



Giulio Natta visita il primo impianto italiano di metanolo a Coghinas - Sassari (1930)

Ferruccio Trifirò

## LA NASCITA DI NATTA COME

# CHIMICO INDUSTRIALE

*La ricerca effettuata da Natta, nei trent'anni precedenti a quella che lo ha portato al premio Nobel, è stata prima nel campo della caratterizzazione ai raggi X di composti inorganici ed anche di polimeri, poi dello studio della chimica del C1 e successivamente, nel periodo a cavallo della seconda guerra, lo studio dell'oxosintesi, della produzione di gomme e benzine sintetiche e dell'idrogenazione di sostanze ottenute da biomasse. La ricerca nel campo della chimica industriale è stata sempre accompagnata da collaborazioni con l'industria e dal deposito di numerosi brevetti.*

In questo numero commemorativo del cinquantenario del premio Nobel a Giulio Natta, scritto a più mani da suoi illustri collaboratori, pur non essendolo io stato, mi sono preso il compito, di commentare il secondo e il terzo periodo della sua attività di ricerca, quella che è stata pubblicata dal 1930 al 1954 [1, 2], anni nei quali iniziò e si sviluppò il settore della chimica industriale.

Dal 1923 al 1929 Natta pubblicò solo lavori di caratterizzazione ai raggi X, in gran parte di composti inorganici e nell'ultimo periodo, dal 1955 al 1973, quasi tutti lavori nel settore dei polimeri. I motivi per i quali mi sono arrogato questo compito sono i seguenti: il primo perché la gran parte dei lavori sono stati pubblicati su "La Chimica e l'Industria", e quindi questa commemorazione è anche una testimonianza dell'importanza che avuto nella storia della chimica italiana la rivista di cui sono direttore; il secondo motivo che mi ha spinto a scrivere è dovuto al fatto che la mia tesi di laurea, che ha avuto come relatore Natta oltre che Pasquon, ha trattato proprio le tematiche di ricerca dei suoi due primi lavori scientifici nel settore della chimica industriale, le stesse dei due primi lavori di Pasquon.

Inoltre una parte della mia ricerca negli anni successivi a Milano con Pasquon e poi a Bologna ha preso anche spunto da lavori e brevetti di Natta sviluppati proprio in questi primi periodi, e quindi sono un testimone della loro attualità.

### I primi brevetti

A partire dal 1927 fino al 1929 Natta depositò i primi brevetti in collaborazione con la Montecatini, in particolare nel settore della gassificazione del carbone con ossigeno per produrre gas di sintesi e nella messa a punto di nuovi catalizzatori per la sintesi di metanolo ed alcoli superiori a partire dal gas di sintesi. Questi brevetti nacquero dall'interesse dell'industria in quei settori ed è molto probabile che le proposte di ricerca siano state offerte a Natta proprio per le sue competenze nel settore della chimica inorganica, oggetto della sua ricerca nel primo periodo, competenze che gli sono state senz'altro utili per la caratterizzazione e la messa a punto di nuovi catalizzatori eterogenei.

### Natta e lo sviluppo della chimica del C1

Nel periodo che va dal 1930 al 1937, la maggioranza dei lavori scientifici fu ancora nel campo dell'analisi ai raggi X e della caratterizzazione mediante diffrazione di elettroni di composti inorganici e anche di polimeri sintetici e naturali, tematica iniziata in Germania durante un periodo di studio in cui conobbe H. Staudinger, padre della chimica macromolecolare.

Natta incominciò anche a pubblicare i suoi primi lavori di chimica industriale. Il primo lavoro di Natta nel settore della catalisi industriale, pubblicato nel 1930 [3], è stato relativo alla sintesi del metanolo da

gas di sintesi e le successive tematiche di ricerca, sviluppate in questo primo periodo, sono state tutte legate alla chimica del gas di sintesi, alla sua produzione da carbone e poi da metano, alla sua trasformazione a metanolo e ad alcoli superiori, alla produzione di idrogeno per sua trasformazione in presenza di acqua e alla deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide. La sintesi del metanolo era stata realizzata con un reattore che operava a 300 atm con CO prodotto da un gasogeno a carbone presente al Politecnico di Milano e idrogeno elettrolitico. In questo lavoro fu studiato il ruolo dei diversi droganti dello ZnO nella sintesi di metanolo e le conclusioni furono che i metalli trivalenti come Al e Cr formavano con lo ZnO spinelli amorfi che stabilizzavano ZnO in piccole dimensioni e da qui l'effetto promotore, mentre i metalli bivalenti come il Cu(II), Co(II) e Fe(II) entravano nel reticolo promuovendo l'attività catalitica chimicamente. Infine quei droganti che si riducevano a metallo portavano alla formazione del metano.

