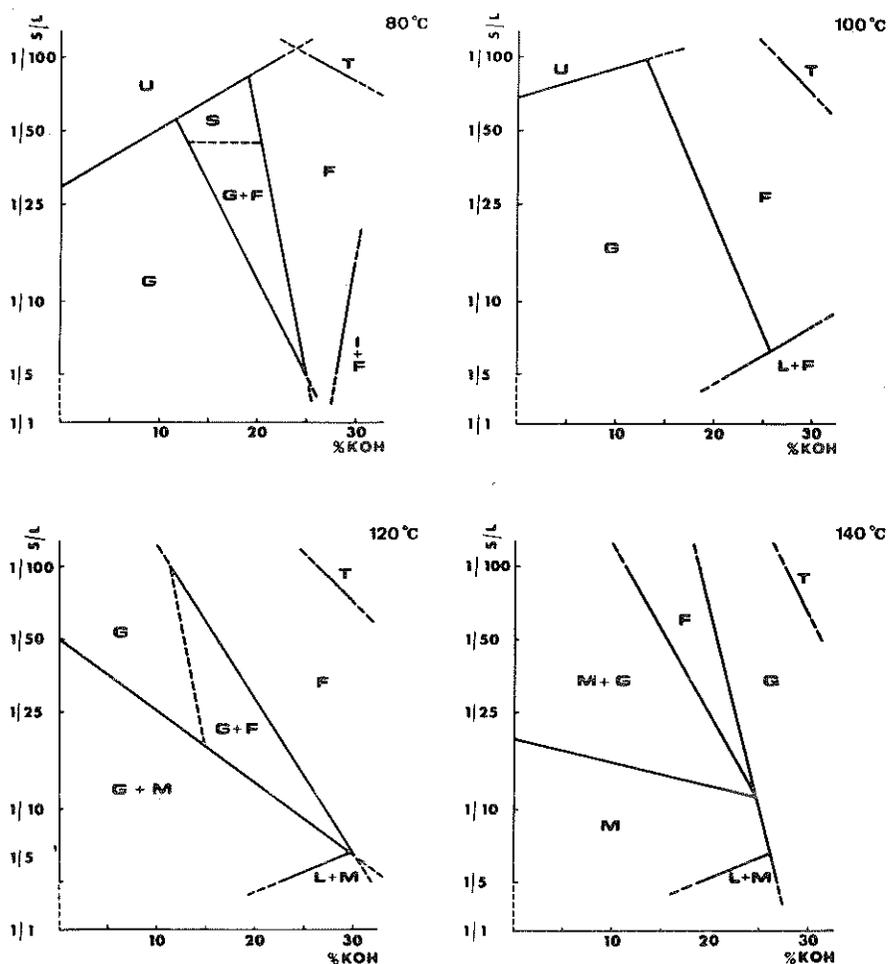


Fig. 1. — Campi di cristallizzazione dei prodotti di neoformazione ottenuti da pomici riolitiche; influenza del rapporto solido/liquido. Ordinate in scala cologaritmica.

effetti termici di disidratazione praticamente comparabili. I dati riportati fanno ritenere che le due forme di KF sintetizzate si differenzino solo strutturalmente; il campione 1 presenterebbe cioè una simmetria più bassa del campione 2. Per quanto la struttura della zeolite KF non sia stata ancora

risolta, esiste tuttavia la possibilità che una stessa zeolite si presenti in forme a diversa simmetria. È il caso della zeolite Na-P (9), della quale sono note tre forme cristalline.

In Tavola I (A) viene riportata un'immagine a scansione elettronica

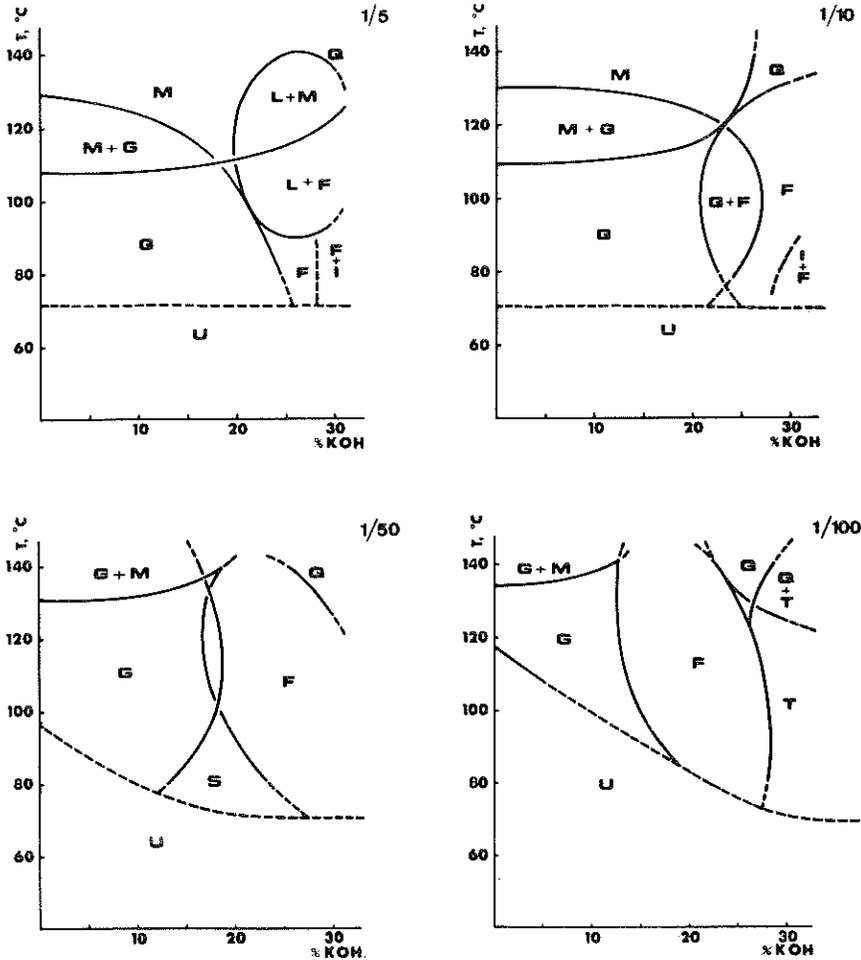


Fig. 2. — Campi di cristallizzazione dei prodotti di neoformazione ottenuti da pomice riolitiche: influenza della temperatura di trattamento. Ordinate in scala cologaritmica.

del campione 2, a simmetria più alta, che mette bene in evidenza l'habitus prismatico dei cristalli di zeolite KF.

*Specie KG e KS.* - Queste zeoliti sono gli equivalenti sintetici della cabasite e della gmelinite, anch'essa appartenente al gruppo della cabasite, secondo la classificazione strutturale di MEIER (12).

Si osservi che la cristallizzazione in ambiente essenzialmente potassico di una zeolite di tipo gmelinite, al contrario della cabasite, non è stata in precedenza segnalata e che mentre la zeolite KG è stata ottenuta quale unica fase cristallina, non altrettanto si è riscontrato per la KS.

TABELLA II

KF Campione 1		KF Campione 2		KF (10)	
d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I
7.86	dd	7.85	dd	7.87	d
6.95	ff	6.94	ff	6.94	f
6.49	md	6.49	md	6.52	d
5.90	dd				
5.57	dd				
4.77	m	4.76	md	4.78	dd
4.66	dd				
4.52	dd				
4.19	d (1)	4.16	m	4.18	dd
3.991	m				
3.484	d	3.475	d	3.48	m
3.475	d	3.463	md		
3.280	mf	3.628	md		
3.224	m (1)			3.22	d
3.184	d (1)	3.178	dd	3.20	dd
3.114	mf	3.107	d	3.11	d
3.071	f	3.064	ff	3.08	mf
3.061	f				
2.024	d				
2.998	d				
2.939	ff	2.949	ff	2.97	f
2.853	d				
2.808	ff	2.795	f	2.82	mf
2.723	dd	2.728	dd	2.74	dd
2.679	d	2.678	d	2.69	dd
2.669	dd	2.664	dd		
2.578	m			2.58	dd
				2.56	dd
2.450	dd	2.449	dd	2.46	dd

d = debole; m = media; f = forte; l = larga.

Le distanze reticolari (Tab. III) rilevate per la KG hanno fornito i seguenti valori dei parametri di cella  $a_0 = 13,742 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 15,016 \text{ \AA}$  <sup>4)</sup>.

TABELLA III

hkl	K G		Cabasite * (11)		K S		S (9)		hkl
	d, \AA	I	d, \AA	I	d, \AA	I	d, \AA	I	
101	9.30	f	9.35	50	11.77	d	11.8	mf	100
110	6.80	d	6.89	10	9.40	dd(11)	9.5	alone	
021	5.52	dd	5.56	10	6.85	f	6.85	f	110
					5.18	mf			201
003	4.98	d	5.02	30			5.01	f	002
202	4.66	dd	4.68	6					
					4.48	dd	4.46	md	210
211	4.317	mf	4.32	75	4.288	dd(11)			
					4.156	dd			211
300	3.969	dd	3.98	2	3.961	md	3.962	md	300
122	3.863	md	3.87	30					
104	3.577	d	3.59	25					
220	3.432	d	3.45	14	3.435	d	3.431	f	220
							3.280	ddd	310
131	3.228	dd	3.24	6					
024	3.168	dd	3.19	4					
					3.153	d	3.167	dd	311
					2.974	d	2.970	m	400
401	2.914	ff	2.925	100	2.919	d (11)	2.900	md	
214	2.879	md	2.890	30					
							2.829	md	222
410	2.595	md	2.605	10	2.595	d	2.595	f	410
125	2.501	dd	2.507	12					
143	2.310	dd	2.310	4					
330	2.296	dd	2.300	4	2.273	mf	2.284	d	330

\* Alcune riflessioni debolissime non sono riportate.

<sup>4)</sup> I valori dei parametri di cella, riportati nella presente Nota, sono stati determinati impiegando un calcolatore elettronico CDC tipo G-20 ed un opportuno programma, elaborato dallo studente Dante Bellofiore nel corso della preparazione della sua tesi di laurea, studente al quale va il nostro ringraziamento.

Si noti che lo spettro di diffrazione dei raggi X della zeolite KS denuncia la contemporanea presenza di righe nette e di righe diffuse, queste ultime corrispondenti alle riflessioni più intense dello spettro della KG.

Ciò può essere posto in relazione con una intercrescita gmelinite-cabasite, con conseguente disordine strutturale lungo l'asse *c* oppure con una co cristallizzazione delle due specie.

L'interpretazione di tale anomalia, nonché la sintesi della gmelinite quale unica fase cristallina, si prospettano estremamente interessanti, in considerazione del fatto che la struttura della gmelinite risulta particolarmente « aperta », a seguito della presenza di « canali » di notevole diametro ( $\approx 7 \text{ \AA}$ ) (12), e pertanto costituiscono oggetto di una sperimentazione in corso.

*Specie KI.* - Questa zeolite, che non ha equivalente in natura, è stata ottenuta solo alla temperatura di 80°C, accompagnata da zeolite KF. L'analisi chimica dei sintetizzati ha denunciato un rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$ , il quale vale anche per la KI (13). Si noti dalla Tab. IV la concordanza dei valori delle distanze reticolari della KI qui sintetizzata con quelli della letteratura (13).

*Specie KL.* - Anche tale zeolite, puramente sintetica, non è stata mai ottenuta quale unica fase cristallina, ma sempre accompagnata da KF (100°C) o da KM (120-140°C). Mostra sempre un basso grado di cristallinità, come si può rilevare dalla larghezza delle linee dei diffrattogrammi dei raggi X. Le distanze reticolari rilevate da uno di questi, sono riportate in Tab. V.

*Specie KM.* - È l'equivalente sintetico della phillipsite. I prodotti meglio cristallizzati sono stati ottenuti a partire da sistemi con i più alti rapporti Na/K, come del resto era stato già rilevato in precedenza (1). In Tab. VI sono riportate le distanze reticolari del campione a più alta cristallinità, ottenuto da un sistema con Na/K=0,25. Da tali distanze, indicizzate secondo il sistema ortorombico (15), sono stati ricavati i seguenti parametri di cella:  $a_0 = 9,911 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 14,145 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 14,196 \text{ \AA}$ .

La Tavola I (B) mostra l'*habitus* prismatico dei cristalli di zeolite KM. Nella fig. 3 vengono riportati rispettivamente i diagrammi termodifferenziali del campione ben cristallizzato (*c*), di cui alla Tab. VI, e di un campione di zeolite KM (*d*), a più bassa cristallinità, formatosi in un ambiente fortemente potassico (Na/K = 0,06).

*Specie KQ.* - È una specie non zeolitica, come si può rilevare dalla assenza di effetti endotermici di disidratazione nel diagramma termodifferenziale riportato in Fig. 3 (*e*).

