

46
118

G. NATTA - E. BEATI

Cinetica della idrogenazione catalitica del glucosio a sorbite e isomerizzazione catalitica del glucosio

Estratto dalla Rivista "LA CHIMICA E L'INDUSTRIA,,

.....
ANNO XXV - AGOSTO-SETTEMBRE-OTTOBRE 1943 - pag. 211
.....

M I L A N O
VIA S. PAOLO 10

G. NATTA - E. BEATI: Cinetica della idrogenazione catalitica del glucosio a sorbite e isomerizzazione catalitica del glucosio.

E' stato osservato che la idrogenazione delle soluzioni acquose del glucosio, in presenza di catalizzatori contenenti nichelio, presenta in un certo intervallo di temperatura delle anomalie cinetiche, decorrendo con velocità maggiore a temperatura più bassa.

E' risultato che tali anomalie sono dovute ad una isomerizzazione del glucosio in una miscela otticamente inattiva di altri esosi, tra i quali è stato identificato il galattosio, provocata dai catalizzatori al nichelio.

In un nostro precedente lavoro avevamo già esaminato la idrogenazione catalitica di diversi idrati di carbonio ad alcoli esivalenti (1).

In un ulteriore approfondimento dello studio della reazione della idrogenazione del glucosio a sorbite abbiamo notato alcune anomalie nella variazione di velocità della reazione con la temperatura, che risultano in contrasto con ogni presupposto cinetico e apparentemente col 2° principio della termodinamica. Si è infatti osservato nell'impiego di catalizzatori a base di nichelio, che la velocità di idrogenazione del glucosio, invece di aumentare regolarmente con la temperatura, presenta un andamento del tutto anormale; aumenta dapprima fortemente fra 80° e 120°, non aumenta e in qualche caso diminuisce fra 120° e 130°, per poi aumentare nuovamente per ulteriore innalzamento della temperatura.

Per spiegare queste anomalie abbiamo intrapreso uno studio cinetico della reazione di idrogenazione del glucosio in soluzione acquosa in presenza di idrogeno sotto pressione. Tale studio, la cui impostazione cinetica può apparire complessa trattandosi di una reazione eterogenea che ha luogo in soluzione in presenza di un catalizzatore solido e di una fase gassosa, è stato reso possibile adottando alcune semplificazioni operative.

Praticamente la reazione ha luogo solo a contatto del catalizzatore sospeso nel liquido e le concentrazioni istantanee che interessano l'andamento cinetico sono in relazione con la velocità di dissoluzione dell'idrogeno nella fase liquida e con la velocità di diffusione delle singole specie reagenti, presenti nella fase liquida.

Si è però osservato sperimentalmente che operando a temperature relativamente basse, alle quali la velocità di reazione non è molto elevata, a pressione di idrogeno costante e con fortissima agitazione le variazioni di concentrazione delle specie reagenti durante il decorso della reazione seguono un andamento che in diverse prove è risultato assai vicino a quello che si calcolerebbe in base al presupposto di una reazione monomolecolare omogenea. Ciò si spiega perchè, mantenendo costante la pressione di idrogeno e quindi la sua concentrazione in soluzione, l'ordine della reazione, stechiometricamente bimolecolare, si abbassa apparentemente di una unità. La fortissima agitazione accelera i processi di diffusione che altrimenti potrebbero alterare con la loro lentezza l'ordine apparente della reazione.