Questo lavoro si può considerare uno dei primi lavori al mondo sulla nanotecnologia, poiché era stata messa in evidenza l'importanza delle piccole dimensioni dei cristalli dello ZnO sulla sua reattività. Inoltre, in questo lavoro era stato studiato anche il catalizzatore attuale, quello a base di ossidi di Cu, Zn e Al, che è entrato nel mercato solo dopo il 1960 e che non fu possibile utilizzare a quei tempi a causa della scarsa purezza del gas di sintesi di allora, di cui lo stesso Natta era consapevole.

In questo periodo Natta studiò la gassificazione a bassa temperatura con ossigeno di carbone povero in sostanze volatili per ottenere un gas di sintesi privo di inerti, con solo la CO<sub>2</sub> che si separava facilmente, per poi utilizzarlo in reazioni successive come la sintesi di metanolo o alcoli superiori. Questi studi portarono alla realizzazione nel 1930 del primo impianto italiano di metanolo a Coghinas (Sassari) seguito da altri, in Italia, Svizzera e Sud America.

Il secondo articolo scientifico di Natta fu la sintesi di alcoli superiori da gas di sintesi [4], partendo dai lavori dei tedeschi Fischer e Tropsch che avevano studiato la reazione con catalizzatori a base di Fe o di Co drogati da metalli alcalini che portavano alla formazione di una miscela di sostanze organiche (aldeidi, chetoni, acidi, alcoli e paraffine) chiamata Synthol e proposta come carburante. Natta si pose l'obiettivo di sintetizzare solo alcoli superiori, minimizzando la formazione degli altri composti, ottenendo solo una miscela di metanolo, etanolo, propanolo, butanolo, isobutanolo e pentanolo, impiegando catalizzatori a base

di ZnO ottenuto per calcinazione della smithsonite a bassa temperatura (per ottenerlo ad alta area superficiale) drogata con metalli alcalini come K, Cs e Rb. Questa reazione fu successivamente studiata in un impianto pilota in Sardegna, prima in un reattore da 40 litri e poi in uno da 80 litri.

I lavori che Natta realizzò nel corso degli anni in questi settori in collaborazione con la Montecatini diedero a Natta notorietà internazionale, tanto che, molto più tardi, gli venne chiesto di scrivere due monografie per una nota serie di volumi: "Catalysis", curata da P.H. Emmett [Synthesis of Methanol, in "Catalysis", P.H. Emmett (a cura di), Reinhold Corp., New York 1955; Direct Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen, ivi, 1957].

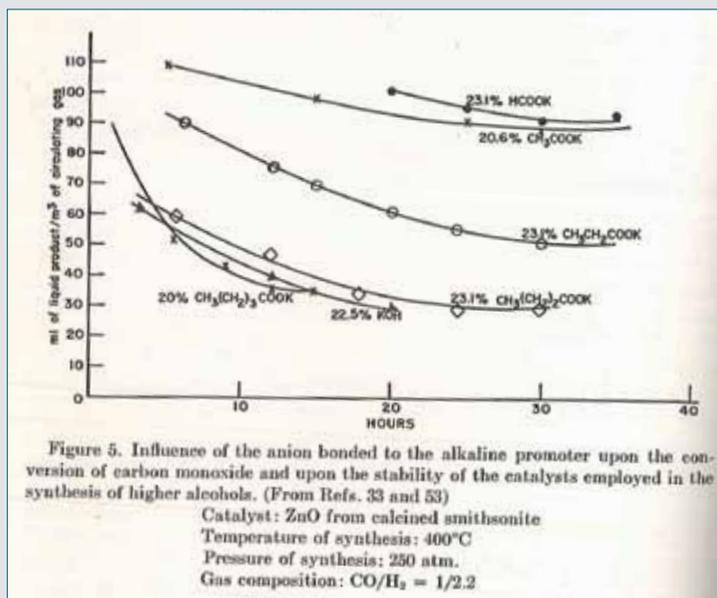
Sempre in questo primo periodo Natta iniziò anche lo studio dell'ossidazione di metanolo a formaldeide [5]: questi lavori non hanno portato a brevetti come le tematiche precedenti, ma ad una conoscenza accurata della reazione che ha consentito il migliore controllo del processo industriale, che era molto problematico. Gli studi cinetici effettuati da Natta su questa reazione hanno permesso di dimostrare l'impossibilità di ottenere formaldeide da CO e H<sub>2</sub> direttamente, la difficoltà di ottenerla per semplice deidrogenazione ed invece la possibilità di produrla in alte rese in presenza di ossigeno con catalizzatori a forma di reti a base di rame, rame argentato o argento. Infine Natta studiò la produzione di idrogeno dal gas di sintesi per trasformazione catalitica ad alta temperatura con vapore (water-gas-shift) e la produzione di gas di sintesi con quello che è attualmente il processo più avanzato, l'"autothermal reforming", soprattutto per impianti di elevate capacità, ossia il reforming catalitico in presenza di acqua ed ossigeno.