L'analisi chimica di un campione ben cristallizzato di tale prodotto ha permesso di ricavare la seguente formula:  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . La specie

KQ non sembra sia stata sintetizzata in precedenza. Le distanze reticolari riportate in Tab VII non coincidono infatti con quelle di alcun silico-alluminato noto, pur se qualche riflesso assume valori prossimi a quelli riscontrati per la specie KY (13) (cfr. Tab. VII). Quest'ultima specie, non zeolitica, non è stata però ottenuta per sintesi, ma rappresenta il prodotto ottenibile per trattamento a 900°C della zeolite KZ (13).

TABELLA IV

K I		K I (13)	
d, Å	I	d, Å	I
13.47	md	13.48	f
11.72	f	11.77	ff
6.716	dd	6.742	d
6.054	dd	6.057	d
—	—	5.824	dd
4.424	dd	4.436	d
4.206	m	4.209	m
—	—	3.914	dd
3.728	d	3.733	m
3.374	md	3.378	m
3.277	md	3.280	m
3.241	dd	3.250	d
3.140	md	3.149	m
3.013	d	3.005	f
2.991	d	—	—
2.918	md	2.930	f
2.675	d	2.680	m
2.625	dd	2.634	d
2.553	md	2.554	d
2.331	dd	2.333	d
—	—	2.290	d
—	—	2.219	d
2.096	d	2.099	d

*Specie KT.* - È una specie non zeolitica, assimilabile ad un termine della classe dei granati. Nella Tab. VIII sono riportate le distanze reticolari di tale termine, assieme a quella della idrogrossularite. Il valore di  $a_0$  calcolato per la specie KT sintetizzata è pari a 12.32 Å.

I risultati dell'analisi chimica hanno permesso di assegnare alla specie KT una formula prossima a  $3(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Il diagramma termodifferenziale riportato in Fig. 3 (f), mostra un largo effetto endotermico di disidratazione, con massimo intorno a  $400^\circ\text{C}$ , caratteristico dei termini della serie degli idrogranati.

TABELLA V

hkl	K L		Linde L (4)	
	d, Å	I	d, Å	I
100	15.7	ff (1)	15.8	100
200	8.0	dd	7.89	14
001	—	—	7.49	15
101	6.8	d	—	—
210	6.01	dd (1)	5.98	25
111	—	—	5.75	11
300	5.33	d	—	—
220	4.58	dd (1)	4.57	32
310	4.41	dd (11)	4.39	13
301	4.29	dd (11)	4.33	13
400	3.95	ddd	3.91	30
002	—	—	3.78	13
102,320	3.70	d	3.66	19
401	3.51	md	3.48	23
321	3.25	dd	3.26	14
212,500	3.19	d (11)	3.17	34
411	3.13	ddd	—	—
302,330	3.10	mf *	3.07	22
420	3.01	dd	3.02	15
222	2.92	md	2.91	23
600	2.65	d (1)	2.65	19

\* Tale riflesso è comune alla zeolite Kf presente nello stesso campione.

#### 4. 1. DISCUSSIONE.

Il problema della cristallizzazione delle zeoliti potassiche riveste una notevole importanza, ai fini della comprensione del meccanismo di reazione che conduce alla sintesi idrotermale degli allumo-silicati. Il confronto con

quanto avviene in ambiente sodico (3) chiarisce le difficoltà di elaborare una teoria valida per entrambi i casi. Si osserva infatti immediatamente che, almeno nei campi da noi esplorati, i due sistemi omocationici non danno luogo a zeoliti con strutture analoghe.

TABELLA VI

K M			Z K - 19 (14)		Phillipsite naturale (15)	
$d_{oss.}, \text{Å}$	$d_{calc.}, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	hkl
10.08	10.04	dd	—	—	—	011
8.17	8.13	m	8.17	19	8.167	101
7.065	7.105	f	7.13	88	7.126	002
5.355	5.345	m	5.37	19	5.369	121
5.028	5.020	md	5.03	11	5.039	022
4.959	4.958	m	4.98	34	4.982	200
4.498	4.486	dd	—	—	—	031
4.266	4.274	d	4.29	12	4.288	103
—	—	—	4.13	7	4.106	113
4.052	4.064	d	4.08	26	4.083	220
—	—	—	—	—	3.953	032
3.649	3.661	d	3.68	3	3.674	123
—	—	—	—	—	3.457	014
3.234	3.251	mf	3.26	15	3.266	141
3.220	3.220	mf	3.23	13	3.235	301
3.170	3.176	ff	3.18	100	3.187	024
—	—	—	—	—	3.183	133
2.932	2.932	f	2.94	30	2.946	321
—	—	—	2.89	5	2.898	240
2.728	2.732	m	2.74	23	2.740	105,143
2.667	2.675	md	2.68	31	2.685	224
2.547	2.550	d	2.56	6	2.558	125
—	—	—	2.54	4	2.543	323
2.510	2.510	dd	2.51	6	2.519	044
2.383	2.384	dd	2.39	5	2.395	341

Infatti mentre lo ione  $\text{Na}^+$  favorisce la formazione di strutture ad alta simmetria (tutte le zeoliti sodiche, da noi sintetizzate, sono cubiche), lo ione  $\text{K}^+$  determina la cristallizzazione di specie a più bassa simmetria (nessuna delle zeolite potassiche, da noi sintetizzate, è cubica (cfr. Tab. I)).

Ora, se è vero che la diversità di raggio ionico dei due ioni influenza marcatamente la formazione in soluzione delle unità strutturali secondarie (12), non è da trascurare l'influenza che la diversa solubilità <sup>5)</sup> degli alluminati e dei silicati delle due specie cationiche esercita sui complessi equilibri che si instaurano nei liquidi madre. È insomma il concorso di

TABELLA VII

K Q		K Y (13)	
d, Å	I	d, Å	I
6.09	m	6,31	d
4.47	md	4,48	m
4.19	mf	4,29	d
3.94	m		
3.14	ff	3,16	f
3.053	ff	3,10	f
2.944	dd	2,99	dd
2.816	d	2,81	d
		2,77	dd
2.670	d		
2.588	ff	2,58	f (1)
2.476	mf		
2.381	d	2,40	d
2.370	dd		
2.245	md	2,22	m
2.202	d		
2.141	dd		
2.097	mf		
2.042	d		
2.000	dd		
1.981	d		

più fattori concomitanti, strettamente dipendenti dalle differenze chimiche e fisiche fra Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, che determina una così netta differenziazione nell'evoluzione vetro → zeolite.

<sup>5)</sup> Questa diversa solubilità è probabilmente causata anche dalla maggiore lentezza nella cinetica di formazione delle zeoliti potassiche. Si noti che nella presente ricerca la durata del trattamento di zeolitizzazione è molto maggiore di quella adottata nella sperimentazione in ambiente sodico (3).

Il fatto che nel sistema studiato siano presenti, oltre allo ione  $K^+$ , altri ioni derivanti dalla dissoluzione del vetro riolitico, determina le condizioni per la cristallizzazione di fasi che normalmente non dovrebbero formarsi, in ambiente unicamente potassico. Si veda, ad esempio, il caso della specie sodica S, mai ottenuta in ambiente potassico, neoformatasi, unitamente alla specie KG, probabilmente a causa della presenza dello ione  $Na^+$  nei liquidi madre. Tale ione favorisce, del resto, anche la formazione delle zeoliti KM e KL, sebbene in maniera notevolmente diversa. Si può infatti notare che, mentre la specie L si forma solo a bassi rapporti Na/K, determinati

TABELLA VIII

hkl	KT		Idrogrossularite (16)	
	d, Å	I	d, Å	I
211	5.038	d	5.16	100
220	4.371	m	4.47	60
321	3.290	dd	3.37	60
400	3.079	ff	3.15	60
420	2.753	ff	2.81	60
332	2.627	dd	—	—
422	2.514	f	2.56	20
510	2.418	d	2.46	40
521	2.250	mf	2.30	100
440	—	—	2.22	20
611	2.003	mf	2.04	80
620	1.946	d	1.99	20
444	1.781	dd	1.81	20
640	1.709	m	1.74	40
721	—	—	1.71	40
642	1.644	ff	1.68	60
732	—	—	1.60	20
800	1.538	md	1.57	40

dagli alti rapporti solido/liquido (1/5) e dalle alte alcalinità (25-30% KOH), la specie M è presente in zone più vaste dei campi di cristallizzazione e la sua sintesi è favorita da alti valori del rapporto Na/K.

Particolarmente interessante è, infine, la formazione della specie KT, appartenente alla classe dei granati. Tale fase non contiene potassio, pur formandosi da liquidi che ne contengono elevate concentrazioni ( $KOH \geq 30\%$ ).

In questo caso la presenza di ioni quali  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ , sempre derivanti dalla dissoluzione del vetro riolitico, determina la cristallizzazione di una specie strutturalmente molto diversa da una zeolite o da un feldspatoide <sup>6)</sup>.

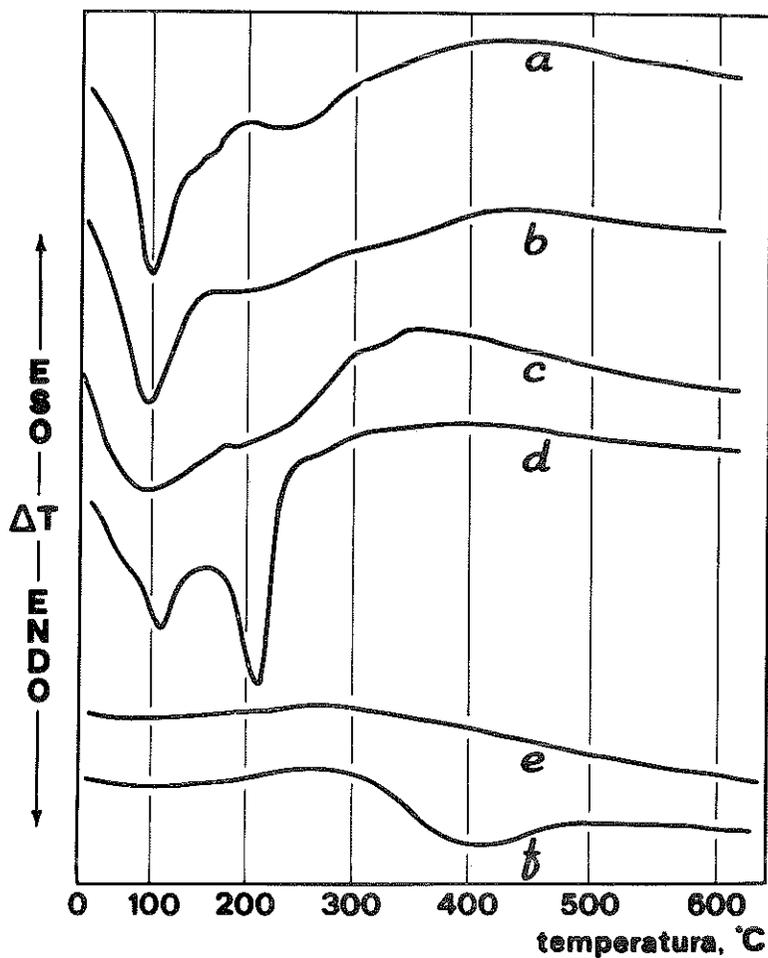
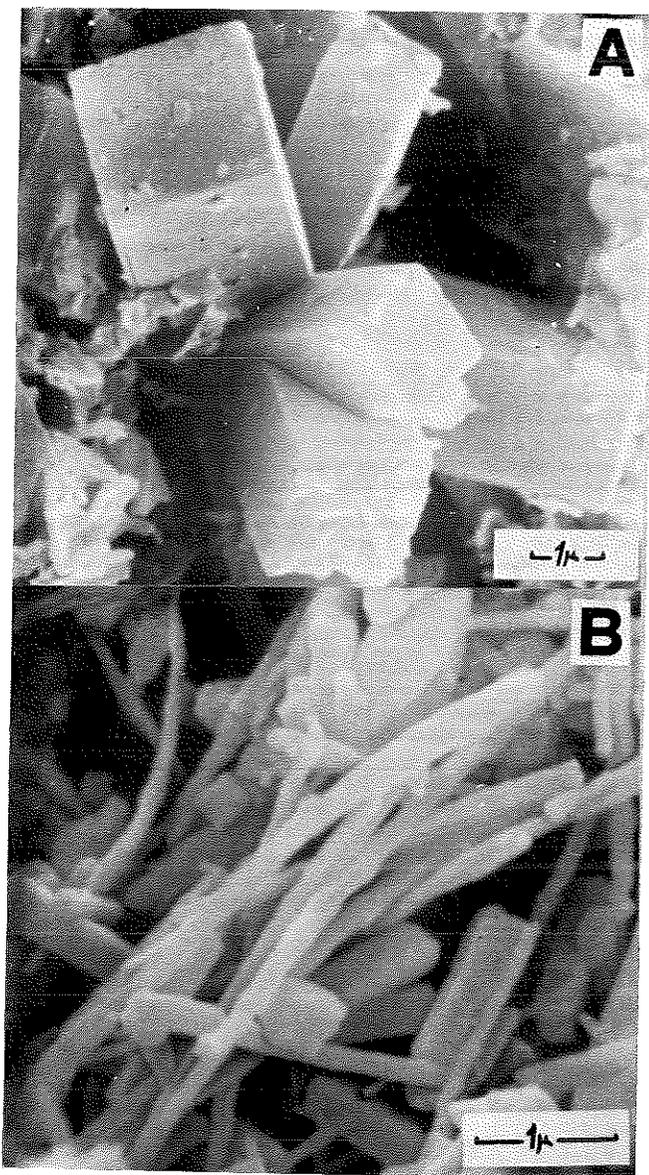


Fig. 3. — Diagrammi termodifferenziali. Peso del campione 30 mg; velocità di riscaldamento 15°C/min; atmosfera: aria.