Per la impostazione dello studio cinetico di una reazione, che corrisponde ad un equilibrio chimico, sarebbe necessario tener conto delle due velocità di reazione, quella diretta e quella inversa. Nel nostro caso il problema è risultato semplificato, poichè l'equilibrio chimico nelle nostre condizioni sperimentali risulta praticamente completamente spostato verso la formazione di sorbite. Infatti la variazione normale di energia libera della reazione di idrogenazione del glucosio a sorbite, risulta a $T = 298^\circ$ di -6800 cal (2). Tenuto conto della variazione della affinità con la temperatura, risulterebbe da calcoli termodinamici approssimati che alla massima temperatura alla

quale si è operato (165°) ed alla quale perciò le condizioni di equilibrio risultano meno favorevoli alla formazione di sorbite, rispetto alle temperature più basse, l'equilibrio nelle nostre condizioni sperimentali (pressione di H_2 nella fase gassosa di 90 At) corrisponde ad un rapporto tra la concentrazione di glucosio e la concentrazione di sorbite in soluzione di un ordine di grandezza inferiore al millesimo. Ciò è stato confermato dal fatto che per un tempo di idrogenazione sufficientemente lungo la concentrazione del glucosio risulta praticamente nulla, non essendo questo quasi più rilevabile analiticamente. Si può quindi tralasciare di prendere in considerazione la velocità di reazione in senso inverso, risultando questa evidentemente trascurabile.

Le misure sperimentali di idrogenazione sono state effettuate in soluzione acquosa. In tali condizioni, a parità di altri fattori, la velocità di reazione è funzione della costante di velocità di reazione e della attività delle singole specie reagenti in soluzione.

Per semplicità si è calcolato la velocità di reazione in funzione della concentrazione, espressa in grammimolecole per litro.

A causa della probabile associazione delle molecole di glucosio in soluzione concentrata, sono prevedibili delle divergenze tra i dati sperimentali e quelli calcolati in funzione della concentrazione. Per tale ragione abbiamo preso in particolare considerazione i dati cinetici corrispondenti a concentrazioni non troppo alte di glucosio (ad es. quelli relativi al decorso finale della reazione, quando già parte del glucosio è stato idrogenato).

Non conoscendosi la variazione della concentrazione dell'idrogeno in soluzione in funzione della temperatura e pressione, si sono mantenuti entrambi costanti durante le singole prove. Inoltre si è operato con forte agitazione per favorire i processi di diffusione e di dissoluzione dell'idrogeno, cosicchè si può ritenere che la concentrazione dell'idrogeno in soluzione si sia mantenuta costante durante il decorso della reazione, trascurandosi i dati corrispondenti all'inizio della reazione quando per la maggior velocità della stessa l'assorbimento dell'idrogeno è più rapido.

Esprimendo con a la concentrazione iniziale del glucosio in g mole/litro, con x quella della sorbite e con b quella dell'idrogeno, sarà:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)b$$

A temperatura costante sarà $b = fp$ dove, ammettendo la legge di Henry, risulta $f = \text{costante}$. Possiamo quindi scrivere:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)fp$$

e risultando f , p e K costanti nelle nostre condizioni possiamo esprimere con un'unica costante K il loro prodotto.

In tali condizioni sarà:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)$$

che integrata permette di determinare la costante di velocità apparente della reazione

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

L'andamento cinetico della nostra reazione dovrebbe quindi apparentemente corrispondere ad una reazione monomolecolare.

Sono stati così calcolati i valori sperimentali di K risultanti dalle nostre prove e la loro variazione con la temperatura.

Descrizione delle prove sperimentali.

In una autoclave della capacità di circa 2000 cm³, con frequenza di oscillazione 56/1°, si carica la soluzione acquosa dell'esoso, con il 10% di catalizzatore (percentuale espressa rispetto al peso di esoso impiegato).

Per evitare che la reazione si iniziasse già durante il periodo necessario per elevare la temperatura alle condizioni di regime, il che porterebbe ad una difficile interpretazione quantitativa

della cinetica del processo, si è adottato il sistema di preriscaldare la autoclave contenente la soluzione di glucosio sino alla temperatura di regime e solo dopo raggiunta questa si è inviato rapidamente l'idrogeno nell'autoclave in modo da raggiungere la pressione desiderata.

