

Paul Vieille

PAUL VIEILLE VS MARCELIN BERTHELOT: CHI HA DAVVERO INVENTATO LA BOMBA CALORIMETRICA?

IL NOME DI **PAUL VIEILLE** SI INCONTRA RARAMENTE NEI **TESTI DI STORIA** DELLE SCIENZE SALVO QUANDO È ASSOCIATO A QUELLO DI MARCELIN BERTHELOT (1827-1909). IN REALTÀ, ANCHE LE SUE **RICERCHE AUTONOME** HANNO APPORTATO NOTEVOLI CONTRIBUTI NEL CAMPO DELLA TERMOCHIMICA, DELLA COMBUSTIONE, DEGLI **ESPLOSIVI**

Paul Marie Eugène Vieille, nato a Parigi nel 1854, ha studiato all'École Polytechnique, laureandosi in Ingegneria nel 1875. Ha immediatamente iniziato a lavorare al Dépôt central des Poudres et Salpêtres sotto la direzione di Émile Sarrau (1837-1904). Questo ente non era un semplice "deposito" per la conservazione degli esplosivi ma disponeva di attrezzati laboratori di ricerca e di analisi; inoltre serviva come scuola di applicazione per gli studenti di ingegneria. Vieille vi ha praticamente condotto tutta la sua attività scientifica, diventandone il direttore nel 1897.

Nel 1879 è stato nominato segretario della Commissione delle Sostanze Esplosive, costituita l'anno precedente e praticamen-

te al servizio del Ministro della Guerra che richiedeva prove sperimentali e consulenze al Dépôt central des Poudres et Salpêtres. Presidente di tale commissione era Berthelot che, assistendo spesso agli esperimenti, aveva frequenti contatti con Vieille. Berthelot, di cui è noto il carattere "dominante" [1, 2], riteneva di avere un diritto di proprietà intellettuale sui risultati degli studi condotti in seno alla commissione da lui presieduta ed è per questo che molte delle ricerche condotte da Vieille sono state oggetto di pubblicazioni con entrambi i nomi, con quello di Berthelot sempre rigorosamente per primo.

Nel 1886 Vieille ha apportato un originale contributo alla chimica degli esplosivi inventando un nuovo tipo di polvere, la polvere senza

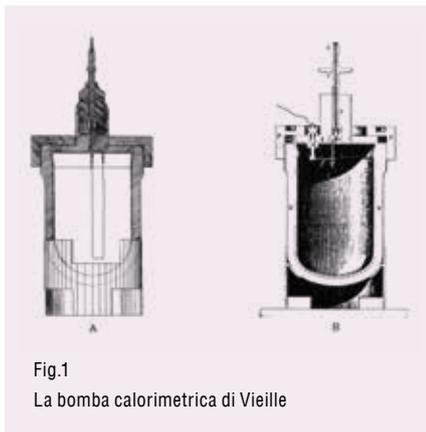


Fig.1
La bomba calorimetrica di Vieille

fumo o “poudre B” (*poudre blanche* per distinguerla dalla *black poudre*).

A questo proposito, vale la pena di segnalare che anche in Italia, anzi nel bolognese, si rivendica questa invenzione da parte dei fondatori della celebre “Baschieri & Pellagri” [3]. Ma questa è un'altra storia!

In questa sede ci interessa invece il Vieille termochimico: intorno al 1875 l'obiettivo delle ricerche del direttore Sarrau riguardava la misura del calore d'esplosione onde poter confrontare i vari esplosivi [4]. Vieille fu coinvolto, in prima persona, nella progettazione di idonei strumenti che consentissero tali determinazioni oltre all'analisi dei gas che si formavano in seguito alla reazione.

Lo strumento ideato da Vieille, denominato *éprouvette calorimétrique* o *bombe calorimétrique*, è entrato in funzione nel Dépôt nel 1878. Una descrizione, accompagnata dal disegno della Fig. 1A, è riportata in una memoria dell'aprile 1879 intitolata *Note sur l'hydrocellulose et sur les composé nitré qui en dérive* e che è stata successivamente inserita nelle *Mémorial des Poudres et Salpêtres* del 1884 [5] con la Fig. 1A sostituita da un disegno più professionale (Fig. 1B).

Vieille, insieme a Sarrau, ha pubblicato diverse note [6, 7] che riportano dati termochimici su alcuni esplosivi (per esempio la misura del calore di combustione della nitroglicerina, 1.600 cal/g contro 1.623 cal/g di oggi). Essi osservarono che nel caso di esplosivi che contenevano poco ossigeno nella molecola, l'equazione chimica rappresentante la combustione in vaso chiuso variava in funzione dei prodotti ottenibili (e quindi variava il calore di combustione e di conseguenza la pressione d'esplosione). Per essere sicuri di misurare il

calore di una combustione completa (tutto il carbonio e tutto l'idrogeno trasformati in CO_2 e H_2O) proposero di effettuare le prove sotto pressione d'ossigeno. Così essi scrivono nel 1881 [7]: *Per evitare le incertezze derivanti sia dall'analisi dei prodotti sia della determinazione dei loro calori di formazione, conviene bruciare gli elementi della sostanza provocando la sua decomposizione in un eccesso di ossigeno.*

Nasce quindi la *bomba calorimetrica* per determinare il calore di combustione degli esplosivi sotto pressione d'ossigeno. Il metodo della bomba sotto pressione di ossigeno è stato poi utilizzato anche per studiare sostanze non esplosive, non solo in Francia ma anche in altri Paesi. Nella storia della termochimica [8] la bomba di Vieille ha un ruolo molto importante in quanto è stata il prototipo di tutte le attuali bombe calorimetriche utilizzate per la determinazione del potere calorifico dei combustibili solidi e liquidi.