- a: Specie KF, campione 1 (vedi Tab. II).
- b: Specie KF, campione 2 (vedi Tab. II).
- c: Specie KM, ottenuta in ambiente con  $\text{Na}/\text{K}=0,25$ .
- d: Specie KM, ottenuta in ambiente con  $\text{Na}/\text{K}=0,06$ .
- e: Specie KQ.
- f: Specie KT.

<sup>6)</sup> Si noti che, contrariamente a quanto avviene nelle zeoliti e nei feldspatoidi, l'alluminio nei granati è coordinato ottaedricamente.



Immagini a scansione elettronica.

A: Specie KF, campione 2 (vedi Tab. II).

B: Specie KM, ottenuta in ambiente con  $\text{Na/K}=0,25$ .



La linea che delimita il campo di formazione della specie KT oltre a rappresentare, dunque, il limite fra due classi di silico-alluminati sintetizzabili, probabilmente costituisce anche il limite fra due diversi tipi di meccanismi di formazione. Infatti le condizioni di formazione della specie KT (bassi rapporti S/L ed alti valori della concentrazione di KOH nella soluzione di contatto) fanno ipotizzare che la cristallizzazione di questa specie possa avvenire senza il passaggio attraverso lo stadio intermedio del gelo, come invece è stato dimostrato nel caso delle zeoliti (2), e quindi con un semplice meccanismo di dissoluzione del vetro e successiva precipitazione della fase cristallina.

#### CONCLUSIONI.

I risultati della presente ricerca confermano che le pomice riolitiche di Lipari costituiscono un materiale di partenza silico-alluminoso estremamente versatile per la sintesi di zeoliti. È stato, infatti, dimostrato che, anche in ambiente potassico, variando opportunamente le condizioni chimico-fisiche del trattamento, è possibile sintetizzare un notevole numero di specie cristalline. Fra queste, particolarmente interessante risulta essere la cristallizzazione delle specie KS e KT, per i conseguenti riflessi sul chiarimento del meccanismo di formazione degli allumo-silicati.

Gli Autori sono grati al sig. Bruno Terracciano e alla sig.na Maria Palumbo per la collaborazione prestata al compimento della parte sperimentale.

*Napoli, ottobre 1971.*

*Istituto di Chimica Applicata dell'Università.*

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) E. FRANCO, R. AIELLO, *Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Napoli*, **36**, 174 (1969).
- 2) R. AIELLO, C. COLELLA, R. SERSALE, *Advances in Chemistry Series*, **101**, 52 (1971).
- 3) R. AIELLO, C. COLELLA, *Ann. Chim.*, **61**, 122 (1971).
- 4) D. W. BRECK, E. M. FLANIGEN, in « *Molecular Sieves* », *Soc. Chem. Ind., London*, pag. 47 (1968).
- 5) C. COLELLA, R. AIELLO, *Chimica e Industria*, **52**, 151 (1970).
- 6) C. COLELLA, R. AIELLO, *Ann. Chim.*, **60**, 587 (1970).
- 7) R. M. BARRER, J. W. BAYNHAM, *J. Chem. Soc.*, 2282 (1956).
- 8) S. P. ZHDANOV, M. E. OVSEPYAN, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **157**, 913 (1964).

- 9) R. M. BARRER, J. W. BAYNHAM, F. W. BULTITUDE, W. M. MEIER, J. Chem. Soc., 195 (1959).
- 10) R. M. BARRER, C. MARCILLY, J. Chem. Soc., 2735 (1970).
- 11) « X-ray Data File » - Scheda A.S.T.M. 19-208. Filadelfia 1963.
- 12) W. M. MEIER, in « Molecular Sieves », Soc. Chem. Ind., London, pag. 10 (1968).
- 13) R. M. BARRER, J. F. COLE, H. STICHER, J. Chem. Soc., 2475 (1968).
- 14) G H. KUHL, Am. Min., 54, 1607 (1969).
- 15) H. STEINFINK, Acta Cryst., 15, 644 (1962).
- 16) « X-ray Data File » - Scheda A.S.T.M. 3-0125. Filadelfia 1963.

## Nuovi iodorganici di sintesi Composti a nucleo cromandionico e benzopiranicco

*Nota del socio ordinario Mario Covello, del Prof. Enrico Abignente  
e della dott. Adele Manna*

(Adunanza del 4 dicembre 1971)

RIASSUNTO. — Sono stati sintetizzati alcuni iododerivati del 3-(2'-idrossibenziliden)-croman-2,4-dione e della 3-[6-cheto(1)benzopiran(4,3-b)-(1)-benzopiran-7-il]-4-idrossicumarina. Le due serie di prodotti sono state preparate a partire da 4-idrossi-, 4-idrossi-6-iodo- o 4-idrossi-6,8-diiodocumarina per reazione con salicilaldeide o 3,5-diiodosalicilaldeide, studiando le condizioni di reazione più opportune per ottenere con buona resa i prodotti desiderati.

SUMMARY. — Some iodo-derivatives of 3-(2'-hydroxybenzylidene)-chroman-2,4-dione and of 3-[6-oxo(1)benzopyran(4,3-b)-(1)-benzopyran-7-yl]-4-hydroxycoumarin have been prepared. These two groups of compounds have been obtained starting from 4-hydroxy-, 4-hydroxy-6-iodo- and 4-hydroxy-6,8-diiodocoumarin by reaction with salicylaldehyde and 3,5-diiodosalicylaldehyde. The more suitable reaction conditions to obtain in a good yield the aforesaid products have been studied.

È noto [1] che, quando una miscela equimolecolare di 4-idrossicumarina e salicilaldeide viene tenuta a ricadere per pochi minuti in soluzione alcoolica, si forma il 3-(o-idrossibenziliden)-2,4-cromandione (B), il quale per raffreddamento cristallizza sotto forma di aghi gialli.

D'altro canto, se 4-idrossicumarina e salicilaldeide vengono fatte reagire nel rapporto molare 2:1, tenendole a ricadere in alcool per qualche ora, si ha invece la formazione di 3-[6-cheto(1)benzopiran(4,3-b)-(1)benzopiran-7-il]-4-idrossicumarina (D), incolore.

Si è poi constatato che il prodotto D si forma anche quando si tiene a ricadere il B con 4-idrossicumarina; inoltre, quando si cristallizza ripetutamente da alcool il B, esso finisce per trasformarsi completamente in D.

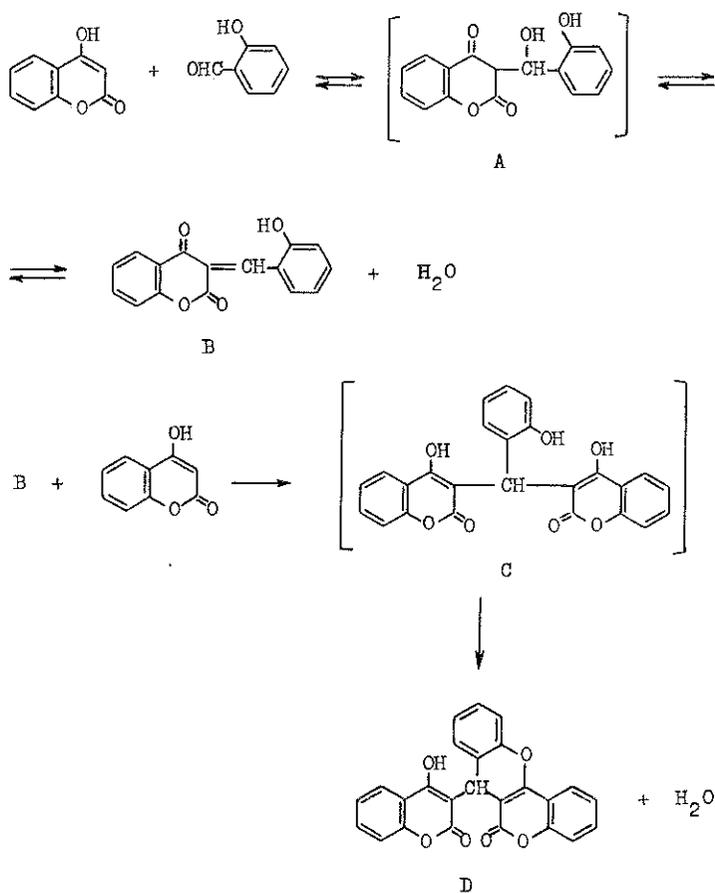
Le reazioni che avvengono sono interpretabili nel modo indicato nello Schema I [1].

Alcuni composti dei due tipi citati sono stati preparati da altri Autori in modo analogo [2].

Nella preparazione di un cromandione del tipo B accade spesso che il prodotto sia inquinato dal corrispondente derivato del tipo D, in quanto

il cromandione ha una notevole tendenza a trasformarsi spontaneamente nel derivato benzopiranicco. D'altra parte, quando invece si desidera ottenere un composto benzopiranicco del tipo D, è normale che esso sia inquinato dal corrispondente cromandione, facilmente identificabile per il suo colore giallo: pertanto è necessario prolungare il tempo di reazione per permettere la completa trasformazione di B in D.

SCHEMA I



Di conseguenza, se è facile ottenere allo stato puro un composto del tipo D, non altrettanto può dirsi per i cromandioni, che facilmente risultano impuri del loro derivato benzopiranicco.

Abbiamo ripreso in esame questi schemi di reazione allo scopo di preparare iododerivati cromandionici e benzopiranicci, nel quadro delle ricerche su iododerivati della 4-idrossicumarina a potenziale azione anticoagulante.

Innanzitutto, si è tentato di rendere più alta la resa della preparazione dei cromandioni, che dai dati della letteratura risulta essere assai bassa. Per il composto B, ad esempio, è riportata [1] una resa del 20% rispetto al teorico.

La resa può essere aumentata facendo reagire 2 moli di salicilaldeide con 1 mole di 4-idrossicumarina, aggiungendo quest'ultima, sciolta in alcool, goccia a goccia alla soluzione alcoolica bollente di salicilaldeide. In tal modo si può pervenire a rese dell'ordine del 40-50%. Inoltre il prodotto ottenuto risulta pressochè privo dell'impurezza rappresentata dal suo derivato benzopiranico.

Utilizzando questa tecnica per i composti del tipo B e quella già descritta in letteratura per i composti del tipo D, abbiamo preparato un gruppo di iododerivati cromandionici e benzopiranici. Come prodotti di partenza abbiamo utilizzato la 4-idrossicumarina, la 4-idrossi-6-iodocumarina [3] e la 4-idrossi-6,8-diiodocumarina [3], facendole reagire con la salicilaldeide e con la 3,5-diiodosalicilaldeide [3], come viene riferito nella parte sperimentale.

Nella preparazione di questi iododerivati si è constatato che non tutti i cromandioni hanno la medesima tendenza a trasformarsi nel corrispondente derivato benzopiranico.

Infatti, tenendo a ricadere in alcool per dieci minuti 4-idrossi-6,8-diiodocumarina e salicilaldeide nel rapporto molare 1:2, si è ottenuto normalmente il cromandione III. Con un rapporto molare invertito (2:1) e prolungando fino a 6 ore il tempo di reazione, non si è ottenuto il corrispondente derivato benzopiranico VII, ma si è invece ricavato sempre il prodotto III pressochè puro, il quale si è quindi rivelato particolarmente stabile. È comunque possibile ottenere il composto VII del tipo D usando come solvente acido acetico al posto dell'alcool, lasciando invariato il rapporto molare ed il tempo di reazione (6 ore).