## Natta nel cuore della chimica industriale

Dal 1938 in poi Natta pubblicò lavori solo su temi di chimica industriale e, fermanoci in questa nota solo a quelli pubblicati fino al 1954, per non trattare i risultati della ricerca effettuata nel campo dei polimeri, oggetto di approfondimento in altri articoli di questo numero della rivista, è possibile individuare lavori ancora sulla chimica del C1, perfezionamento degli studi precedenti, lo sviluppo dell'oxosintesi, reazione scoperta in Germania proprio negli anni Quaranta e che è stata uno dei primi processi di catalisi metallorganica, e lavori e brevetti su nuove tematiche promosse dalle industrie del nostro Paese, dovute alle politiche di autarchia e all'embargo di alcune materie prime, come la sintesi di prodotti chimici da biomasse, la produzione di benzine da gas di sintesi e di gomme sintetiche alternative a quelle naturali.

Nella strategia dell'autarchia Natta studiò la produzione di benzine sintetiche, ossia di isotano per dimerizzazione di isobutene, ottenuto per deidratazione di alcool isobutilico sintetizzato a partire dal gas di sintesi, reazione quest'ultima ampiamente studiata negli anni precedenti. Natta utilizzò un sistema catalitico innovativo [6], introducendo con il reagente piccole quantità di HCl e facendo passare la miscela attraverso un catalizzatore solido a base di allumina calcinata a 450 °C (γ-allumina ad alta area superficiale) in un reattore mantenuto fra 100-250 °C. Questo sistema catalitico, che era stato un primo esempio di





eterogeneizzazione di catalizzatori omogenei, aveva consentito la realizzazione di elevate selettività in isotano con bassissima formazione di oligomeri superiori.

Un'altra tematica di ricerca legata sempre all'autarchia è stata l'utilizzo di materie prime naturali per la sintesi di intermedi chimici, in particolare l'idrogenazione del furfurolo [7], ricerca effettuata in collaborazione con la Bomprini Parodi Delfino, azienda di Colleferro, utilizzando catalizzatori diversi a seconda dei prodotti desiderati. L'utilizzo di catalizzatori a base di nichel portava alla formazione dell'alcool furfuralico e tetraidrofurfuralico, l'aggiunta al nichel come promotori di ferro e di cobalto portava a metilfurano e a tetraidrometilfurano, mentre l'utilizzo del rame portava alla formazione di glicoli amilenici. Altri studi nel settore dell'utilizzo delle biomasse sono stati la produzione di furfurolo, l'idrogenazione di carboidrati, di glicerina e di glucosio. Infine diversi brevetti depositati in questo periodo furono legati all'idrogenazione selettiva, come quella dei composti acetilenici a dieni o a olefine.

Durante la seconda guerra mondiale per tutti i Paesi, compresa l'Italia, era strategica la sintesi di gomma sintetica, perché era impossibile accedere alla gomma naturale proveniente dalla Malesia: questa gomma era la Buna S, copolimero stirene-butadiene. Non si può non ricordare che proprio in quegli anni Primo Levi, prigioniero ad Auschwitz, lavorava in un impianto di produzione di Buna S, ottenuta a partire da butadiene sintetizzato da acetilene prodotto da carbone. Nel 1938, su incarico del Governo e in stretta collaborazione con l'Istituto sullo studio della gomma sintetica, Natta si dedicò a ricerche per la produzione di gomma sintetica, lavorando principalmente alla separazione dell'1-butene dal butadiene e produzione di quest'ultimo a uno stato sufficientemente puro per l'ottenimento di elastomeri mediante copolimerizzazione con lo stirene.