TABELLA 1

Cinetica della idrogenazione del glucosio a 90 At con catalizzatore (Cu-Cr)

tempi t'	temperatura 135°			temperatura 150°		
	$(a-x)$ sperimentale	$(a-x)$ calcolato per $K=0,35 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$	$(a-x)$ sperimentale	$(a-x)$ calcolato per $K=0,87 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$
15'	1,87			1,54		
45'	1,69	1,71	0,39	1,23	1,23	0,87
75'	1,55	1,56	0,36	0,97	0,97	0,87
105'	1,42	1,42	0,35	0,79	0,77	0,89
135'	1,27	1,29	0,36	0,64	0,64	0,87
165'	1,18	1,18	0,35	0,49	0,48	0,89
195'	1,11	1,08	0,33	0,39	0,38	0,88

La pressione dell'idrogeno, presente in forte eccesso, veniva mantenuta praticamente costante durante tutto il decorso della reazione, e ad ogni prelevamento di campione della autoclave per le necessarie operazioni analitiche essa veniva riportata

pressivo dipendente praticamente solo da quello più lento, ossia dalla cinetica della sola reazione catalitica.

Nelle nostre prove abbiamo adottato 3 tipi di catalizzatori, uno a base di nichelio su farina fossile, indicato con Ni(K); il secondo costituito da cromito di rame, indicato con Cu-Cr; il terzo a base di rame e nichelio: 3 Cu-2 Ni(K). I metodi di preparazione sono descritti in un nostro precedente lavoro (1). Il più attivo dei tre risulta il primo.

Nelle tabelle 1, 2 e 3 sono indicati i risultati delle prove di idrogenazione del glucosio in soluzioni concentrate: circa 500 g di glucosio per litro di acqua. Nell'autoclave da 2 litri venivano introdotti 750 g di soluzione. La pressione di 90 At veniva mantenuta praticamente costante mediante introduzione di idrogeno ogni 30', durante il prelevamento dei campioni per l'analisi, che veniva effettuata col metodo di Fehling (indicatore bleu di metilene).

Nelle tabelle sono indicate le concentrazioni sperimentali espresse in g-mole per litro in funzione del tempo di idrogenazione a partire da 15', le concentrazioni teoricamente calcolate in base alla apparente costante media di velocità di reazione K secondo la formula [1], che viene applicata a partire dal 15':

$$K = \frac{1}{(t-15)p} \cdot \frac{a-x_{15}}{a-x_t} \quad [1]$$

Nella tabella 1 relativa alle prove, effettuate in presenza di

TABELLA 2

Cinetica della idrogenazione del glucosio in soluzione concentrata (500 g/litro acqua) a 90 At con catalizzatore Ni(K)

tempi t'	temperatura 100°			temperatura 120°			temperatura 140°			temperatura 160°		
	$(a-x)$ sperimentale	$(a-x)$ calcolato per $K=0,74 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$ sperimentale	$(a-x)$ sperimentale	$(a-x)$ calcolato per $K=1,93 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$	$(a-x)$ sperimentale	$(a-x)$ calcolato per $K=0,71 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ sperimentale	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ calcolato per $K=3,26 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$
15'	1,51			1,13			1,36			80,3		
75'	1,13	1,05	0,54	0,61	0,40	1,11	0,90	0,93	0,79	16,2	14,3	3,22
105'	0,97	0,84	0,56	0,41	0,24	1,29	0,68	0,77	0,89	4,96	5,9	3,73
135'	0,70	0,69	0,73	0,21	0,15	1,57	0,54	0,64	0,89	n.d.	n.d.	n.d.
165'	0,56	0,56	0,74	0,09	0,08	1,92	0,54	0,54	0,71	0,15	0,12	3,48
195'	0,46	0,46	0,74	0,05	0,05	1,94	0,54	0,54	0,71	0,087	0,044	3,04

al valore iniziale mediante nuovo invio di idrogeno. Operando così a pressione costante si è potuto impostare l'equazione della velocità di reazione in funzione di un'unica variabile; la concentrazione del glucosio.