Il medesimo fenomeno si constata anche nella reazione tra 4-idrossicumarina e 2-idrossi-1-naftaldeide, che dà sempre luogo al prodotto cromandionico I quando si usa alcool come solvente. Anche in questo caso è possibile ottenere il derivato benzopiranico (V), impiegando acido acetico in luogo dell'alcool.

Gli spettri d'assorbimento nell'UV e visibile dei prodotti preparati, rilevati in diossano, mostrano caratteri in accordo con la loro struttura.

Per quanto concerne i derivati del tipo B, si è osservato che essi mostrano di solito un massimo di assorbimento con elevata assorbanza intorno a 240 nm (banda K), seguito da un secondo massimo di minore assorbanza nella zona tra i 260 ed i 290 nm (banda B), ed infine da un terzo massimo ancora meno intenso nella zona di confine tra l'ultravioletto ed il visibile,

cioè intorno ai 340-360 nm (banda R). Quest'ultima banda è quella responsabile del colore giallo di questi composti.

Lo spettro d'assorbimento dei composti del tipo D è in linea di massima simile a quello dei cromandioni, con tre analoghe bande di assorbimento: la banda R, però, è sempre nettamente spostata verso lunghezze d'onda minori (310-330 nm), cosicchè i prodotti in questione non assorbono nella zona iniziale del visibile ed appaiono pertanto incolori, come era da attendersi data la mancanza del sistema cromoforo 1,3-dicarbonilico coniugato col resto della molecola, sistema che è invece presente nei derivati cromandionici del tipo B.

I dati di assorbimento dei vari composti sono riportati nella parte sperimentale.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Le analisi elementari sono state eseguite da E. THOMMEN (Dipartimento di Chimica Organica dell'Università di Basilea), ad eccezione delle analisi di iodio che sono state eseguite da noi stessi. La purezza dei composti preparati è stata controllata mediante cromatografia su strato sottile, usando lastre di gel di silice  $F_{254}$  (Merck) e come eluente la miscela benzene/acido acetico/acqua (2:2:1).

Gli spettri UV sono stati rilevati con uno spettrofotometro Graphi-Spectral Jouan, impiegando celle di quarzo da 1 cm e facendo uso di diossano come solvente e come bianco.

3-(2'-idrossibenziliden)-croman-2,4-dione (B). — Si sciolgono g 7,32 (0,06 moli) di salicilaldeide in 25 ml di alcool; si porta all'ebollizione e si aggiunge lentamente una soluzione di g 4,86 (0,03 moli) di 4-idrossicumarina in 75 ml di alcool. Si esegue l'aggiunta nel giro di cinque minuti e poi si tiene a ricadere ancora per cinque minuti; quindi si lascia raffreddare. Dopo 4 ore il precipitato formatosi (aghi gialli) viene raccolto, lavato con poco alcool ed essiccato su piatto poroso; pesa 2 g e fonde a 171-172°C. Il filtrato si addiziona ancora di g 3,66 (0,03 moli) di salicilaldeide e si tiene di nuovo a ricadere per dieci minuti. Si lascia a riposo per una notte, ottenendo una seconda frazione di aghi gialli: g 1,6; p.f. 170-171°C. La resa complessiva ammonta a g 3,6, pari al 45% del teorico. Un campione più puro per le determinazioni analitiche è stato preparato mediante ricristallizzazione da acido acetico (p.f. 174-175°C) (1).

Lo spettro UV mostra tre massimi a 265 (spalla), 289 e 338 nm (log  $\epsilon$  4,03, 4,07, 3,98). Dati analitici:

	trov. % :	C 71,82;	H 3,69
per $C_{16}H_{10}O_4$	calc. :	72,17;	3,79

3-(2'-idrossi-1'-naftiliden)-croman-2,4-dione (I). — Si sciolgono g 10,33 (0,06 moli) di 2-idrossi-1-naftaldeide in 30 ml di alcool; si porta all'ebollizione e si aggiunge lentamente una soluzione di g 4,86 (0,03 moli) di 4-idrossicumarina in 75 ml di alcool, eseguendo l'aggiunta nel giro di cinque minuti. Si tiene a ricadere per altri cinque minuti, indi si lascia raffreddare. Il precipitato formatosi in forma di aghi gialli, raccolto ed essiccato, pesa g 5 (resa 53%). Dopo ricristallizzazione da benzene fonde a 236-237°C (2).

Lo spettro UV mostra tre massimi a 238 (spalla), 259 e 365 nm (log  $\epsilon$  4,35, 4,47, 4,34). Dati analitici:

	trov. % :	C 75,68;	H 3,83
per C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	calc. :	75,94;	3,82

3-(2'-idrossibenziliden)-6-iodocroman-2,4-dione (II). — Si sciolgono g 4,88 (0,04 moli) di salicilaldeide in 25 ml di alcool; si porta all'ebollizione e si aggiunge lentamente, nel giro di cinque minuti, una soluzione calda di g 5,76 (0,02 moli) di 4-idrossi-6-iodocumarina in 75 ml di alcool. Si tiene a ricadere ancora per cinque minuti e, dopo raffreddamento, si raccoglie una modesta quantità di precipitato giallo. Al filtrato si aggiungono ancora g 4,88 di salicilaldeide e si tiene a ricadere di nuovo per dieci minuti. Dopo aver lasciato a riposo in frigorifero per una notte, si raccoglie una seconda aliquota più abbondante di precipitato giallo. La resa complessiva è di g 3,8 pari al 48% del teorico. Il prodotto, ricristallizzato da benzene, fonde a 192-193°C.

Lo spettro UV mostra tre massimi a 239, 260 e 326 nm (log  $\epsilon$  4,62, 4,47, 4,37). Dati analitici:

	trov. % :	C 48,58;	H 2,35;	I 32,18
per C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> I <sub>0</sub>	calc. :	49,00;	2,31;	32,36

3-(2'-idrossibenziliden)-6,8-diiodocroman-2,4-dione (III). — Si sciolgono g 2,44 (0,02 moli) di salicilaldeide in 25 ml di alcool; si porta all'ebollizione e, nel giro di cinque minuti, si aggiunge una soluzione calda di g 4,14 (0,01 moli) di 4-idrossi-6,8-diiodocumarina in 320 ml di alcool. Quindi si mantiene all'ebollizione ancora per cinque minuti e si lascia raffreddare. Si ottengono g 2,3 di precipitato giallo (resa 44%), il quale, dopo due ricristallizzazioni da metilcellosolve, fonde a 240-241°C.

Lo spettro UV mostra tre massimi a 238, 290 e 340 nm (log  $\epsilon$  4,49, 4,37, 4,16). Dati analitici:

	trov. % :	C 37,12;	H 1,56;	I 48,94
per C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	calc. :	37,09;	1,56;	49,00

3-(2'-idrossi-3',5'-diiodobenziliden)-6-iodocroman-2,4-dione (IV). — Si prepara una soluzione di g 7,48 (0,02 moli) di 3,5-diiodosalicilaldeide in 100 ml di alcool; si porta all'ebollizione e si aggiunge nel corso di cinque minuti una soluzione di g 2,88 (0,01 moli) di 4-idrossi-6-iodocumarina in 50 ml di alcool. Si tiene a ricadere per cinque minuti ancora, indi si lascia a riposo per una notte. Si ottiene una prima aliquota di precipitato giallo, che fonde a 178-179°C. Dal filtrato, lasciato ancora a riposo per 24 ore in frigorifero, si forma una seconda aliquota di precipitato giallo, p.f. 173-175°C. La resa complessiva è di g 3 (46% del teorico). Dopo ricristallizzazione da tetracloruro di carbonio il prodotto fonde a 180°C.

Lo spettro UV mostra tre massimi a 240, 295 e 356 nm (log  $\epsilon$  4,73, 4,31, 4,05). Dati analitici:

	trov. % :	C 30,12;	H 1,13;	I 59,43
per C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	calc. :	29,84;	1,09;	59,13

3-[6-Cheto(1)benzopirano(4,3-b)-(1)benzopiran-7-il]-4-idrossicumarina (D). — Si tengono a ricadere g 6,48 (0,04 moli) di 4-idrossicumarina e g 2,44 (0,02 moli) di salicilaldeide in 100 ml di alcool per 5 ore. Si separa un precipitato cristallino bianco, notevolmente inquinato da aghetti gialli (cromandione B): tale precipitato è stato raccolto e quindi tenuto a ricadere in alcool fino a completa decolorazione. Il prodotto così ottenuto, cristallino e incolore, è stato ricristallizzato da acido acetico: si hanno g 6 (resa 73%) di prodotto con p.f. 249-250°C dec.

Lo spettro UV mostra tre massimi a 236, 273 e 314 nm (log  $\epsilon$  4,04, 4,15, 4,12). Dati analitici:

	trov. % :	C 73,07;	H 3,40
per C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	calc. :	73,17;	3,44

3-[6-Cheto(1)benzopirano(4,3-b)nafto(1,2-e)piran-7-il]-4-idrossicumarina (V). — Si tengono a ricadere g 3,24 (0,02 moli) di 4-idrossicumarina e g 1,72 (0,01 moli) di 2-idrossi-1-naftaldeide in 50 ml di acido acetico per 6 ore. Si ha la precipitazione di cristalli aghiformi bianchi, i quali, raccolti e lavati con acqua, vengono ricristallizzati da diossano. Si ottengono g 4 di aghi bianchi (resa 87%), p.f. 314-315°C dec. (2).

Lo spettro UV mostra tre massimi a 243, 275 e 307 nm (log  $\epsilon$  4,59, 4,37, 4,49). Dati analitici.

	trov. % :	C 75,18;	H 3,93
per C <sub>29</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	calc. :	75,64;	3,50

3-[2-Iodo-6-cheto(1)benzopirano(4,3-b)-(1)benzopiran-7-il]-4-idrossi-6-iodocumarina (VI). — Si tengono a ricadere g 5,76 (0,02 moli) di 4-idrossi-6-iodocumarina e g 1,22 (0,01 moli) di salicilaldeide in 75 ml di alcool. Dopo 6 ore, il precipitato formatosi viene raccolto, lavato con alcool e ricristallizzato da diossano, ottenendo g 5,7 (resa 86% )di prodotto bianco che fonde con decomposizione a 295-296°C.

Lo spettro UV mostra quattro massimi a 239, 273 e 293 e 323 nm (log  $\epsilon$  4,82, 4,51, 4,38, 4,40). Dati analitici:

	trov. % :	C 45,51;	H 2,06;	I 38,23
per $C_{25}H_{12}I_2O_6$	calc. :	45,34;	1,83;	38,33

3- [2,4-Diiodo-6-cheto(1)benzopirano(4,3-b)-(1)benzopiran-7-il] - 4-idrossi-6,8-diiodocumarina (VII). — Si tengono a ricadere g 4,14 (0,01 moli) di 4-idrossi-6,8-diiodocumarina e g 0,61 (0,005 moli) di salicilaldeide in 200 ml di acido acetico per 6 ore. Il precipitato formatosi viene raccolto e dal filtrato si ottiene una seconda frazione di prodotto mediante diluizione con acqua. Le due frazioni, lavate con acqua, fondono rispettivamente a 286-290°C ed a 278-283°C, decomponendosi. Le due frazioni riunite sono state quindi ricristallizzate da diossano/acqua, ottenendo g 3,6 (resa 78%) di un prodotto fondente con decomposizione a 290-291°C.

Lo spettro UV mostra quattro massimi a 239,5, 280 (spalla), 300 (spalla), 330 (spalla) nm (log  $\epsilon$  4,85, 4,38, 4,26, 4,09). Dati analitici:

	trov. % :	C 32,84;	H 1,12;	I 55,27
per $C_{25}H_{10}I_4O_6$	calc. :	32,85;	1,10;	55,54

3- [2-Iodo-6-cheto(1)benzopirano(4,3-b)-9,11-diiodo(1)benzopiran-7-il] -4-idrossi-6-iodocumarina (VIII). — Si tengono a ricadere g 5,76 (0,02 moli) di 4-idrossi-6-iodocumarina e g 3,74 (0,01 moli) di 3,5-diiodosalicilaldeide in 130 ml di alcool per 10 ore. Il precipitato formatosi (g 8, resa 87%) è stato ricristallizzato due volte da diossano, ottenendo un prodotto bianco che fonde a 269-271°C.

Lo spettro UV mostra tre massimi a 238, 260 (spalla) e 325 (spalla) nm (log  $\epsilon$  4,81, 4,53, 4,12). Dati analitici:

	trov. % :	C 32,34;	H 1,23;	I 55,47
per $C_{25}H_{10}I_4O_6$	calc. :	32,85;	1,10;	55,54

BIBLIOGRAFIA

- [1] SULLIVAN W. R., HUEBNER C. F., STAHMANN M. A., LINK K. P., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2288 (1943).
- [2] ECKSTEIN M., KOCWA A., PAZDRO H., Roczniki Chem., **32**, 789 (1958).
- [3] COVELLO M., ABIGNENTE E., DINI A., Ann. Chimica, **53**, 1593 (1963).