Natta realizzò un nuovo metodo fisico di separazione molto originale di questi gas, l'assorbimento frazionato [8], la cui separazione era difficile avendo temperature di ebollizione molto vicine. Inoltre studiò la sintesi

di butadiene per dimerizzazione dell'etanolo ottenuto per fermentazione di zucchero, processo poi realizzato a Ferrara durante la seconda guerra mondiale, con il quale nacque il petrolchimico.

Infine studiò la sintesi di stirene e la produzione di nerofumo. Proprio all'inizio di questo terzo periodo Natta affrontò anche lo studio dell'oxosintesi [9], appena scoperta in Germania, reazione che portava alla sintesi di aldeidi poi trasformabili ad alcoli per idrogenazione successiva, mediante addizione catalitica di CO e H<sub>2</sub> ad olefine utilizzando cobalto carbonili come catalizzatori. Questa ricerca fu affrontata data la sua esperienza sulla chimica dell'ossido di carbonio e dell'idrogeno e sulle sintesi ad alta pressione.

Questi lavori di Natta consentirono di chiarire i meccanismi di reazione, definire le condizioni operative ottimali ed i risultati vennero applicati alla realizzazione dei primi impianti di oxosintesi di Ferrara, con il conseguente deposito di brevetti e con la stesura di una monografia apparsa su un qualificato testo tedesco. Natta ha anche studiato la reazione di carbosilazione di olefine con CO ed alcoli per ottenere esteri. In questo campo, nell'ambito di un rapporto con un'industria svizzera (Lonza A.G.), Natta estese le ricerche sulla carbonilazione di composti acetilenici, i cui risultati furono presto coperti da brevetti e trovarono applicazione nella realizzazione di un piccolo impianto industriale, operante in Svizzera a 300 atm [10].

## L'attualità delle ricerche anteguerra di Natta

La sintesi di metanolo è di grande attualità, perché può essere il punto di partenza dell'industria chimica e della produzione di carburanti nel futuro, a partire da gas naturale o carbone o biomasse via gas di sintesi, per ottenere olefine con i processi MTO (methanol to olefins) o dimetiletere, sostituto del diesel. Inoltre, proprio pochi anni fa è stato realizzato un grande impianto pilota in Canada da Syntec Biofuel Inc. di produzione da gas di sintesi di butanolo, considerato il carburante ideale per il futuro, e sarà realizzato un impianto industriale, proprio con le reazioni studiate anche da Natta. Inoltre la gassificazione del carbone è attuale per trasferire le conoscenze alla gassificazione delle biomasse e dei rifiuti, per produrre gas di sintesi da utilizzare nella produzione di energia pulita ed è stata definita recentemente la tecnologia del "clean coal", in concorrenza con la combustione, essendo considerata la tecnologia più pulita per l'utilizzo del carbone nel futuro. In aggiunta, per dare ancora un'idea dell'attualità delle prime ricerche di Natta nel campo della chimica industriale, parlerò della mia nascita come chimico industriale che è avvenuta attraverso Pasquon, quindi indirettamente legata a Natta.

Pasquon con Natta aveva realizzato la sua tesi sulla sintesi di metanolo e pubblicato i suoi primi due lavori su questa tematica, una review successiva sulla sintesi degli alcoli superiori e poi altri lavori e brevetti in maggioranza nel campo dei polimeri.

Durante il mio periodo di studi al Politecnico di Milano per conseguire la laurea in ingegneria industriale sottosezione chimica, dello stesso nome di quella ottenuta molti anni prima da Natta, già al quarto anno entrai in tesi presso l'Istituto di Chimica fisica con il prof. Roberto Pion-