I valori calcolati per K in funzione di quelli sperimentali di x in funzione del tempo sono risultati per alcune prove assai costanti. Soltanto i valori corrispondenti alle prime decine di minuti di reazione si discostano dai successivi, come era da prevedersi per quanto sopra esposto, e per tale ragione abbiamo deciso di trascurare quanto avviene nei primi 15 minuti di reazione e prendere in considerazione i tempi successivi. Abbiamo perciò assunto nella impostazione dei calcoli cinetici come concentrazione iniziale del glucosio quella che si aveva al 15° minuto e si sono pure misurati i tempi di reazione a partire da quel momento. Se non si adottasse tale artificio si troverebbero dei valori iniziali di K inferiori a quelli finali, forse per un fenomeno di induzione, ma più probabilmente anche a causa della non sufficiente rapidità del processo di dissoluzione dell'idrogeno che, venendo rapidamente sottratto dalla soluzione all'inizio della reazione quando è alta la concentrazione del glucosio, risulterebbe nella soluzione in concentrazione minore di quella corrispondente all'equilibrio di soluzione, alla quale ci si avvicina maggiormente a reazione quasi ultimata. Inoltre per alte concentrazioni del glucosio si devono prevedere dei fenomeni di associazione per cui il coefficiente di attività risulta molto minore di uno.

Si deve ritenere che la notevole agitazione realizzata in modo continuo ha permesso di accelerare i fattori variabili dipendenti dalla velocità di diffusione, rendendo il processo com-

pletto di rame come catalizzatore, si osserva una perfetta concordanza tra valori sperimentali e calcolati secondo la formula sopra indicata. Con tale catalizzatore, che risulta meno attivo di quelli a base di nichelio che vedremo in seguito, la reazione ha luogo in modo regolare solo a temperature piuttosto alte (superiori ai 125°). A 120° invece la costante di velocità di reazione si abbassa fortemente nella prima ora di reazione per praticamente annullarsi dopo 2 ore.

Le anomalie, di cui si è accennato in principio, si verificano soprattutto in modo evidente per i catalizzatori a base di nichelio (tabella 2). Infatti, si osserva che la costante di velocità, che nel tempo da 75' a 195' assume il valore medio di $0,66 \cdot 10^{-4}$ a 100°, sale a $1,56 \cdot 10^{-4}$ a 120°, diminuisce a $0,80 \cdot 10^{-4}$ a 140° per poi risalire a $3,39 \cdot 10^{-4}$ a 160°.

TABELLA 3

Variatione della costante di velocità di reazione di idrogenazione del glucosio in soluzione concentrata (500 g/litro acqua) a 90 At con catalizzatore Cu-Ni (3-2) K.

temperatura	$(a-x)$ al 15'	$(a-x)$ al 195'	$K \cdot 10^{-4}$ medio tra il 15' e 195'	Calore di attivazione
100°	1,60	0,90	0,36	11600
110°	1,31	0,65	0,54	
135°	1,51	0,82	0,39	
150°	1,60	0,41	0,84	
				17800

Risultati analoghi si ottengono con il catalizzatore Cu-Ni (vedi tabella 3). Nella tabella 4 sono ripetute per le temperature di 90° a 110° le prove con catalizzatore Ni(K), in soluzione più diluita.

TABELLA 4

Variatione della temperatura della costante di velocità di reazione di idrogenazione del glucosio in soluzione meno concentrata (200 g/litro acqua) a 90 At con catalizzatore Ni(K)

temperatura	$(\alpha - x)$ al 15'	$(\alpha - x)$ al 195'	$K \cdot 10^{-4}$ medio tra il 15' e 195'	Calore di attivazione
90°	0,78	0,335	0,54	} 12100
110°	0,68	0,069	1,29	
150°	0,71	0,017	2,46	

E' da tener presente nella interpretazione dei dati sperimentali che la apparecchiatura adottata non consentiva una notevole costanza della temperatura, poichè questa veniva regolata con termoregolatore automatico, che causava delle periodiche variazioni di $\pm 1,5^\circ$ rispetto alle temperature fissate, con frequenza di 3-4'. Si deve però ritenere che la temperatura media non differisca sensibilmente da quella indicata.