## Azione biologica di nuovi iodorganici di sintesi.

### Nota I. Attività pesticida

*Nota del socio ordinario Mario Covello e dei dott. Enrico Abignente,  
Francesco De Simone, Antonio Dini, Eugenio Piscopo*

(Adunanza del 4 dicembre 1971)

**RIASSUNTO.** — Vengono riferiti i risultati di indagini effettuate su di un gruppo di 74 composti iodorganici allo scopo di studiarne l'attività pesticida. È stata studiata l'attività battericida, fungicida, nematocida, erbicida ed insetticida di ciascun composto, mediante uno screening primario orientativo ed un successivo screening secondario eseguito su basi quantitative per i soli composti che avevano dato buoni risultati al primo esame.

I risultati ottenuti vengono poi discussi, allo scopo di ricavare utili informazioni sulle relazioni fra la struttura e l'attività pesticida dei composti esaminati.

**SUMMARY.** — The results of researches carried out into the pesticide activity of a group of 74 iodo-organic compounds are reported. The bactericide, fungicide, nematocide, herbicide, and insecticide activities were studied for every compound by a primary screening. Positive results in this primary evaluation led to a secondary screening where dosage levels were studied and the compound's performance was compared closely with that of proprietary standards.

The obtained results are discussed in order to draw some information about relation of chemical structure and biological activity of the examined compounds.

#### INTRODUZIONE.

Da vari anni sono in corso in questo Istituto indagini sistematiche su composti organici iodurati di sintesi. Tali indagini, iniziate con un primo lavoro sulla preparazione degli acidi iodosalicilici (1), hanno come fine ultimo di chiarire quale sia l'influenza esercitata sull'attività farmacologica dallo iodio presente come sostituito in una molecola organica.

Una esposizione unitaria dei risultati ottenuti sul piano chimico fino al 1965 e delle risultanze di indagini farmacologiche condotte su alcuni tra i molti composti preparati è contenuta in una memoria pubblicata nel 1965 (2). Da quell'anno ad oggi il lavoro di ricerca è continuato senza sosta ed è tuttora in corso seguendo varie linee di sviluppo.

Una indagine sistematica di tipo farmacologico sui composti iodor-

ganici preparati è stata iniziata con lo scopo di precisare il grado di attività dei vari prodotti, di mettere in evidenza per alcuni di essi una concreta possibilità di applicazione pratica ed infine di trarre delle conclusioni sulle relazioni fra struttura chimica ed attività farmacologica, con particolare riferimento all'influenza dello iodio su tali relazioni.

Nella presente nota riferiamo i risultati ottenuti per un primo gruppo di composti, i quali sono stati sottoposti ad uno screening tendente a valutare la loro attività come antiparassitari e pesticidi.

L'indagine si è articolata in due fasi. La prima fase è consistita in uno screening primario cui sono stati sottoposti tutti i prodotti in uguali condizioni sperimentali, valutandone l'attività in modo approssimativo ed indicativo. Questo esame preliminare si articola secondo il seguente schema.

— *Attività battericida.*

Il composto in esame viene incorporato in agar alla concentrazione di 100 p.p.m., con successiva coltivazione di un batterio, osservando il grado di inibizione dello sviluppo batterico. Vengono impiegati:

- 1) *Staphylococcus aureus*
- 2) *Pseudomonas aeruginosa*
- 3) *Pseudomonas mirabilis*
- 4) *Escherichia coli*
- 5) *Lactobacillus plantarum*.

— *Attività fungicida.*

a) *In vitro*: si opera come per i batteri, usando i composti alla medesima concentrazione ed impiegando:

- 6) *Aspergillus niger*;

b) *Micosi del fogliame*: Si impiegano come ospiti piante di pomodoro e di fagiolo, le quali vengono spruzzate con una soluzione del composto in esame (concentrazione da 100 a 1000 p.p.m.) prima o dopo l'inoculazione con uno dei seguenti organismi:

- 7) *Alternaria solani*
- 8) *Erysiphe polygoni*
- 9) *Uromyces phaseoli*
- 10) Antracnosi del cetriolo;

c) *Micosi sistemiche*: Usando come ospiti le piante citate, si irrorà il suolo circostante con una soluzione del composto (250 p.p.m.); si esamina l'azione dei vari composti in esame sulle micosi sistemiche causate da:

- 11) *Alternaria solani*

- 12) Erysiphe polygoni
- 13) Uromyces phaseoli;

d) *Funghi del suolo*: in questo caso il composto in esame viene incorporato in terreno uniformemente infestato con:

- 14) Pythium debaryanum Hesse
- 15) Rhizoctonia solani Kuhn
- 16) Fusarium oxysporum f. lycopersia.

— *Attività nematocida.*

Questo tipo di test viene effettuato su:

17) Meloidogyne incognita var. acrita  
impiegando piantine di cetriolo ed incorporando il composto nel terreno infestato.

— *Attività erbicida.*

a) *Azione erbicida post-emergenza (fitotossicità)*: tale azione viene controllata irrorando con soluzioni del composto in esame (2500 p.p.m.) le seguenti piante:

- 18) Phaseolus vulgaris var. humilis
- 19) Zea mays var. inducta
- 20) Lycopersicon esculentum (pianta intera)
- 21) Lycopersicon esculentum (polloni)
- 22) Gossypium hirsutum (attività defoliante)
- 23) Gossypium hirsutum (attività essiccante)
- 24) Olmo;

b) *Azione erbicida pre-emergenza (azione antigerminativa)*: si irroro il terreno preventivamente seminato con soluzioni del composto in esame a due diverse concentrazioni: H (high) = 1000 p.p.m., L (low) = 100 p.p.m.

Si impiegano semi di:

- 25) Lolium perenne
- 26) Digitaria sanguinalis
- 27) Amaranthus retroflexus
- 28) Brassica pincea var. foliosa.

— *Attività insetticida.*

Si opera in modo variabile per i diversi insetti:

- 29) Tetranychus telarius L., ninfe e adulti
- 30) Tetranychus telarius L., uova.

In entrambi i casi una soluzione del composto (1000 p.p.m.) viene spruzzata sulle piante infestate (fagiolo); il controllo dell'attività ovicida viene fatto previa eliminazione delle forme superiori con TEPP.

31) *Tetranychus telarius* L., sistemico.

In questo caso si irrorà il terreno intorno alle piante (di fagiolo) infestate (concentrazione: 250 p.p.m.).

32) *Aphis fabae* Scop.

Una soluzione del composto (100 p.p.m.) si spruzza su piante infestate di nasturzio nano.

33) *Prodenia eridania* Cram., larve

34) *Epilachna varivestris* Muls., larve.

In questi due casi le larve vengono deposte su foglie di fagiolo preventivamente trattate con soluzioni del composto in esame di concentrazione pari risp. a 1000 e 100 p.p.m.

35) *Musca domestica* L.

Gli insetti vengono nutriti con soluzione al 10% di zucchero contenente 1000 p.p.m. del composto in esame.

36) *Anthonomus grandis*.

L'attività riscontrata nei vari tests per ogni composto viene valutata approssimativamente con una scala di valori da 1 a 5. Il valore 1 indica che il prodotto è inattivo; il 3 indica un'attività media, per esempio 50% di mortalità del parassita oppure inibizione di crescita di un organismo del 50% rispetto ai controlli; il 5 indica attività elevata (efficacia del 100% negli esempi citati).

Se un composto raggiunge in un test il grado di attività 4 o 5, il test in questione viene ripetuto su basi quantitative, confrontando l'attività del composto con quella di un prodotto commerciale di uso comune dotato della medesima attività.

Questa è la seconda fase dell'indagine e viene condotta di solito secondo le medesime tecniche accennate a proposito dello screening primario, ma con criteri rigorosamente quantitativi, in modo da determinare le dosi efficaci dei vari composti.

## RISULTATI.

Esamineremo ora i risultati degli screening effettuati sui vari gruppi di composti, dando conto prima dei risultati dello screening primario e poi delle ulteriori prove effettuate sui prodotti più attivi (screening secondario).

Per evitare inutili ripetizioni, diremo subito che le prove di attività antibatterica (effettuate in vitro su agar sui batteri precedentemente citati) e quelle di attività antifungina in vitro (effettuate con la medesima tecnica su *Aspergillus niger*) hanno dato risultati negativi per tutti i composti esaminati, e quindi non verranno più prese in considerazione nella trattazione seguente. Abbiamo valide ragioni per ritenere che tali risultati negativi dipendano essenzialmente dalla tecnica d'indagine impiegata (incorporazione del composto in agar), che non è adatta per prodotti scarsamente o per nulla idrosolubili, come sono in genere i prodotti iodorganici. Inoltre, tali risultati negativi non sono in accordo con altri risultati precedentemente ottenuti, facendo uso di tecniche diverse, dei quali tratteremo in sede di discussione dei risultati.

## 1. SCREENING PRIMARIO.

### A) *Acidi aromatici*

Nella Tab. I sono riassunti i risultati delle indagini preliminari eseguite su un gruppo di diciotto acidi aromatici iodurati. Nell'ultima colonna della tabella sono indicati i riferimenti bibliografici relativi alla sintesi ed ai caratteri chimici dei singoli prodotti.

In questa tabella e nelle successive l'inattività di un composto nei confronti di un dato organismo è indicata semplicemente da un punto, mentre sono esplicitamente precisati i gradi di attività da 2 a 5. L'inattività è indicata con 1 solo per la pre-emergenza: infatti in questo caso è importante sapere quale sia il punteggio complessivo totalizzato da un composto nelle otto prove previste; se tale punteggio raggiunge o supera il valore 20 il composto verrà ulteriormente saggiato in sede di screening secondario.

Dall'esame dei risultati riepilogati nella Tab. I si possono ricavare alcune constatazioni: gli acidi alosalicilici manifestano una interessante azione fungicida nei confronti delle micosi del fogliame e lo stesso si verifica, in grado minore, per gli acidi iodoantranilici. Gli acidi fenilacetici sono invece discretamente attivi sui funghi del terreno. Gli altri composti esaminati non hanno un'azione antifungina degna di nota, mentre nel settore delle micosi sistemiche i risultati sono completamente negativi.

Due soli composti mostrano attività nematocida, e solo l'acido 3,5-diiodo-4-n.esilossibenzoico in misura notevole.

Una buona attività erbicida post-emergenza è manifestata dagli acidi 5-iodosalicilico, 3,5-diiodo-4-n.esilossibenzoico e p-iodofenilacetico. Più diffusa è l'azione erbicida pre-emergenza, e sono pochi i composti del tutto inattivi; i migliori sono ancora gli acidi N° 20 e 27. Questi due ultimi

composti sono gli unici che hanno ottenuto nelle otto prove un punteggio superiore a 20 (rispettivamente 30 e 22) e verranno quindi riesaminati nello screening secondario.

Nel campo dell'attività insetticida, dalla Tab. I si può rilevare che vari composti hanno qualche efficacia, ma l'unico di un certo interesse è l'acido 5-iodoacetilsalicilico per una marcata attività sulle forme adulte di *Tetranychus telarius*.

### B) Esteri

Gli esteri metilici di alcuni acidi alosalicilici (Tab. II) (5) hanno mostrato nello screening primario alcune proprietà degne di nota. Il 5-iodosalicilato di metile ha una moderata azione sulle micosi foliari ed una discreta azione erbicida pre-emergenza. Più marcata l'azione antifungina del 3,5-diiodosalicilato, il quale è anche attivo sul *Tetranychus* (adulti e uova); la sua attività erbicida è però opposta, in quanto è marcatamente fitotossico e del tutto inattivo in pre-emergenza.

Per quanto concerne gli esteri dietilamminoetilici (15) si deve sottolineare la completa scomparsa dell'attività erbicida per tutti i composti esaminati, la persistenza dell'attività sulle micosi foliari del derivato 5-iodosalicilico, la comparsa di una discreta attività insetticida dei derivati iodobenzoici ed infine una moderata attività nematocida del derivato 3,5-diiodosalicilico.

### C) Ammidi e anilidi

Nella Tab. III sono riassunti i risultati ottenuti nello screening primario di tre alosalicilammidi (5) e di ventitre benzanilidi e fenilacetanilidi (16).

Come si può rilevare dalla tabella, le ammidi N° 59 e 62 mostrano un'attività abbastanza sensibile sulle micosi foliari e sui funghi del terreno, mentre il composto 63 è inattivo.

