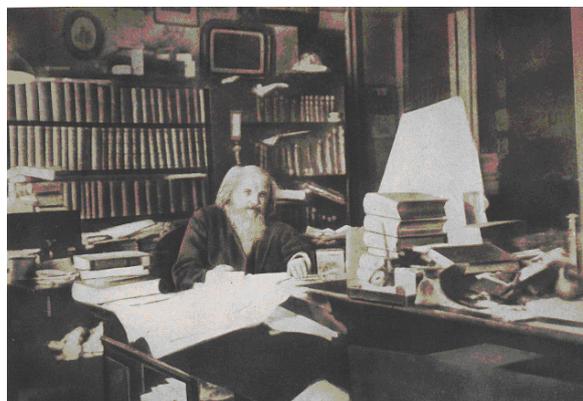


MENDELEEV E GLI STUDI SULLE POLVERI DA SPARO SENZA FUMO: “UNA RICETTA TUTTA RUSSA”

Larisa Nikolaevna Belobrveckaja

Coordinatore di Euroscience per l'Italia

La polvere da sparo che non produce fumo, chimicamente pirocollodio, è stata sintetizzata da Mendeleev nel laboratorio del Dipartimento di Chimica dell'Università di San Pietroburgo (1891), e ha rappresentato un vero successo della scienza chimica russa in campo bellico.



Mendeleev nel suo studio

La formula chimica del pirocollodio di Mendeleev è



Il nome del composto deriva dall'unione

delle parole *pirossilina* e *collodio* [1]. Il composto contiene una percentuale di azoto del 12,44%; da cento parti di cellulosa anidra possono essere prodotte 166,7 parti di pirocollodio. Sembrerebbe che Mendeleev sia giunto al “segreto” della polvere da sparo ‘senza fumo’ mediante lo studio statistico dei vagoni che trasportavano sulla linea ferroviaria francese le materie prime dirette agli stabilimenti dedicati alla produzione degli esplosivi. Per questo motivo, Mendeleev fu sospettato di spionaggio [2].

È assai interessante ricordare ciò che accadde a Celzov, che era uno dei più stretti collaboratori di Mendeleev nel periodo della ricerca scientifica mirata alla sintesi del pirocollodio. Celzov scrisse: “Ho ricevuto la visita di un francese che mi ha rivolto una proposta informale da parte della Francia, perché vendessi la formula della nostra polvere da sparo senza fumo per 1 milione di franchi. Gli ho gentilmente chiesto di andarsene... Devo correre da Mendeleev per spiegare l'accaduto...” [3].

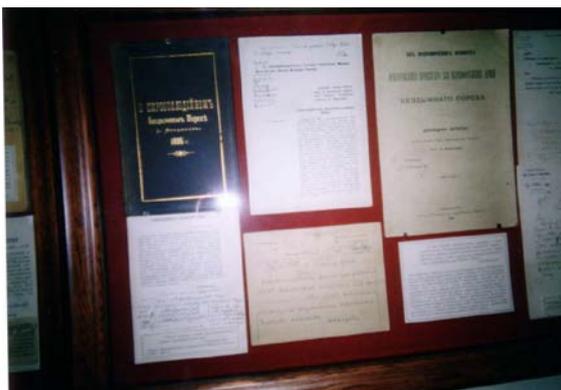
Nonostante la sintesi fosse avvenuta in Russia, tuttavia, durante la prima guerra mondiale la Russia fu costretta a spendere molti milioni di rubli (pagando in oro) per acquistare grandi quantità della stessa polvere da sparo senza fumo, cioè la sostanza- pirocollodio di Mendeleev, dagli Stati Uniti [4].