Abbiamo in allestimento una nuova apparecchiatura, con la quale sarà possibile raggiungere una maggiore costanza di temperatura e con la quale ci ripromettiamo di ripetere le prove.

Discussione dei risultati.

Abbiamo visto che i valori delle costanti apparenti di velocità di reazione, determinati sperimentalmente con catalizzatori al nichelio, aumentano con la temperatura sino a 120° , presentano un andamento irregolare e decrescente tra 120° e 130° , poi riprendono a risalire oltre 140° .

Per la reazione a temperatura inferiore a 120° si calcola con il catalizzatore Ni(K) sia in soluzione diluita che concentrata un calore di attivazione di circa 12.000 cal.

Per la reazione a temperatura superiore a 140° , che presenta a tale temperatura una velocità inferiore che a 120° , si trova in genere un calore di attivazione più alto (circa 18.000 cal in soluzione concentrata).

Anche con il catalizzatore Cu-Ni, che è meno attivo, si ha un fenomeno analogo, ma già a 120° la reazione appare più lenta di quanto dovrebbe essere. La velocità di reazione diminuisce da 120° a 135° e poi risale fortemente da 135° a 150° denotando un calore di attivazione in questo intervallo di circa 18.000 cal.

Con il catalizzatore Cu-Cr, meno attivo, per il quale la reazione ha luogo in modo completo solo a temperatura superiore a 135° , si calcola un calore di attivazione sulle 21.000-22.000 cal. Ciò è in accordo in via di massima con la regola generale che le reazioni decorrono in genere tanto più facilmente e rapidamente quando il calore di attivazione risulta basso.

L'anomalia verso 130° non è dovuta ad alterazione del catalizzatore, poichè lo stesso catalizzatore, che idrogena lentamente a 140° denotando un altro calore di attivazione, riadoperato a 100° - 120° in una nuova prova con una soluzione fresca di glucosio, idrogena rapidamente con un basso calore di attivazione.

Si deve perciò ritenere che la causa della anomalia sia dovuta ad una modificazione del glucosio in soluzione. La determinazione del glucosio col Fehling non denota variazione dei gruppi aldeidici anche dopo lungo trattamento con il catalizzatore in assenza di idrogeno a temperature di 130° - 150° .

Isomerizzazione catalitica della soluzione di glucosio.

Si dovrebbe perciò dedurre da questi dati cinetici, come risulta poi confermato, che ha luogo una isomerizzazione della soluzione di glucosio in presenza di catalizzatore a 130° .

Notevole appare la variazione del potere rotatorio delle soluzioni di glucosio scaldate a 110° - 140° in presenza di catalizzatore al nichelio. Mentre in assenza di questo il potere rotatorio si riduce circa alla metà (fenomeno di multirotazione), invece in presenza di catalizzatore decresce rapidamente tendendo ad annullarsi e non ritorna più ai valori iniziali anche dopo permanenza di diversi giorni della soluzione a temperatura ordinaria.

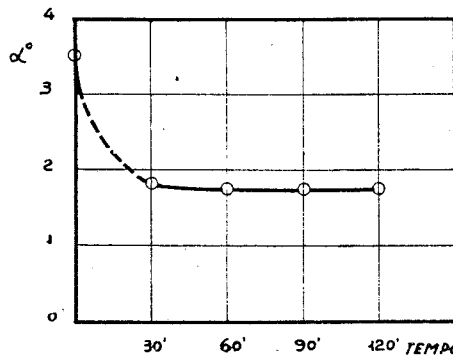


Fig. 1 - Variazione col tempo dell'angolo di rotazione α di una soluzione di glucosio al 2% a 115° in assenza di catalizzatore.