telli che mi aveva proposto di lavorare su una tematica completamente nuova, quella sugli elettrodi a base di semiconduttori. Come mia prima attività avevo incominciato a studiare la fisica dei semiconduttori e mi ricordo di avere studiato a fondo il libro "Electrons and phonons" di J.M. Ziman della Oxford Press. Al quinto anno presentai la domanda per ottenere la borsa di studio offerta dalla De Nora presso lo stesso Istituto, ma con mio grande rammarico, mi proposero la stessa borsa di studio presso l'Istituto di Chimica Industriale. Andai quindi a parlare con Pasquon, che durante le lezioni di chimica industriale aveva citato la teoria elettronica della catalisi, una nuova teoria che spiegava la catalisi eterogenea utilizzando la fisica dei semiconduttori, chiedendo se potevo sviluppare una tesi su questa tematica. Pasquon, avendo apprezzato il mio desiderio di lavorare sui semiconduttori, mi propose di sviluppare una tesi sull'applicazione della teoria elettronica della catalisi alla polimerizzazione stereospecifica del propilene (ho appreso solo recentemente leggendo la bozza dell'articolo di Pasquon su questo numero della rivista che Natta gli aveva mandato una lettera, il 31 dicembre 1961 chiedendogli proprio di lavorare su questo settore). Accettai quindi la proposta di Pasquon, lasciai l'Istituto di Chimica Fisica ed iniziai la mia nuova tesi insieme a Zambelli come correlatore. Cominciai la mia tesi studiando il libro "Theorie Electronique de la Catalyse sur Semiconducteurs" del russo Th. Wolkenstein, ma trovai subito delle difficoltà ad applicare questa teoria alla polimerizzazione del propilene, anche perché mancavano dati sulle misure di conducibilità e del livello di Fermi nei diversi catalizzatori a base di  $TiCl_3$  puro e drogato e quindi sviluppai una tesi di laurea tradizionale. Tuttavia portai avanti una seconda tesi teorica in parallelo, avendo avuto la fortuna che l'ossido semiconduttore più studiato in letteratura era lo  $ZnO$ , che era anche il catalizzatore investigato nella tesi di Pasquon nella sintesi di metanolo e nei suoi primi due lavori [11] e soprattutto nei primi lavori di Natta, e quindi applicai la teoria elettronica della catalisi per spiegare la sintesi del metanolo e degli alcoli superiori da  $CO$  e  $H_2$  con  $ZnO$  diversamente drogato.

Durante la sessione di laurea discussi solo questa seconda tesi teorica con Natta e Pasquon: Natta aveva appena preso il premio Nobel e i

suoi cinquant'anni del premio coincidono con i miei cinquant'anni di laurea. Spiegai a Natta che il ruolo del cromo era aumentare il numero di elettroni liberi nello  $ZnO$  e quindi incrementare l'attività catalitica nella sintesi di metanolo, ed il ruolo del potassio di aumentare i buchi liberi e quindi la selettività in alcoli superiori. Natta fu irritato dalla mia presentazione, distrusse le conclusioni della mia tesi e mi ricordò che il ruolo del cromo era stabilizzare cristalliti di  $ZnO$  di piccole dimensioni formando degli spinelli colloidali e quello del potassio di promuovere reazioni basiche di condensazione con formazione dei sali con gli intermedi organici. Secondo Wolkenstein, padre della teoria elettronica della catalisi, che incontrai alcuni anni dopo a Mosca, avevamo ragione tutti e due: a bassa concentrazione c'era un effetto elettronico, ad alta gli effetti indicati da Natta. La critica di Natta ai risultati della mia tesi fu in realtà la mia fortuna, come lo era stato la non attribuzione della borsa di studio presso l'Istituto di Chimica Fisica.

Terminato il servizio militare, chiesi ai diversi padri della teoria elettronica della catalisi in Europa, in Canada e negli Stati Uniti di poter andare a lavorare con loro per provare la correttezza dei risultati della mia tesi. Dopo avere avuto una conferma dell'accettazione da molti di loro, nell'attesa di ricevere una borsa di studio dalle diverse organizzazioni locali, Pavel Jiru, un ricercatore cecoslovacco dell'Heyrowski Institut of Physical Chemistry di Praga era venuto a trovare Pasquon e Natta per discutere con loro la problematica dell'ossidazione del metanolo a formaldeide, tematica approfondita da Natta nel passato e ripresa da Pasquon con nuovi catalizzatori a base di ferro molibdato [12]. Durante questa visita, che era stata realizzata nell'ambito di uno scambio fra istituti che avevano avuto un premio Nobel, Pavel Jiru offrì a Pasquon una borsa di studio per un giovane ricercatore per lavorare a Praga sull'applicazione della teoria elettronica della catalisi su questa reazione. Pasquon propose questa borsa di studio a me che subito accettai, anche se tutti i parenti ed amici mi scongiurarono di andare in un Paese dell'Est, che a quel tempo era considerato un altro mondo completamente sconosciuto. Quel soggiorno mi fu molto utile, perché mi permise di lavorare negli anni successivi con molti ricercatori dei diversi Paesi dell'Est. Quindi, il mio primo lavoro come laureato è stato l'ossidazione del metanolo a formaldeide con catalizzatori a base di molibdati su un reattore che aveva due elettrodi immersi nel catalizzatore per misurare la conducibilità e qui ricordo che la sintesi della formaldeide era stata anche uno dei primi lavori di Natta nel settore della chimica industriale. Con Pavel Jiru e con i suoi collaboratori ho lavorato lungo tutta la mia carriera scientifica.