Al termine della sua carriera accademica presso l'Università di San Pietroburgo, D.I. Mendeleev aveva 56 anni; nella primavera dell'anno 1890 il Ministro della Marina Militare N.A. Cichacev gli aveva proposto di studiare le sostanze esplosive e le polveri da sparo senza fumo nel campo della ricerca della marina militare russa. In modo particolare il Ministero della Marina aveva la necessità di utilizzare le polveri da sparo infumi nei cannoni d'artiglieria di grosso calibro della Flotta Russa. La stessa ricerca era contemporaneamente stata affidata al Prof. I.M. Cebzov, che era uno dei maggiori specialisti nel campo degli esplosivi. D.I. Mendeleev accettò il nuovo incarico con grande entusiasmo e determinazione ed iniziò lo studio della bibliografia della ricerca scientifica nel campo degli esplosivi, che per lui era un campo di ricerca nuovo e ignoto. Negli anni 1880-1890 in Russia le polveri da sparo senza fumo erano sostanze esplosive nuove, anche se la produzione era già in corso in alcuni Paesi da circa trent'anni. Le applicazioni delle nuove polveri da sparo davano risultati imperfetti, in quanto era necessaria la diminuzione della pressione massima all'interno della canna dell'arma, quale condizione indispensabile per la riduzione della produzione di fumo; tale requisito rendeva meno preciso il tiro, nonostante

Pagine di storia

l'aumento della velocità iniziale del proiettile (dal quale discendeva la maggiore gittata delle armi).

Questo era possibile nel caso dell'utilizzo delle polveri da sparo infumi che potevano essere bruciate a velocità più lenta degli altri esplosivi. Negli anni 1870-1880 le ricerche scientifiche degli esplosivi (polveri da sparo) infumi avevano sollevato un maggior interesse da parte degli studiosi e degli ingegneri dell'epoca nei paesi occidentali, mentre in Russia i meccanismi della preparazione e della produzione delle polveri da sparo infumi erano sconosciuti e lo studio e la sintesi delle polveri senza fumo rappresentavano una novità. Negli anni 1880 il rimodernamento tecnologico iniziò negli eserciti inglese e francese.



Gli appunti di Mendeleev sugli studi della polvere da sparo infume

Negli anni 1890 le sostanze esplosive principali erano ben conosciute; tra queste, la pirossilina veniva prodotta dal trattamento chimico della cellulosa (cioè il cotone, la carta ecc.) sotto l'azione dell'acido nitrico HNO_3 oppure sotto l'azione di una miscela che contiene acido nitrico e acido solforico H_2SO_4 . Le polveri da sparo senza fumo francesi ed il cosiddetto "ballistit" di Nobel, che erano particolarmente interessanti, venivano preparati dalla pirossilina miscelandola con la nitroglicerina ed altri composti. Le informazioni utili alla preparazione delle polveri da sparo infumi erano molto scarse e riservate. È chiarissimo che ogni nazione ed ogni esercito mantenessero il segreto nel campo della ricerca degli esplosivi. Di conseguenza Mendeleev, appena terminato lo studio dettagliato della bibliografia sugli esplosivi, chiese una trasferta all'estero per poter studiare ed acquisire le esperienze non disponibili in Russia. Il Ministero gli accordò una trasferta in Inghilterra e in Francia, ed in primo luogo (nell'anno 1890) Mendeleev si recò a Londra. Mendeleev conosceva di persona molti studiosi inglesi, tra i quali Ramsay, Frankland, Young, Stokes, Armstrong e Anderson. V.I. Anderson, che era il Direttore dell'Arsenale Militare di Vulvich, lo accolse con grande cordialità. Il prof. Anderson, inoltre, parlava perfettamente il russo, avendo trascorso la sua infanzia e gli studi superiori in Russia. Anderson conosceva tutti i segreti dei materiali esplosivi comuni ed inglesi in modo particolare. Bisogna sottolineare che il Regno Unito e la Russia avevano firmato nel 1890 un accordo internazionale, stipulato tra i Dipartimenti della Marina Militare Russa e Inglese per lo scambio reciproco delle informazioni sulla ricerca degli esplosivi.

In conseguenza di ciò Mendeleev non ebbe ostacoli nello studio del processo di preparazione delle polveri da sparo senza fumo direttamente nei laboratori in Inghilterra. In particolar modo Egli poteva osservare il processo dell'essiccazione delle polveri, che era una tappa della preparazione del materiale esplosivo molto pericolosa a causa delle frequenti esplosioni. Dopo la combustione delle polveri quasi sempre rimanevano tracce del materiale esplosivo incombusto (questo era il difetto principale delle armi da fuoco del calibro di 4 e 9 pollici, che sparavano con le cariche delle polveri infumi cosiddetti "kordit" ("cordit") in Inghilterra.