Anche nel gruppo delle anilidi, i derivati salicilici sono i più promettenti. La 5-iodo-4'-nitrosalicilanilide (composto N° 69) ha evidenziato una notevole attività sulle micosi foliari ed una attività più moderata sui funghi del suolo. La 3,5-diiodosalicilanilide (N° 70) è attiva sulle quattro micosi foliari prese in esame, seppure in grado non elevato, ed inoltre ha una certa attività fitotossica ed insetticida. Infine la 3,4',5-triiodosalicilanilide (N° 71) è anch'essa efficace sulle micosi foliari, in modo paragonabile al composto 69, ed agisce anche come insetticida (*Prodenia eridania*).

È interessante constatare che le altre salicilanilidi esaminate (N° 64, 65, 67, 68, 72) si sono invece rivelate del tutto inattive o quasi in tutti i settori dello screening.

Tra le altre anilidi sono da segnalare i composti 79 (moderata azione







antifungina e fitotossica) e 80 (attività sul *Fusarium*), entrambi derivati dall'acido 3,5-diiodo-4-idrossibenzoico.

In senso negativo vi è da rilevare l'assoluta inefficacia di questi composti come erbicidi pre-emergenza. Anche questi composti, come gli altri già visti, non hanno alcuna efficacia sulle micosi sistemiche dei vegetali.

#### D) *Aldeidi e chetoni*

Nella Tab. IV sono riassunti i risultati preliminari relativi a tre iododerivati della salicilaldeide ed a quattordici iododerivati chetonici.

Il composto 101 (3,5-diiodosalicilaldeide) ha manifestato interessanti proprietà in diversi settori dello screening: ha attività fungicida, sia sulle micosi foliari che sui funghi del suolo; è attivo sul *Tetranychus telarius*, particolarmente in senso ovicida; ha una moderata azione erbicida pre-emergenza ed è invece notevolmente fitotossico (post-emergenza). I suoi alchilderivati 103 e 105 sono invece pressochè inattivi.

Anche con i derivati chetonici sono stati ottenuti risultati degni di nota. Quattro sono i composti dotati di attività sufficientemente marcate, e cioè i composti N° 111, 121, 126 e 132.

Il primo, 2-idrossi-5-iodoacetofenone, ha una rimarchevole attività sulle tre forme fungine del terreno prese in esame ed è pressochè inattivo negli altri settori. Il N° 121, 4-idrossi-3,5-diiodoacetofenone, è anch'esso attivo sui funghi del suolo, ma ha uno spettro d'azione più ampio, in quanto manifesta una certa attività anche sull'*Alternaria solani* (micosi foliari) ed una rimarchevole azione erbicida (pre- e post-emergenza). Il composto 126, che è l' $\alpha$ -bromoderivato del precedente, mantiene solo l'attività sui funghi del suolo. Infine il 4-idrossi-3,5-diiodopropiofenone (N° 132) è sempre attivo sui funghi del suolo, il che sembra essere una caratteristica di questi derivati a funzione carbonilica, ed ha anche una moderata attività erbicida.

## 2. SCREENING SECONDARIO.

I composti che hanno manifestato una attività interessante nei saggi preliminari sono stati sottoposti ad uno screening secondario, ovviamente limitato ai settori in cui si erano ottenuti risultati preliminari incoraggianti.

Lo screening secondario è stato condotto in modo da determinare le dosi efficaci dei vari composti e quelle di prodotti commerciali di uso comune dotati della stessa attività, così da poter accertare l'eventuale competitività di un nuovo composto nei confronti del prodotto usato normalmente in campo agricolo.

I prodotti di riferimento impiegati sono i seguenti:

— Antimicotici (foliari): Zineb, Maneb, Karathane.



— Antimicotici (terreno): Terrachlor Super X, UC 17602.

— Nematocidi: Temik.

— Erbicidi: Simazin, Sinox PE.

— Insetticidi: DDT, Malathion, Kelthane.

Riferiremo ora brevemente i risultati ottenuti nello screening secondario.

#### A) Attività antifungina sulle micosi foliari

Si elencano qui di seguito i prodotti che hanno superato lo screening primario e sono stati sottoposti allo screening secondario, indicando per ogni composto i funghi contro cui esso è stato cimentato:

2. Acido 5-iodosalicilico	Alternaria, Uromyces
3. Acido 5-iodoacetilsalicilico	Alternaria, Erysiphe
7. Acido 3-iodo-5-bromosalicilico	Alternaria
21. Acido 5-iodoantranilico	Alternaria
23. Acido 3,5-diiodoantranilico	Uromyces
37. Metile 3,5-diiodosalicilato	Uromyces
62. 3-Iodo-5-clorosalicilammide	Uromyces
69. 5-Iodo-4'-nitrosalicilanilide	Alternaria, antracnosi
71. 3,4'5-Triiodosalicilanilide	Alternaria, antracnosi
79. 3,5-Diiodo-4-idrossibenzanilide	Alternaria
101. 3,5-Diiodosalicilaldeide	Erysiphe, antracnosi
121. 4-Idrossi-3,5-diiodoacetofenone	Alternaria

Le dosi efficaci determinate per questi composti sono di solito alquanto superiori a quelle dei prodotti di riferimento, e quindi essi non possono essere ulteriormente presi in considerazione. Fanno eccezione i tre prodotti N° 69, 71 e 101, per i quali si riportano nella Tab. V i dati sperimentali ottenuti.

Particolarmente interessanti e promettenti sono considerati i composti 69 e 71, i quali verranno sottoposti ad ulteriori accertamenti per valutarne le possibilità di applicazione pratica. L'interesse destato da queste due salicilanilidi è anche dovuto al fatto che esse sono pressochè prive di attività fitotossica (cfr. Tab. III) e di conseguenza non arrecano danni alle piante ospiti. Al contrario, il composto N° 101 (3,5-diiodosalicilaldeide) è fortemente fitotossico (cfr. Tab. IV) e di conseguenza, pur avendo una buona attività fungicida, non può essere preso in considerazione da questo punto di vista.

#### B) Attività antifungina sui funghi del suolo

In questo settore sono stati sottoposti allo screening secondario i composti elencati nella Tab. VI, ed anche alcuni altri, cioè il 2-dietilamminoetil

3-iodo-4-idrossibenzoato cloridrato (N° 53), la 5-iodo-4'-nitrosalicilanilide (N° 69) e la 3,4',5-triiodo-4-idrossibenzanilide (N° 80), i quali mostrano una attività molto inferiore a quella dei prodotti di riferimento.

Per quanto concerne i prodotti inclusi nella Tab. VI, si può constatare che essi hanno una moderata attività fungicida, sempre inferiore a quella dei prodotti di riferimento. Pur non essendo il caso di sottoporre i composti in parola ad ulteriori indagini, va però rilevato che le due salicilammidi (N° 59 e 62) sono interessanti in quanto la loro attività fungicida si accompagna ad una pressochè assoluta mancanza di fitotossicità (cfr. Tab. III); lo stesso può dirsi per il composto 111 (cfr. Tab. IV). Si ripete così quanto si era già osservato per le salicilanilidi N° 69 e 71 nel campo delle micosi foliari.

#### C) *Attività nematocida*

Questo tipo di attività è stato riscontrato molto di rado (composti N° 18, 20, 50 e 64). L'unico composto ammesso allo screening secondario è stato l'acido 3,5-diiodo-4-n.esilossibenzoico (N° 20), la cui attività su *Meloidogyne incognita* v. *acrita* è però risultata circa quattro volte più bassa di quella del Temik, impiegato come prodotto di riferimento.

#### D) *Attività erbicida*

Sono stati ulteriormente studiati quei composti che nello screening primario avevano mostrato una buona attività erbicida. Queste indagini sono state condotte su nove diverse coltivazioni, come cotone, grano, mais, riso, cetriolo, soia, ecc. e su altrettante piante parassite, sia per l'azione pre-emergenza che per quella post-emergenza. I prodotti sottoposti a queste prove sono:

2. Acido 5-iodosalicilico
20. Acido 3,5-diiodo-4-n.esilossibenzoico
27. Acido p-iodofenilacetico
37. Metile 3,5-diiodosalicilato
70. 3,5-Diiodosalicilanilide
79. 3,5-Diiodo-4-idrossibenzanilide
101. 3,5-Diiodosalicilaldeide
121. 4-Idrossi-3,5-diiodoacetofenone.

I composti N° 2, 37, 70, 79 e 101 sono stati esaminati dal punto di vista dell'attività post-emergenza, mentre del N° 27 è stata studiata l'azione pre-emergenza. I composti N° 20 e 121 sono stati studiati sotto entrambi i profili. In queste prove i prodotti di riferimento sono stati il Simazin per la pre-emergenza ed il Sinox PE per la post-emergenza.

Per quanto in qualche caso i risultati siano stati discreti, l'attività dei composti in esame rimane alquanto al di sotto di quella dei composti di riferimento.

E) *Attività insetticida*

Si indicano qui di seguito i composti esaminati e gli insetti impiegati nelle prove:

3. Acido 5-iodoacetilsalicilico	Tetranychus
37. Metile 3,5-diiodosalicilato	Tetranychus
44. Dietilamminoetil o-iodobenzoato	Musca dom.
45. Dietilamminoetil m-iodobenzoato	Musca dom.
46. Dietilamminoetil p-iodobenzoato	Musca dom., Tetranychus
71. 3,4',5-Triiodosalicilanilide	Prodenia
101. 3,5-Diiodosalicilaldeide	Tetranychus

Anche in questo settore i risultati non sono stati positivi: l'attività dei prodotti esaminati è inferiore a quella dei prodotti commerciali usati come termini di confronto (DDT, Malathion, Kelthane). Inoltre tutti i composti citati hanno uno spettro d'azione insetticida troppo ristretto perchè si possa pensare ad applicazioni pratiche.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Dall'esame degli screening eseguiti è possibile rilevare che i migliori risultati sono stati ottenuti nel campo dell'attività antifungina. Come si è già detto, le due salicilanilidi N° 69 e 71 hanno mostrato una buona attività sulle micosi foliari ed è attualmente allo studio la loro utilizzazione pratica in questo campo, favorita dalla mancanza di azione fitotossica.

In effetti un risultato di questo genere era nelle previsioni, in quanto era già stata messa in evidenza, in precedenti esperimenti, l'interessante attività fungicida di alcune delle anilidi da noi sintetizzate (16). I saggi erano stati condotti su *Candida albicans* e *Saccaromyces cervisiae*, usando soluzioni dei prodotti in dimetilformammide-acqua e controllando il grado d'inibizione dello sviluppo per via turbidimetrica (metodo delle diluizioni seriali). Tutti i composti si rivelarono inattivi sul *Saccaromyces*, ma molti erano attivi sulla *Candida*. La maggiore attività era mostrata dai seguenti prodotti (minima concentrazione inibente compresa tra 1 e 4  $\gamma$ /ml):

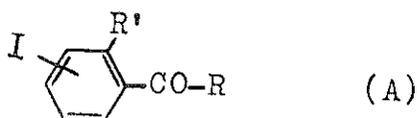
5-Iodo-4'-nitrosalicilanilide	(N° 69)
4-Iodo-4'-nitrosalicilanilide	

3,5-Diiodosalicilanilide	(N° 70)
3,4',5-Triiodosalicilanilide	(N° 71)
3,5-Diiodo-4'-nitrosalicilanilide	(N° 72)

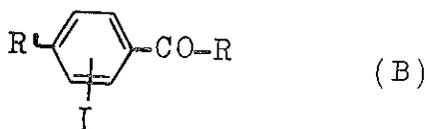
Questi cinque prodotti manifestavano anche una sensibile azione inibente sullo *Staphylococcus aureus* (M.C.I. variante da 0,3 a 1,0  $\gamma$ /ml). Fu anche interessante constatare che la 4',5-diiodosalicilanilide (N° 68), composto già noto ed anche applicato in terapia per la sua elevata attività antibatterica (23), non reggeva il confronto con i cinque composti suddetti, mostrandosi meno attiva.

Nel presente screening hanno dato buoni risultati in campo antifungino anche altri prodotti, come le due salicilammidi N° 59 e 62, alcuni acidi alosalicilici (N° 2, 3, 7), il 3,5-diiodosalicilato di metile (N° 37) e la 3,5-diiodosalicilaldeide (N° 101) ed in minor misura alcuni altri (vedi Tab. V e VI).

Si può affermare che la maggior parte dei prodotti attivi sono riconducibili ad un unico modello molecolare:



dove R' è normalmente il gruppo —OH ed R può essere —OH, —OCH<sub>3</sub>, —NH<sub>2</sub>, —NHAr, —H, —CH<sub>3</sub> ecc. Si è constatato che anche alcuni composti ricollegabili ad un analogo modello (B) di tipo para hanno dato qualche buon risultato, comunque non paragonabile a quelli dati da composti del tipo (A).