Quando tornai a Milano a lavorare con Pasquon, che nel frattempo mi aveva proposto una borsa di studio e poi il posto di assistente, e con il quale ho collaborato finché sono andato in cattedra a Cosenza, iniziai a lavorare sull'utilizzo dei molibdati che avevo preparato a Praga per trasformare il propilene ad acroleina ed acrilonitrile, per gli stessi motivi per i quali Natta ne aveva studiato la polimerizzazione: il propilene era un coprodotto del cracking della nafta nella produzione di etilene ed occorreva trovare delle applicazioni. Tornai ad interessarmi ai lavori di Natta quando andai a Bologna, dove iniziai lo studio della sintesi di

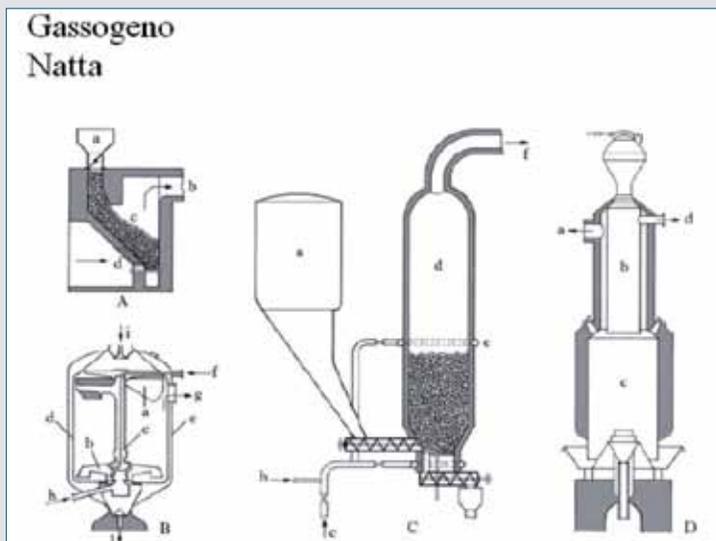
**POLITECNICO DI MILANO**  
**Facoltà d'Ingegneria**  
**Istituto di Chimica Industriale**  
**TESI DI LAUREA**

**Interpretazioni elettroniche dell'attività e delle selettività dello  $ZnO$  catalizzatore per alcoli a partire da  $CO$  e  $H_2$**

**Relatore: Chiar.mo Prof. G. Natta**  
**Assistente: Prof. I. Pasquon**

**Allievo Trifirò Ferruccio**  
**matr. 14350**

**Anno Accademico 1962-1963**



metanolo e di alcoli superiori da gas di sintesi, che erano stati oggetto della mia tesi teorica, e sono tornato a leggere i suoi primi lavori sulla gassificazione del carbone e produzione di gas di sintesi da metano proprio in questi ultimi anni, in cui mi sono interessato alla gassificazione delle biomasse.

Quindi non sono stato un collaboratore di Natta, ma devo alla sua forte critica alla mia tesi l'inizio della mia carriera scientifica e posso confermare di avere utilizzato nella mia ricerca i risultati di una gran parte dei suoi studi, quelli precedenti alla scienza dei polimeri, che lo hanno portato al premio Nobel e dunque sono un testimone della attualità di queste ricerche. Devo, infine, riconoscenza indirettamente a Natta per il fatto che dopo aver scritto il mio primo lavoro in Italia sull'ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile insieme a Pasquon su "La Chimica e l'Industria" [13], dopo solo alcuni mesi mi venne a trovare Robert Grasselli, responsabile della ricerca della Sohio con sede a Cleveland (Ohio), azienda che aveva realizzato il primo processo industriale, con il nostro lavoro con le legende delle figure e molte parti tradotte in inglese, proprio perché la nostra rivista, che pubblicava una gran parte dei lavori di Natta, era molto seguita e tradotta negli Stati Uniti, soprattutto in ambito industriale. Grasselli rimase tre giorni a Milano per criticare il meccanismo proposto di sintesi di acrilonitrile, comunque il suo interesse sul lavoro, con le sue critiche, mi convinse a lavorare nel mio primo periodo a Milano solo sull'ossidazione selettiva, avendo percepito che fosse una tematica di grande interesse industriale, dato che si era mosso un americano solo per criticare il meccanismo proposto. Quindi devo questo immediato legame con un'industria americana a Natta ed anche alla rivista per avere fatto de *La Chimica e l'Industria* uno strumento di forte interesse dell'industria straniera.