Dopo la sua visita a Londra Mendeleev si trasferì a Parigi, dove incontrò il famoso studioso degli esplosivi M. Berthelot. Mendeleev partecipò alla Seduta dell'Accademia delle Scienze Francese, e riuscì ad ottenere campioni degli esplosivi francesi ed il permesso di analizzarli e studiarli in Russia. Mendeleev si interessava in modo particolare al grado di nitratura della cellulosa e della composizione chimica dei campioni, al diverso contenuto delle sostanze aggiunte che aumentavano la stabilità e le proprietà balistiche della polvere da sparo. In parte si potevano risolvere i problemi riscontrati attraverso un'analisi dettagliata dei campioni delle sostanze esplosive, ma era necessaria una "marcia di più", che Mendeleev aveva, per poter modificare in modo corretto la natura chimica e la composizione dei campioni.

Mendeleev scrisse nel suo Diario, in merito alle sue trasferte: "Prima sono andato a Londra e ho avuto la possibilità di conoscere lo stato della ricerca sugli esplosivi grazie alla collaborazione del Direttore di tutte le aziende che producevano gli esplosivi della Casa Reale. V.M. Anderson, il Presidente della Commissione delle sostanze esplosive F. Abel e il Prof. Dewar mi hanno fornito i campioni delle polveri da sparo infumi, mi hanno mostrato tutto il processo della produzione delle polveri presso il laboratorio di Vulvich dove in quei tempi si studiava la "chimicità" degli esplosivi,

ho osservato gli spari dai fucili e dai cannoni del calibro di 9 pollici e ho raccolto il materiale delle diverse polveri infumi..." [5] "A Parigi, e generalmente in Francia, ho raggiunto il risultato desiderato soprattutto grazie all'intervento del Ministro della Guerra Francese a Freisin, l'Ambasciatore A. Morengeim, il Direttore degli Affari nello studio degli esplosivi ad Arno. Ho avuto i campioni delle sostanze esplosive francesi utilizzabili nei fucili e nei cannoni. Ho visitato il Laboratorio Centrale delle polveri da sparo ("Laboratoire Centrale des poudres et salpêtres"), ho assistito al cannoneggiamento con le polveri infumi ecc." [5]. Mendeleev ottenne dunque tutto il necessario per continuare lo studio degli esplosivi e le polveri da sparo infumi e tornò in patria con gran successo. Bisogna sottolineare la genialità, la scrupolosità e la profondità dello studio dei problemi degli esplosivi e delle polveri da sparo. Per esempio, per la prima volta Mendeleev introdusse l'uso del tetracarbonil nichel e notò l'importanza delle aggiunte alla polvere da sparo, descrivendo i loro effetti nel suo Diario. Nel laboratorio di Vulvich in Inghilterra intuì l'importanza della combustione del (sal)nitro di ammoniaca, scrivendo più tardi: "viene bruciata male" e avanzò l'idea: "bisogna sviluppare il cannone che sfrutti la miscela tra aria compressa e vapori di benzina! In questo caso la combustione aumenterà fino al momento della uscita dalla canna del cannone" [6].

La storia della scoperta e la scheda tecnica della polvere da sparo infume

La sostanza chimica costituente la polvere da sparo senza fumo, pirocollodio, è stata preparata nel laboratorio da Mendeleev. Era un vero successo della scienza chimica russa in campo bellico.

Al ritorno in Russia Mendeleev iniziò gli esperimenti per la sintesi delle polveri da sparo senza fumo presso il Laboratorio tecnico-specializzato del Ministero della Marina allestito per lui (il laboratorio era pronto alla fine dell'anno 1891), e presso il Laboratorio di Chimica dell'Università di San Pietroburgo dove era abituato a lavorare. Mendeleev classificò le polveri da sparo in due categorie:

1. le polveri da sparo a base di pirossilina;
2. le polveri da sparo a base di pirossilina-nitroglicerina.