Questi risultati sono nel complesso in accordo con i lavori di COATES et al. (24, 25) e di GIALDI et al. (26, 27).

Un'altra constatazione che si può fare è che i composti ricollegabili ad acidi aromatici (cioè gli stessi acidi, gli esteri, le ammidi, le anilidi) sono essenzialmente attivi sulle micosi foliari, mentre i derivati aldeidici e chetonicis agiscono preferenzialmente sui funghi del suolo.

TABELLA V

Sostanze attive contro le micosi foliari (screening secondario).

N°	Composti	Attività fungicida, dosi efficaci in p.p.m. (*)					
		Alternaria solani		Erysiphe polygoni		Antracnosi	
		ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>	ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>	ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>
69	5-Iodo-4'-nitrosalicilamile	13	72	—	—	28	> 100
71	3,4,5-Triiodosalicilamile	100	> 100	—	—	30	72
101	3,5-Diodosalicilaldeide	—	—	10	44	> 100	—
	Prodotti di riferimento:						
	Zineb	9	26	—	—	—	—
	Karathane	—	—	9	28	—	—
	Maneb	—	—	—	—	20	68

(\*) ED<sub>3</sub> = dose che provoca il 50% di mortalità o inibizione.

ED<sub>4,5</sub> = dose che provoca il 75-100% di mortalità o inibizione.

TABELLA VI

Sostanze attive contro i funghi del suolo (screening secondario).

N°	Composti	Applicazione su flare, mg/ piede				Sviluppo miceliale, lb./A.			
		Pythium		Rhizoctonia		Fusarium		Sclerotium	
		ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>	ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>	ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>	ED <sub>3</sub>	ED <sub>4,5</sub>
17	Acido 3,5-diiodo-4-propossibenzoico	> 72	—	9	36	—	—	32	> 50
27	Acido p-iodofenilacetico	> 72	—	< 18"	—	—	—	18	34
59	4-Iodosalicilammide	72	> 72	18	54	—	—	> 50	—
62	3-Iodo-5-clorosalicilammide	36	> 72	4	> 18	—	—	> 50	—
101	3,5-Diiodosalicilaldeide	36	> 72	36	> 72	28	> 50	50	> 50
111	2-Iodrossi-5-iodoacetofenone	> 72	—	4	16	20	38	< 12	20
121	4-Iodrossi-3,5-diiodoacetofenone	18	54	> 72	—	12	34	> 50	—
126	$\alpha$ -Bromo-4-idrossi-3,5-diiodoacetofenone	> 72	—	> 72	—	< 12	20	> 50	—
132	4-Iodrossi-3,5-diiodopropiofenone	9	> 72"	9	> 72"	22	35	> 50	—
	Prodotti di riferimento:								
	Terrachlor Super X	6	8	2	6	—	—	—	—
	UC 17602	—	—	—	—	6	12	< 6	13

" Fitotossico per dosi superiori.

Si è anche osservato che l'alchilazione della funzione fenolica, che dovrebbe rafforzare l'azione antimicotica (24, 25), ha invece avuto di solito effetto opposto. Di ciò si possono osservare alcuni chiari esempi tra i prodotti elencati nella Tab. IV: i composti a funzione carbonilica e con un OH fenolico libero mostrano una buona attività antimicotica (N° 101, 111, 121 e 132), mentre i corrispondenti alcossiderivati sono inattivi. Lo stesso accade nel caso dell'acido 5-iodosalicilico e del suo n-esil-derivato (Tab. I).

Un effetto del tutto analogo si riscontra anche per l'attività erbicida pre-emergenza, limitatamente al gruppo dei derivati aldeidici e chetonici, come si può rilevare dai dati della Tab. IV. Però, l'attività erbicida pre-emergenza dell'acido 3,5-diiodo-4-idrossibenzoico, alquanto scarsa, è rafforzata sensibilmente dalla presenza sull'OH di un radicale propilico o esilico, mentre viene del tutto annullata dal radicale butilico o amilico. Come si può rilevare, si tratta di risultati non chiaramente interpretabili sul piano delle relazioni fra la struttura chimica e l'azione biologica.

Infine, si può constatare che l'attività erbicida pre-emergenza, posseduta in modo più o meno marcato dai vari acidi aromatici esaminati, si attenua o scompare del tutto nei loro derivati (esteri, ammidi, anilidi).

#### CONCLUSIONI.

Le indagini effettuate su questo primo gruppo di 74 composti iodorganici hanno permesso di mettere in evidenza interessanti proprietà di diversi prodotti nel campo dell'attività pesticida, con concrete possibilità di utilizzazione per due di essi.

I risultati riferiti sono stati ottenuti a Clayton, N. C. (USA), presso la Agricultural Research Station della Union Carbide Chemicals Company, che qui ringraziamo per la cortese ed efficiente collaborazione prestata.

Attualmente sono in corso indagini dello stesso tipo su un secondo gruppo di iodorganici, oltre ad altre prove riguardanti diversi tipi di attività farmacologica. Ci ripromettiamo di riferire i risultati di tali indagini non appena saranno completate, in modo da poter meglio definire le attitudini farmacologiche dei composti iodorganici e le loro possibilità di applicazione in campo terapeutico.

*Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università di Napoli.*

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. COVELLO, *Ann. chim. appl.*, **31**, 235 (1941).
- 2) M. COVELLO ed E. ABIGNENTE, *Atti Acc. Sci. Fis. Mat. della Soc. Naz. Sci. Lett. Arti in Napoli, Serie III*, **5**, N° 6, 199-284 (1965).
- 3) M. COVELLO ed E. PISCOPO, *Gazz. Chim. Ital.*, **88**, 101 (1958).
- 4) G. H. WOOLLETT e W. W. JOHNSON, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 343 (1943).
- 5) M. COVELLO, F. DE SIMONE ed E. ABIGNENTE, *Ann. Chimica*, **57**, 607 (1967).
- 6) M. COVELLO ed A. CAPONE, *Ricerca Sci.*, **20**, 79 (1950).
- 7) M. COVELLO, E. PISCOPO ed E. ABIGNENTE, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. della Soc. Naz. Sci. Lett. Arti in Napoli, Serie IV*, **28**, 375 (1961).
- 8) H. R. FRANK, P. E. FANTA e D. S. TARBELL, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2320 (1948).
- 9) M. COVELLO e G. PEPE, *Farmaco, Ed. Sci.*, **13**, 121 (1958).
- 10) M. COVELLO, E. PISCOPO ed E. ABIGNENTE, *Ann. Chimica*, **52**, 911 (1962).
- 11) V. H. WALLINGFORD e P. A. KRUEGER, *Org. Synth., Coll. Vol. 2*, 349 (1943).
- 12) C. J. KLEMME e J. H. HUNTER, *J. Org. Chem.*, **5**, 226 (1940).
- 13) J. T. PLATI, W. H. STRAIN e S. L. WARREN, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1273 (1943).
- 14) M. COVELLO ed E. ABIGNENTE, *Ann. Chimica*, **52**, 923 (1962).
- 15) M. COVELLO, A. DINI ed E. ABIGNENTE, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. della Soc. Naz. Sci. Lett. Arti in Napoli, Serie IV*, **33**, 319 (1966).
- 16) M. COVELLO, E. ABIGNENTE e F. DE SIMONE, *ibid.*, Serie IV, **33**, 309 (1966).
- 17) M. COVELLO, E. ABIGNENTE e A. DINI, *Ann. Chimica*, **53**, 1593 (1963).
- 18) M. COVELLO ed E. PISCOPO, *Farmaco, Ed. Sci.*, **19**, 675 (1964).
- 19) M. COVELLO, E. PISCOPO ed E. ABIGNENTE, *Ann. Chimica*, **50**, 383 (1960).
- 20) M. COVELLO, E. PISCOPO ed E. ABIGNENTE, *ibid.*, **50**, 1651 (1960).
- 21) M. COVELLO ed E. PISCOPO, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mat. della Soc. Naz. Sci. Lett. Arti Napoli, Serie IV*, **31**, 180 (1964).
- 22) M. COVELLO, E. ABIGNENTE ed E. PISCOPO, *Ann. Chimica*, **52**, 213 (1962).
- 23) M. M. ROTMISTROV, G. V. KULIK e I. O. VASILEV'SKA, *Vish. Kiiv'sk Univ.*, **2**, Ser. Biol. N° 1, 81 (1959); *Chem. Abstr.*, **60**, 2267g (1964).
- 24) L. V. COATES, D. J. DRAIN, K. A. KERRIDGE, F. J. MACRAE e K. TATTERSALL, *J. Pharm. Pharmacol.*, **9**, 855 (1957).
- 25) L. V. COATES, D. J. DRAIN, F. J. MACRAE e K. TATTERSALL, *J. Pharm. Pharmacol.*, **11**, 240T (1959).
- 26) F. GIALDI, R. PONCI ed A. BARUFFINI, *Farmaco, Ed. Sci.*, **14**, 15 (1959).
- 27) R. PONCI, F. GIALDI ed A. BARUFFINI, *ibid.*, **14**, 25 (1959).



**Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso  
ad un Premio Accademico per le SCIENZE BIOLOGICHE  
bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche  
di Napoli per l'anno 1971**

La Commissione giudicatrice del Concorso a un premio accademico per le « Scienze Biologiche », riservato a lavori riguardanti la branca « Metabolismo degli acidi nucleici », bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli in data 5 giugno 1971, si è riunita il giorno 21 gennaio 1972, alle ore 12, presso l'Istituto di Fisiologia Generale dell'Università di Napoli.

La Commissione ha proceduto alla nomina del Presidente nella persona della Prof.ssa ANTONIETTA ORRÙ e del Segretario nella persona del Prof. L. MANGONI.

La Commissione prende atto che è pervenuta una sola domanda di partecipazione al Concorso in oggetto, presentata dal Dr. MASSIMO LIBONATI.

Il Dr. LIBONATI presenta n. 20 pubblicazioni, tutte riguardanti diversi aspetti del metabolismo degli acidi nucleici. Di esse undici sono comparse su periodici scientifici internazionali altamente qualificati.

Un gruppo di lavori riguarda studi sul meccanismo della replicazione dell'acido ribonucleico virale; una pubblicazione riguarda la caratterizzazione molecolare del DNA di *Bacillus Megaterium*; un altro gruppo di lavori ha avuto in oggetto il meccanismo della degradazione dell'acido ribonucleico a doppia elica; a questi studi sono connesse ricerche su una nuova nucleasi batterica e altre sulle ribonucleosi pancreatiche e seminale bovine.

Dall'insieme della produzione del candidato si rileva che egli ha fornito risultati originali e di interesse spesso notevole, rappresentanti un valido contributo alle conoscenze in questo settore della ricerca biologica.

La Commissione, pertanto, delibera di assegnare il premio suddetto, per intero, al Dr. LIBONATI.

**LA COMMISSIONE**

Prof.ssa ANTONIETTA ORRÙ  
Prof. BALDASSARRE DE LERMA  
Prof. MARIO GALGANO  
Prof. VINCENZO LEONE  
Prof. LORENZO MANGONI

**Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso  
ad un Premio Accademico per le SCIENZE FISICHE  
bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche  
di Napoli per l'anno 1971**

Prof. LORENZO CASERTANO.

Ricercatore Capo presso l'Osservatorio Vesuviano, libero docente in Fisica Terrestre dal 1956, incaricato per l'insegnamento di Vulcanologia, dichiarato maturo nel concorso per la cattedra di Fisica Terrestre per l'Università dell'Aquila.

La produzione scientifica del quinquennio consta delle seguenti nove note, tutte edite entro i limiti stabiliti dal bando:

1. (1967) (in collab. con V. BONASIA, G. IMBÒ, A. OLIVERI DEL CASTILLO): *Variazioni morfologiche del Gran Cono Vesuviano e conformazione di alcuni crateri flegrei e cileni.*

2. (1968) *I sismi vesuviani dal 1° gennaio 1957 al 31 dicembre 1964.*

3. (1969) (in collab. con G. IMBÒ, G. NAPOLEONE) *Scismicity of Vesuvius on its present state of activity.*

4. (1968) (in collab. con G. LUONGO) *Coefficiente di viscosità del magma del Vulcano Villarica.*

5. (1969) (in collab. con G. NAPOLEONE) *Esplosioni artificiali registrate sulla rete sismica dell'Osservatorio Vesuviano.*

6. (1970) (in collab. con E. PINNA) *Variazioni del litorale Vesuviano e fenomeni bradisismici.*

7. (1970) *L'inversione del bradisismo flegreo.*

8. (1971) (in collab. con E. PINNA) *Indagini geomagnetiche nell'Isola di Stromboli.*

9. (1971) *Trasporto e distribuzione delle ceneri vulcaniche.*

Le note possono riunirsi nei seguenti gruppi: morfologia (1); moti rapidi e lenti (2, 3, 5, 6, 7); caratteristiche fisiche dei magmi (4); geomagnetismo (5); energia vulcanica (9).