Per concludere vorrei ricordare che con Natta ho avuto un solo rapporto personale, oltre la discussione della mia tesi, quando da borsista mi fu chiesto di accompagnare un gruppo di studenti universitari olandesi in visita a Milano a salutare il premio Nobel. Dopo la visita Natta, subito all'uscita dalla porta, mi fece chiamare e mi disse sottovoce "le

chieda che tipo di tesi fanno, così ha una idea della ricerca che portano avanti". La curiosità di un premio Nobel per quello che facevano degli studenti, mi colpì profondamente e questo consiglio, di essere sempre curioso e non rimanere cristallizzato sul proprio lavoro, l'ho sempre seguito.

## Confronto con la carriera scientifica di Ziegler

In questo numero della rivista dedicato alla commemorazione dei cinquant'anni del premio Nobel a Giulio Natta, premio ottenuto insieme a Karl Ziegler, non si può non fare almeno un cenno anche su Ziegler [14]. È possibile dividere l'attività di ricerca di Ziegler in quattro periodi, con l'ultimo dedicato maggiormente alle reazioni di polimerizzazione.

Nelle ricerche di Ziegler c'è sempre stato un legame fra i diversi periodi, ognuno nacque come evoluzione della ricerca effettuata nel periodo precedente, e le scoperte più significative sono state fatte in gran parte per *serendipity*, ossia per caso, come sottolineato dallo stesso Ziegler nella sua conferenza durante il conferimento del premio Nobel. È possibile individuare nello Scifinder fra il 1922 al 1971 a nome di Karl Ziegler 280 fra brevetti e pubblicazioni con un numero di brevetti superiori alle pubblicazioni.

La sua attività di ricerca iniziò con lo studio di reazioni radicaliche che lo hanno portato poi alla sintesi di composti organici dei metalli alcalini e di alluminio e poi infine al loro utilizzo come catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene aggiungendo dei promotori.

Il primo periodo della ricerca di Ziegler, che va dal 1922 al 1935, copre il periodo in cui lavorò presso l'Università di Marburg dove realizzò la sua



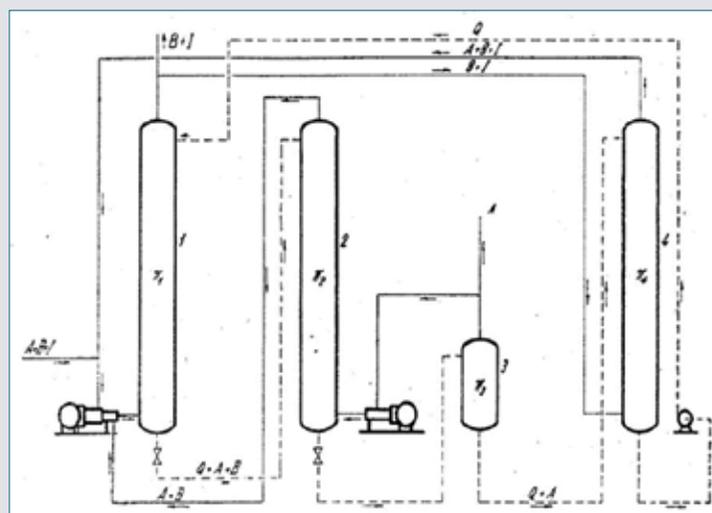
Ballo di Karl Ziegler con la nipotina durante la cerimonia del Nobel

tesi di dottorato e i dieci anni passati come professore presso l'Università di Heidelberg. Le prime pubblicazioni sono l'oggetto della sua tesi di dottorato e trattarono la reattività dei radicali liberi a base di trifenilmetil, poi la sintesi di metalli alchili per reazione fra metalli alcalini e alogenuri alchilici e la sintesi di anelli da più atomi di carbonio da 14 a 33.

Il secondo periodo è quello in cui diventò direttore dell'Istituto di chimica presso l'Università di Halle/Saale e va dal 1936-1943. In questo periodo Ziegler continuò la sua ricerca sui radicali liberi del carbonio ed iniziò anche lo studio della bromurazione selettiva utilizzando *N*-bromosuccinimide e lavorò anche nella polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di composti organici dei metalli alcalini.

Il terzo periodo è quello quando Ziegler diventò direttore del Max Planck Institut für Kohlenforschung (per la ricerca sul carbone) sostituendo Fischer, inventore con Tropsch delle sintesi di idrocarburi a partire da gas di sintesi ottenuto da carbone.