Nell'anno 1895 Mendeleev pubblicò un articolo dal titolo "Le polveri da sparo senza fumo a base di pirocollodio" [7] dove descrisse i risultati e le proprietà degli esplosivi e delle polveri da sparo infumi.

La sostanza di base delle polveri da sparo è pirossilina (cioè il prodotto della nitratura della cellulosa), contenente dal 12,7% al 13,5% dell'azoto, N₂ e 57% dell'ossigeno, O₂. La pirossilina

non è solubile nella miscela dell'alcool e l'etere, perciò non subisce il processo della gelatinizzazione. In questo caso per la preparazione del caricatore a nastro (la produzione delle lamine che contengono la polvere da sparo) è necessaria l'aggiunta di una certa quantità di nitrocellulosa in percentuale più bassa della nitratura, (che può variare dal 10% al 12% di azoto), cioè con effetto minore rispetto a quello dell'acido nitrico. Il processo della gelatinizzazione della pirossilina e il trattamento della gelatina dovevano essere effettuati per evitare la detonazione improvvisa e l'esplosione durante la produzione dei granelli della polvere da sparo di diverse forme. La polvere da sparo a base di pirossilina-nitroglicerina contiene nitrocellulosa con percentuale di azoto variabile dal 11% al 13%; ma la sostanza di base, cioè la nitroglicerina, viene aggiunta in quantità comprese tra il 40% e il 60% in peso. Le due classi di polveri da sparo avevano approssimativamente le stesse proprietà balistiche, ma erano ancora da risolvere le difficoltà nell'utilizzo della polvere nei vari tipi dei fucili e cannoni, difficoltà derivanti dalle dimensioni delle particelle della polvere e dai caricatori a nastro.

La soluzione di Mendeleev al problema della preparazione della polvere da sparo senza fumo

I problemi principali riscontrati nell'utilizzo delle polveri da sparo prodotte prima degli studi di Mendeleev erano:

- la possibilità di esplosione delle canne dei cannoni durante lo sparo;
- la non completa sicurezza nell'utilizzo a causa della scarsa stabilità;
- la combustione delle polveri era incompleta e lasciava quindi tracce del materiale incombusto; in conseguenza di ciò dopo lo sparo si verificava la combustione incompleta del proiettile;
- le canne dei cannoni subivano danni a causa della combustione delle polveri.

Mendeleev studiò con grande attenzione la composizione chimica delle polveri da sparo, particolarmente della nitrocellulosa, e ottenne una sostanza nuova, il nitrocollodio (cioè la nitrocellulosa composta di una quantità variabile tra l'11% e il 12% di azoto). Questa sostanza può essere sintetizzata attraverso la reazione diretta della cellulosa con l'acido nitrico (nitratura) oppure può essere estratta dalla pirossilina (che ha azoto in concentrazione del 13%). La disomogeneità del collodio è la causa della totale differenza tra il comportamento chimico del collodio rispetto a quello dei solventi (miscela di una parte di alcool e due parti di etere). Nel primo caso viene preparato un prodotto somigliante ad una gelatina, mentre nell'altro caso si ottiene la solubilità completa della sostanza, paragonabile alla solubilità dello zucchero nell'acqua. Inoltre il collodio che contiene la nitrocellulosa (più bassa percentuale di nitratura) è facilmente solubile nell'alcool.

Mendeleev sapeva però che la nitrocellulosa con percentuale del 12,7% di azoto (prodotta dalla pirossilina comune) è ben solubile in una miscela di alcool ed etere (cosiddetta pentanitrocellulosa di Eder).

Mendeleev stabilì che la ricerca dovesse essere focalizzata all'ottenimento di pentanitrocellulosa senza la complessa sintesi di laboratorio, ma attraverso la reazione diretta per la nitratura della cellulosa con la miscela degli acidi nitrico e solforico. Presto Mendeleev sintetizzò una nitrocellulosa al 12,7% di azoto, ben solubile in una miscela di alcool e d'etere, insolubile in alcool. Utilizzando una piccola quantità del solvente, era possibile produrre una nitrocellulosa simile a gelatina. Questa forma di collodio era allora sconosciuta. La nuova "nitrocellulosa" aveva una composizione intermedia tra la pirossilina (l'azoto è 13%) e il collodio (11,5% dell'azoto); Mendeleev propose quindi di chiamare la nuova sostanza pirocollodio, dall'unione tra le parole pirossilina e collodio.