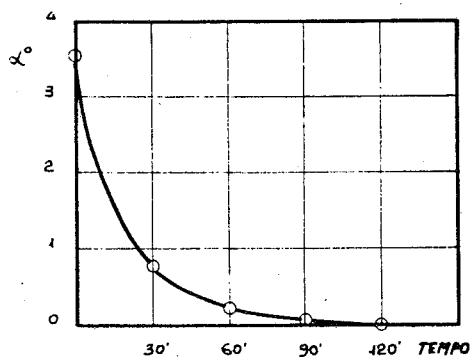


Fig. 2 - Variazione col tempo dell'angolo di rotazione α di una soluzione di glucosio al 2% a 115° in presenza di catalizzatore al Ni(K).

Riportiamo nelle figure 1 e 2 le variazioni col tempo del potere rotatorio per riscaldamento a 115° in un caso in assenza di catalizzatore, nell'altro caso con catalizzatore al nichelio. Il fenomeno di annullamento del potere rotatorio nel secondo caso, viene da noi spiegato come una isomerizzazione del glucosio per opera del catalizzatore, reazione che appare monomolecolare con un calore di attivazione dell'ordine di grandezza delle 50.000 cal. Alla temperatura di 135° si osserva lo stesso comportamento, con la sola differenza che con catalizzatore al nichelio il potere rotatorio si annulla più rapidamente e precisamente in 35'.

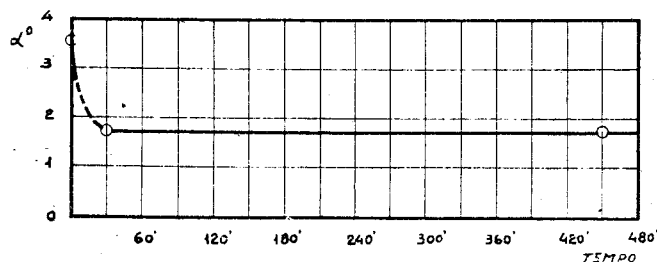


Fig. 3 - Variazione col tempo dell'angolo di rotazione α di una soluzione di glucosio al 2% a 115° in presenza di catalizzatore al Cu-Cr.

L'alto calore di attivazione spiega la rapidità della reazione di isomerizzazione a temperatura alta e la sua grande lentezza a temperatura bassa, e spiega le anomalie delle prove di idrogenazione se si ammette che il prodotto isomerizzato si idrogena più lentamente del glucosio di partenza.

Per confermare tale ipotesi si è sottoposto ad idrogenazione a 110° una soluzione di glucosio isomerizzato per precedente riscaldamento in presenza di catalizzatore e in assenza di idrogeno (tabella 5), e si sono confrontati i risultati con quelli della idrogenazione di una soluzione di glucosio di identica concentrazione ma non isomerizzato.

TABELLA 5

Cinetica dell'idrogenazione a 90 At ed a 110° con catalizzatore Ni(K)

tempi t'	A) Idrogenazione di una soluzione di glucosio (200 g/litro acqua)			B) Idrogenaz. di una soluz. di esosi otticamente inattivi ottenuti per isomerizz. della soluz. A) a 115° per 120' con catalizzatore Ni (K)		
	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ sperimentale	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ calcolato per $K = 1,27 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ sperimentale	$(a-x) \cdot 10^{-2}$ calcolato per $K = 0,498 \cdot 10^{-4}$	$K \cdot 10^{-4}$
15'	68,5			75,5		
45'	48,9	48,9	1,27	67,2	66,2	0,44
105'	25,0	25,0	1,27	51,3	50,8	0,46
135'	18,0	17,9	1,26	44,6	44,4	0,49
165'	12,9	12,8	1,26	37,0	39,0	0,54
195'	6,9	9,1	1,29	30,9	34,2	0,56

La costante di velocità di reazione è risultata di $0,408 \cdot 10^{-4}$ notevolmente inferiore a quella riscontrata per il glucosio non isomerizzato ($1,27 \cdot 10^{-4}$). Il calore di attivazione tra 110° e 140° risulta in questo caso corrispondente a quello determinato tra 140° e 150° ed in base a misure, di cui non riportiamo per brevità la tabella, risulta di 18-20.000 cal.