Ziegler invece di iniziare una ricerca direttamente legata al carbone, riprese un vecchio lavoro abbandonato negli ultimi 5 anni, lo studio del litio alchile. In una prima fase si mise a studiare il metodo per purificarlo per distillazione e scoprì che a 100 °C si trasformava in litio idruro ed etilene e si formavano anche tracce di butene. Cercò di introdurre etilene per utilizzare il litio idruro come catalizzatore di oligomerizzazione, ma i risultati furono negativi. Ziegler suggerì che l'inattività poteva essere dovuta all'insolubilità del litio idruro. In letteratura trovò l'informazione che il litio alluminio idruro era invece solubile e lo provò quindi come catalizzatore di oligomerizzazione di etilene ed ottenne risultati positivi. Il litio alluminio idruro si trasformava a 100 °C in alluminio alchile e quindi successivamente lo utilizzò direttamente come catalizzatore [15]. Questi risultati furono poi utilizzati dalla Goodyear in un impianto industriale. Nel 1953 si accorse ripetendo queste prove che invece di alluminio alchili oligomeri dell'etilene in un esperimento si ottenevano i buteni in alta resa ed intuì che questo risultato fosse dovuto alla presenza di impurezze presenti nell'autoclave. Queste impurezze furono individuate nel nichel e quindi successivamente furono utilizzati diversi metalli



Assorbimento frazionato: ciclo isoterma con riflusso del componente più solubile

come promotori dell'alluminio alchile nella reazione di oligomerizzazione, finché arrivò alla miscela di alluminio trialchile e titanio tetracloruro con il quale ottenne il polietilene a bassa pressione [16].

Nell'ultimo periodo, quello in cui pubblicò diversi lavori e brevetti nel campo della polimerizzazione che, anche con i lavori precedenti, contribuiranno all'ottenimento del premio Nobel, Ziegler affrontò anche tre nuove tematiche sempre legate agli alluminio alchili, in particolare la sintesi di alcoli per loro ossidazione a gruppi alcossi e successiva idrolisi, la loro sintesi elettrochimica ed il loro utilizzo nella preparazione dell'alluminio per formazione di criolite.

I fattori che hanno portato Ziegler al premio Nobel sono stati, dunque, la grande passione per la chimica metallorganica e poi anche una forte sensibilità per gli aspetti applicativi, come dimostrato dall'elevato numero di brevetti depositati, mentre per Natta è stata la grande passione per la chimica industriale ed una forte sensibilità per la struttura cristallina delle sostanze inorganiche, ed in particolare di polimeri, come evidenziato dalle diverse pubblicazioni degli anni Trenta [17].

## Bibliografia

- [1] [www.giulionatta.it/ITA/archivio.html](http://www.giulionatta.it/ITA/archivio.html)
- [2] [www.milanocittadellescienze.it/contents/cantieri/pdf/articolo\\_pasquon\\_natta.PDF](http://www.milanocittadellescienze.it/contents/cantieri/pdf/articolo_pasquon_natta.PDF)
- [3] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1930, **12**(1), 13.
- [4] G. Natta, M. Strada, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1930, **12**(4), 196.
- [5] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1932, **14**(11), 545.
- [6] G. Natta, M. Baccarreda, *Chimica e Industria*, 1939, **21**(7), 393.
- [7] G. Natta, R. Rigamonti, E. Beati, *Chimica e Industria*, 1941, **23**(4), 117.
- [8] G. Natta, *Chimica e Industria*, 1942, **24**(2), 43.
- [9] G. Natta, G. Beati *Chimica e Industria*, 1945, **27**(5-6), 84.
- [10] G. Natta, P. Pino, *Chimica e Industria*, 1949, **31**(7), 245.
- [11] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, I. Pasquon, *Chimica e Industria*, 1953, **35**(10), 795.
- [12] M. Dente, A. Collina, I. Pasquon, *Chimica e Industria*, 1966, **48**(6), 581.
- [13] I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *Chimica e Industria*, 1967, **49**(11), 1151.
- [14] [www.kofo.mpg.de/media/2/D1105213/0478051227/Festschrift\\_e.pdf](http://www.kofo.mpg.de/media/2/D1105213/0478051227/Festschrift_e.pdf)
- [15] K. Ziegler, *Chimica e Industria*, 1952, **34**(7), 520.
- [16] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Chimica e Industria*, 1955, **37**(2), 881.
- [17] G. Natta, *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, 1934, **16**(giugno), 285.