La composizione chimica della cellulosa è $(C_6H_{12}O_5)_n$. La composizione del pirocollodio di Mendeleev è $C_{30}H_{33}(NO_2)_{12}O_{25}$ che contiene 12,44% di azoto. Da cento parti di cellulosa anidra potevano essere ottenute 166,7 parte di pirocollodio [1].

Dalle analisi dei campioni delle polveri da sparo inglesi, i cosiddetti “cordit” e “bellistit” di Nobel sono stati classificati come polveri da sparo di pirossolina-nitroglicerina (la percentuale di ossigeno tra il 58 e il 60%). Queste polveri non erano perfettamente efficienti nella completa combustione del carbonio e dell'idrogeno, dando acido carbonico ed acqua. Mendeleev decise di dare vita ad una “ricetta russa” della polvere da sparo senza fumo dalle proprietà universali, priva dei difetti dei composti sintetizzati dagli inglesi e dai francesi, utilizzabile con i fucili e con i cannoni di calibro diverso. Dall'anno 1892 Mendeleev approfondì lo studio del “nuovo pirocollodio” presso il Laboratorio speciale del Ministero della Marina e fece prove di sparo utilizzando i fucili ed i cannoni da 47 mm. a tiro rapido; nell'anno 1893 fece prove di sparo con i cannoni di calibro tra 1,5 e 12 pollici. Gli esiti delle prove del pirocollodio di Mendeleev furono molto positivi. Egli scrisse: “Queste prove hanno mostrato che la polvere da sparo senza fumo, pirocollodio, corrisponde all'impiego in un modo non paragonabile a nessun altro tipo conosciuto di polvere da sparo a base di pirossilina; [...] essa è perfettamente sicura e utilizzabile nei cannoni di tutti i calibri senza la necessità di cambiare la natura del materiale e soltanto modificando le dimensioni dei caricatori a nastro...” [8].

Il problema della sintesi della polvere da sparo senza fumo sollevata dal Ministero della Marina Militare era quindi perfettamente risolta. Le prove tecniche confermavano la correttezza della scelta di Mendeleev.

All'insaputa di Mendeleev e del Ministero della Marina, però, la ricerca sulle polveri da sparo senza fumo venivano condotte anche da parte del Ministero dell'Esercito. Non si sa se tali ricerche abbiano condotto alla sintesi della nuova polvere da sparo senza fumo anche nel Laboratorio del Ministero dell'Esercito, oppure se le informazioni derivavano in qualche modo dal laboratorio di Mendeleev; in ogni caso, l'esercito ha per un certo periodo effettuato la preparazione della sostanza esplosiva ad alta percentuale di azoto presso la fabbrica di Oxtinsk a San Pietroburgo [9]. Ebbero luogo numerose polemiche e controversie tra i Ministeri della Marina e dell'Esercito, con il risultato che la produzione della polvere fu bloccata. L'azienda che faceva capo al Ministero della Marina e produceva le polveri da sparo senza fumo in piccole quantità fu chiusa dopo poco tempo dall'inizio della produzione (esattamente dopo la guerra russo-giapponese).

Si può affermare che nella gestione della produzione della polvere da sparo senza fumo da parte del governo russo abbia “vinto” la burocrazia ed abbiano prevalso le controversie commerciali tra due Ministeri.

Le curiosità nell'ambito della ricerca per la polvere da sparo senza fumo di Mendeleev

È interessante notare come la ricerca per la polvere da sparo senza fumo da parte di Mendeleev abbia avuto origine dal “segreto” della polvere da sparo senza fumo francese mediante lo studio statistico dei vagoni che trasportavano sulla linea ferroviaria francese le materie prime dirette agli stabilimenti dedicati alla produzione degli esplosivi. Per questo motivo, Mendeleev fu sospettato di spionaggio [2]. Dal numero dei vagoni in transito probabilmente Mendeleev riuscì a risalire al numero delle molecole necessarie per la preparazione della polvere da sparo [2]. Qualche volta la ricerca scientifica è al confine con la fantasia e l'irrealità. Sarà vero?