È interessante osservare che tale isomerizzazione avviene solo con i catalizzatori al nichelio (che presentano le maggiori anomalie nella idrogenazione) (fig. 2). Infatti tentativi di isomerizzazione effettuati con catalizzatore a base di cromo di rame (fig. 3) hanno fornito risultati negativi; infatti non hanno portato all'annullamento del potere rotatorio ma al suo abbassamento sino a metà del valore iniziale (multirotazone) analogamente alle prove senza catalizzatore.

L'isomerizzazione del glucosio con catalizzatori al nichelio con formazione di altri zuccheri esavalenti riduttori è stata poi confermata, oltre che dall'annullamento del potere rotatorio e dalla costanza del titolo delle soluzioni col Fehling, dalla identificazione di alcuni degli zuccheri formati durante la reazione di isomerizzazione. Tale identificazione è stata effettuata sulle frazioni ottenute per ricristallizzazione frazionata con alcool bollente degli osazoni. Si è trovata una frazione che fonde a 186°, che corrisponderebbe alla temperatura di fusione degli osazoni del d.galattosio, d.tallosio e d.tagattosio, mentre una frazione che fonde a 196,5° corrisponderebbe al l.galattosazone, mentre quella per il glucosio è di 210°.

La presenza di galattosio è stata confermata dal fatto che

per ossidazione con acido nitrico si è ottenuto acido piro-mucico.

Il diverso andamento cinetico della idrogenazione del glucosio isomerizzato in soluzione diluita e concentrata farebbe ritenere che le proporzioni dei diversi isomeri varia a seconda della concentrazione della soluzione impiegata.

Conclusione.

La idrogenazione catalitica del glucosio a sorbite in soluzione acquosa è stata esaminata da un punto di vista cinetico. La reazione risulta bimolecolare e perciò operando a pressione di idrogeno costante decorre apparentemente come una reazione omogenea monomolecolare come è risultato chiaramente con catalizzatore a base di rame. Con catalizzatore a base di nichelio si osservano delle anomalie nella variazione della costante di velocità di reazione con la temperatura. Essa aumenta regolarmente sino a 110°-120°, decresce tra 120° e 135°, ma poi risale oltre i 135°. Il calore di attivazione per la reazione in soluzione concentrata sotto i 120° presenta valori minori (circa 12.000 cal) che per la reazione sopra i 135° (valori tra i 18.000 e 22.000 cal a seconda del catalizzatore).

Tali anomalie sono dovute ad un fenomeno complesso di isomerizzazione del glucosio che ha luogo con rapidità, anche in assenza di idrogeno, per trattamento di soluzioni di glucosio a temperatura sopra i 120° coi catalizzatori a base di nichelio.

Tale isomerizzazione catalitica, che decorre come reazione monomolecolare con elevato calore di attivazione (circa 50.000 cal), porta a formazione di una miscela complessa di zuccheri, otticamente inattiva, tra i quali è stato identificato il galattosio.

Istituto di Chimica Industriale del R. Politecnico di Milano e Soc. Bombrini-Parodi Delfino - Roma, luglio 1943.

G. NATTA - E. BEATI

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. RIGAMONTI - E. BEATI: La preparazione della sorbite per idrogenazione diretta dell'amido (*Rend. R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere*, 73, fasc. II, 1939-1940).
- (2) G. NATTA - R. RIGAMONTI - E. BEATI: Glicerine e glicoli dalla idrogenazione degli idrati di carbonio (*La Chimica e l'Industria*, dicembre 1942, pag. 419).
- (3) G. NATTA - E. BEATI: Confronto fra i risultati sperimentali e le previsioni termodinamiche sulla idrogenazione degli idrati di carbonio a basse temperature (*La Ricerca Scientifica*, gennaio 1943, pag. 15).