Nel 1° gruppo vengono rilevate le caratteristiche morfologiche per alcuni vulcani provocate da particolari attività, con l'ambizioso programma

della soluzione del problema inverso e cioè quello della individuazione di inosservati fenomeni dinamici attraverso constatate variazioni morfologiche.

Il secondo gruppo riguarda lo studio dei fenomeni sismici e bradisismici allo scopo della ricerca del rapporto con l'attività vulcanica; nonchè, in alcuni casi, di avere elementi per indagini sulla struttura dell'edificio vulcanico.

Il terzo gruppo è rappresentato dalle misure del coeff. di visc. magmatico del vulcano cileno Villarica, le cui variazioni sono state attribuite a variazioni sul chimismo.

Nei riguardi del gruppo sul geomagnetismo le osservazioni effettuate in occasione della campagna geofisica a Stromboli dell'estate 1969 hanno lasciato emergere tra l'altro deduzioni sulla sottostruttura dell'edificio vulcanico.

L'ultimo gruppo è costituito da una sola nota. In questa il CASERTANO cerca di rilevare, attraverso lo studio delle traiettorie delle masse espulse dal vulcano, parametri che permettono di caratterizzarne dal punto di vista dinamico, il particolare momento eruttivo.

Salvo la (7), in cui si dà esclusivamente comunicazione dell'evento geofisico e dei mezzi per studiarlo, negli altri lavori il CASERTANO ha cercato sempre di ottenere risultati che forniscono elementi per la soluzione di problemi anche di più vasta portata sempre nel campo della fisica del vulcanismo. Un giudizio nettamente positivo sui lavori relativi alla fisica del vulcanismo, tra i quali i lavori da 1-5 esibiti per il presente concorso, fu espresso dalla Commissione del concorso alla cattedra di Fisica Terrestre per l'Università dell'Aquila.

In base a quanto esposto sull'attività scientifica del CASERTANO per il quinquennio 1967-1971, la Commissione ritiene il CASERTANO ben meritevole del conseguimento del premio.

Prof. GIUSEPPE LUONGO.

Ricercatore dell'Osservatorio Vesuviano; libero docente in Fisica Terrestre nel 1971; attualmente incaricato per l'insegnamento di Fisica del Vulcanismo.

Presenta per il concorso i seguente sette lavori:

1. (1967) *Considerazioni sulla viscosità del magma del Somma-Vesuvio.*
2. (1967) (in collab. con P. GASPARRINI, L. LIRER) *Caratteristiche petrochimiche e fisiche della lava emessa dallo Stromboli nell'aprile 1967.*

3. (1968) (in collab. con G. IMBÒ) *Contribution to the knowledge of the magmatic evolution by the study of the variation of the coefficient of viscosity.*

4. (1968) (in collab. con L. CASERTANO) *Coefficiente di viscosità del magma del vulcano Villarica.*

5. (1968) (in collab. con G. IMBÒ, P. GASPARRINI, A. RAPOLLA) *Contributions to the vulcanological researches by determination of the radioactivity of eruptive products.*

6. (1968) (in collab. con G. IMBÒ, L. CIVETTA, P. GASPARRINI, A. RAPOLLA, P. VITTOZZI) *Radioattività dei prodotti vulcanici.*

7) (1969) (in collab. con A. RAPOLLA) *Variazioni temporali dei contenuti in  $Th^{232}$  ed in  $U^{238}$  nei prodotti del Vulcano Laziale (Colli Albani).*

Tutti i lavori rientrano nel campo della « Fisica del Vulcanismo ». Essi possono riunirsi in due gruppi: viscosità magmatica (1, 2, 3, 4), radioattività dei prodotti eruttivi (2, 5, 6, 7).

Mentre nel primo attraverso la deduzione del coefficiente di viscosità o delle sue variazioni temporali e spaziali si cerca di avere elementi per indagini sulla dinamica vulcanica o in relazione a subite evoluzioni del magma oppure a particolarità della struttura interna del vulcano (come, ad esempio, deduzione degli ordini di grandezza delle dimensioni del serbatoio magmatico vesuviano); nell'altro gruppo il LUONGO affronta i vari problemi in modo da attingere tutti quegli elementi che gli sono poi necessari per studi sulla evoluzione magmatica, la cui interpretazione giova per l'individuazione della causa delle concomitanti variazioni nelle caratteristiche dinamiche del vulcano.

Il LUONGO presenta inoltre quattro dattiloscritti distinti in due rapporti ed in due note comunicate in Congressi e destinate alla pubblicazione. La Commissione, pur non potendoli prendere in considerazione in base alle norme del concorso, ha agio di rilevare il proficuo interessamento del LUONGO in due altri campi della Fisica del Vulcanismo: gravimetrico e sismico sempre col medesimo obiettivo di ottenere informazioni sulla struttura o sulla dinamica dei vulcani studiati.

I risultati ottenuti dal LUONGO nei lavori presi in considerazione sono in genere pregevoli, in modo che la Commissione ritiene il LUONGO ben meritevole del conseguimento del premio.

Dott. EROS PINNA

Ricercatore dell'Osservatore Vesuviano.

Presenta per il concorso le seguenti sette pubblicazioni:

1. (1968) *Particolarità delle variazioni geomagnetiche all'Osservatorio Vesuviano.*
2. (1969) *Primi risultati sui processi di differenziazione nella formazione trachifonolitica del Monteferro dedotti da misure di radioattività.*
3. (1970) (in collab. con G. IMBÒ, G. NAPOLEONE) *Contributo al rilevamento magnetico nazionale.*
4. (1970) *Radioattività dei prodotti trachitoidi del Bosano (Sardegna Centro-Occidentale).*
- 5) (1970) (in collab. con L. CASERTANO) *Variazioni del litorale Vesuviano e fenomeni bradisismici.*
- 6) (1971) (in collab. con L. CASERTANO) *Indagini geomagnetiche nell'Isola di Stromboli.*
- 7) (1971) *Sull'evoluzione magmatica del vulcanismo della Sardegna Centro-Occidentale).*

Le pubblicazioni sono riunite in tre gruppi riferentisi distintamente: al geomagnetismo (1, 3, 6); alla radioattività dei prodotti eruttivi (2, 4, 7); alla geomorfologia.

Nel primo si sofferma su ricerche relative al campo o alle sue variazioni temporali e spaziali per l'individuazione di cause di alcune caratteristiche rilevate nelle registrazioni e certamente connesse con condizioni locali episu- perficiali o profonde.

A tale gruppo appartiene anche una nota dattiloscritta presentata ad un congresso e destinata alla pubblicazione. La nota, non presa in considerazione, si riferisce ad una prospezione magmatica nella Conca Campana, per l'individuazione di particolari strutture di formazioni cristalline indipendenti dalla presenza di edifici vulcanici.

Nei riguardi dell'altro gruppo il PINNA cerca di avere elementi idonei per studi sull'evoluzione magmatica di vulcani sardi, con lo scopo ulteriore di avere idee sulla genesi nonché sulle vicende della relativa dinamica eruttiva.

Nel gruppo geomorfologico, costituito da un solo lavoro, assieme a deduzioni sulle variazioni cristalline, è stato messo in evidenza un evento bradisismico concomitante l'eruzione pompeiana del 79 d. C.

I lavori sono condotti con serietà ed i risultati sono notevolmente importanti.

La Commissione ritiene il PINNA ben degno del conseguimento del premio.

Il giudizio assoluto sui candidati ha lasciato dedurre che tutti e tre sono ben meritevoli del conseguimento del premio. Dovendo, però, attribuire il premio ad uno solo si è proceduto ad un esame relativo, dal quale emerge che: per il maggior numero di lavori, per la pluralità degli argomenti trattati, per pubblici riconoscimenti ufficiali con favorevoli giudizi su alcuni dei lavori presentati per il concorso, in una prima posizione debba essere posto il CASERTANO. Pertanto la Commissione ritiene che il primo premio sia assegnato al Prof. LORENZO CASERTANO.

LA COMMISSIONE

Prof. ANTONIO CARRELLI  
Prof. GIUSEPPE IMBÒ  
Prof. FRANCESCO SCARSELLA  
Prof. ANTONIO SCHERILLO  
Prof. FRANCESCO CENNAMO

## INDICE

F. SZIGETI — On behaviour of smooth norms near to zero . . . . .	pag. 1
G. GODONC — La sfera cava radialmente vibrante . . . . .	» 10
A. BOLOGNESE, G. SCHERILLO — Rinvenimento di un pigmento giallo labile negli occhi di « <i>Octopus vulgaris</i> » e di « <i>Sepia officinalis</i> » . . . . .	» 15
F. PORRECA — Effetto della inomogeneità lineare radiale di campo magnetico sulle orbite di un microtrone . . . . .	» 23
M. A. PUGLISI — Alcuni aspetti della teoria assiomatica dell'integrale di Riemann . . . . .	» 36
M. KEMALI — Il cuore del <i>Limulus polyphemus</i> : istologia e morfologia del ganglio cardiaco . . . . .	» 48
A. BIONDI, I. ACRELLI — Preparazione su blocco di Pevikon di una proteina placentare ad attività enzimatica che trasforma il testosterone in estrone . . . . .	» 61
A. BIONDI, M. L. OREGLIA — L'acido $\gamma$ -amminobutirrico nel ccrdone nervoso dorsale del cuore di <i>Limulus polyphemus</i> . . . . .	» 66
L. CASTELLANO — Sulla risoluzione di un'equazione funzionale col metodo delle approssimazioni successive . . . . .	» 75
E. ABATINO, C. BARBERA-LAMAGNA, M. BONI — Ultrastruttura e composizione chimica del guscio di <i>Strombus bubonius</i> Lk (= <i>S. latus</i> Gm.) vivente e fossile . . . . .	» 98
A. DI CONCILIO — Spazi quasimetrici e topologie ad essi associate . . . . .	» 113
D. CASTALDO — Sulle iterate di un'applicazione monotona e limitata di un insieme ordinato in sè . . . . .	» 131
N. FEDELE — Ancora su una formula di Green . . . . .	» 140
I. GAMBARDELLA, C. TENNERIELLO — On a theorem of N. Rouche . . . . .	» 145
M. COVELLO, M. I. LA ROTONDA, O. SCETTINO — Influenza dell'alo-sostituzione nel nucleo aromatico sui parametri cromatografici su strato sottile . . . . .	» 151
A. MAROTTA, A. BURI, P. GIORDANO-ORSINI — Natura bifasica del sistema vetroso $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ . . . . .	» 158
A. BOLOGNESE, G. SCHERILLO — Sui pigmenti degli occhi della « <i>Musca domestica</i> » . . . . .	» 166
E. FATTORUSSO, G. CIMINO — Sul processo di polimerizzazione dei 5,6-diosindoli . . . . .	» 173
M. N. OGUZTÖRELI — Mathematical Systems with Mixed Structures. Solutions of Certain Functional Integral and Integro-differential Equations . . . . .	» 183
R. GRASSINI — Su un'interpretazione del trasporto misto di Fermi nella cinematica dei sistemi continui in Relatività generale . . . . .	» 188

E. FRANCO, A. RAMUNNI — Le acque di Fiuggi considerate dal punto di vista pedologico . . . . .	pag. 196
M. DE' GENNARO, E. FRANCO — Studio preliminare sulle vulcaniti dei Monti Etnici e della media Valle Latina . . . . .	» 215
C. COLELLA, R. AIELLO — Utilizzazione di prodotti naturali per la sintesi di zeoliti. Nota III. Zeoliti potassiche da vetro riolitico . . . . .	» 243
M. COVELLO, E. ABIGNENTE, A. MANNA — Nuovi iodorganici di sintesi. Composti a nucleo cromandionico e benzopiranico . . . . .	» 259
M. COVELLO, E. ABIGNENTE, F. DE SIMONE, A. DINI, E. PISCOPO — Azione biologica di nuovi iodorganici di sintesi. Nota I. Attività pesticida . . . . .	» 267
Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio Accademico per le Scienze Biologiche bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli per l'anno 1971 . . . . .	» 287
Relazione della Commissione Giudicatrice del Concorso ad un Premio Accademico per le Scienze Fisiche bandito dall'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli per l'anno 1971 . . . . .	» 288

*Finito di stampare  
nello Stab. Tip. G. Genovese  
Pallonetto S. Chiara, 22 - Napoli  
il 30 marzo 1972*

---

*Direttore responsabile: Prof. MICHELE FUIANO*

---

Autorizzazione del Tribunale di Napoli, B/2315 del 14 agosto 1954