È assai interessante ricordare inoltre quanto accadde a Celzov che era uno dei più stretti collaboratori di Mendeleev nel periodo della ricerca scientifica e la sintesi del pirocollodio. Celzov scrisse: “Ho ricevuto la visita di un francese che mi ha rivolto una proposta informale da parte della Francia, perché vendessi la formula della nostra polvere da sparo senza fumo per 1 milione di franchi. Gli ho gentilmente chiesto di andarsene... Devo correre da Mendeleev per spiegare l'accaduto...” [3].

Nonostante la sintesi sia avvenuta in Russia, infine, durante la prima guerra mondiale la Russia è stata costretta spendere molti milioni di rubli (pagando in oro) per acquistare grandi quantità

della stessa polvere da sparo senza fumo, cioè la sostanza, pirocollodio di Mendeleev, dagli Stati Uniti [4].

Nell'anno 1893 Mendeleev predisse: "Mi sembra che sia triste che la produzione della polvere di pirocollodio verrà vietata nel nostro paese, non a causa della segretezza, ma finirà all'estero e gli studiosi occidentali realizzeranno la preparazione della polvere da sparo, aumentando la loro gloria... ed obbligheranno proprio noi a comprare quanto già oggi facciamo in Russia" [10].

Che cosa penserebbe il lettore di quanto sopra? Non è meglio investire nella ricerca e nella produzione del proprio Paese? Non dovere spendere denaro per scoperte fatte da sé?

L'informazione tecnica. "Chimica Organica"

La cellulosa, come tutti gli alcool, forma degli esteri; così per il trattamento con una miscela di acido nitrico e solforico la cellulosa si trasforma in nitrocellulosa (o meglio nitrato di cellulosa). Le proprietà e l'impiego della nitrocellulosa dipendono dal grado di nitratura; il fulmicotone, usato per preparare le polveri da sparo senza fumo, è cellulosa quasi completamente nitrata ed spesso chiamata trinitrocellulosa (ci sono tre gruppi nitro per ogni unità di glucosio); la pirossilina è una sostanza meno fortemente nitrata, che contiene da due a tre gruppi nitrati per unità di glucosio; è viene usata nella fabbricazione di materiale plastico, come la celluloido e il collodio, nelle pellicole fotografiche e nelle vernici. Essa ha tuttavia lo svantaggio di essere infiammabile e di formare per combustione ossidi di azoto fortemente tossici [11].

Ringraziamenti: Ringrazio per le immagini il Museo di D.I. Mendeleev presso l'Università Statale di San Pietroburgo. I miei sinceri ringraziamenti al Direttore del Museo di D.I. Medeleev a San Pietroburgo, prof. Dmitriev e dr. Carpilo.

BIBLIOGRAFIA

¹D.I. Mendeleev, *Opere*, 1949, **IX**, 220.

²P.V. Sletov, V.A. Sletova, "D.I. Mendeleev", Il giornale-rivista, Mosca, 1933, p. 124.

³D.I. Mendeleev, Le memorie di O.E. Osarovskaja, Edizioni La Federazione, 1929, p. 13.

⁴D.I. Mendeleev, N.A. Figurovskij, Mosca, Edizioni dell'Accademia delle Scienze USSR, 1961, p. 216.

⁵Il rapporto di Mendeleev, Celzov, Fedotov del 16 ottobre 1890 sulla polvere da sparo senza fumo (D.I. Mendeleev, *Opere*, 1949, **IX**, 19).

⁶A.V. Skvorzov. I diari di D.I. Mendeleev degli anni 1855-1907, p. 334.

⁷D.I. Mendeleev, *Opere*, 1949, **IX**, 209

⁸*ibid.*, 235.

⁹La lettera di D.I. Mendeleev del 20 luglio 1893 (D.I. Mendeleev, *Opere*, 1952, **XX**, 474 e 477).

¹⁰S.P. Vukolov, D.I. Mendeleev e la polvere da sparo senza fumo, Congresso dedicato a Mendeleev, **vii**, 1937, p. 319.

¹¹La chimica organica, Morrison-Boyd, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1991, p. 1338.