A proposito di questa apparecchiatura, molto presto si diffuse la “leggenda” che fosse stata ideata da Berthelot (Fig. 2).

Ancora oggi, in numerose memorie o trattati, anche di taglio enciclopedico, l'invenzione della bomba calorimetrica viene erroneamente attribuita a Berthelot.

L'equivoco può essere nato a causa di alcune pubblicazioni di Scheurer-Kestner [9], di Mahler [10] e di altri [11]. Nel suo libro sui combustibili così scrive Scheurer-Kestner [9]: *Oggigiorno che la bomba calorimetrica di Berthelot ha sostituito le vecchie apparecchiature di combustione, per cui non c'è più alcuna ragione di dar loro la preferenza per le analisi rispetto al calorimetro [...] La bomba calorimetrica di M. Berthelot è di tutti i calorimetri conosciuti attualmente quella che offre i maggiori vantaggi, dal punto di vista dei risultati [...]*

Di seguito anche il commento di Mahler: *La bomba calorimetrica di M. Berthelot permette d'ottenere, senza difficoltà, il potere calorifico di tutti i combustibili, solidi, liquidi e gassosi. [...]* In una memoria del 1893, Pierre Genvresse, che riporta le misure del calore di combustione di quattro idrocarburi (propil benzene, isopropil benzene, metilpropil benzene, isopropil toluene) ha scritto [11]: *Il calore di combustione di questi corpi è stato determinato con l'aiuto della bomba immaginata da M. Berthelot, che mi ha benevolmente autorizzato a studiare nel suo laboratorio, dal punto*

di vista termochimico, tutte le sostanze che avevo ottenuto.

Lavorando alla Sorbona, Genvresse ripeté quello che aveva sentito dire.

Più sorprendente è che anche Robert de Forcrand (1856-1933) in una memoria del 1893 [12], nel descrivere misure sperimentali condotte presso il Collège de France (il regno di Berthelot), non ha menzionato Vieille; eppure egli, lavorando sul posto, avrebbe dovuto conoscere l'origine di questa apparecchiatura. Anche M. Delepine, entrato nel 1895 nel laboratorio di Berthelot, ha scritto [12]: *Berthelot ha creato la bomba calorimetrica, apparecchio di una precisione rimarchevole [...]*.

L'equivoco può essere nato anche a causa dell'ambiguità di un passaggio di una Nota di Berthelot e Vieille, pubblicata nel 1884 [13]: *La determinazione del calore di combustione del carbone e dei composti organici presenta delle grandi difficoltà per due motivi: che la combustione in corrente di ossigeno richiede un tempo molto lungo e, di conseguenza, una correzione notevole; e soprattutto che essa non è mai completa e costantemente dà luogo a una certa quantità di ossido di carbonio e di carburi di idrogeno non completamente combusti.[...] È per ovviare a queste difficoltà, e per evitare le correzioni, che uno di noi [2] ha immaginato la bomba calorimetrica, nella quale la combustione si opera per detonazione [...]*

In questa frase c'era il richiamo bibliografico [2] all'opera *Sur la force des matières explosives* [14] del solo Berthelot. Un lettore poco attento avrebbe potuto cadere facilmente in errore, ritenendo che *l'un de nous* fosse



Fig.2
Berthelot nel suo laboratorio

lo stesso Berthelot che non deve aver fatto molto per chiarire l'equivoco, anzi si nota che mentre nelle prime pubblicazioni con Vieille sul calore di combustione di idrocarburi solidi scriveva *notre bombe*, qualche mese dopo scriveva *ma bombe*.

In una memoria ricapitolativa del 1895 [15] così si esprime Berthelot: [...] *Io ho stabilito dei metodi nuovi, destinati ad affrontare lo studio termico diretto delle trasformazioni organiche, e ho moltiplicato nello stesso tempo le misure indirette fondate sui calori di combustione. I miei allievi e io abbiamo condotto un gran numero di determinazioni di questo genere, e io ho scoperto un procedimento generale, più preciso e più facile dei precedenti, basati sull'impiego dell'ossigeno compresso e della bomba calorimetrica.*

Berthelot, negli ultimi anni della sua vita, è stato talmente incensato dall'opinione pubblica francese che gli erano attribuiti anche meriti non suoi [2].

Gli fu anche attribuita l'invenzione della polvere senza fumo che in realtà spetta anch'essa a Vieille, come è chiaramente riportato nel verbale della Commissione che, nel 1889, assegnò a quest'ultimo il Premio Leconte (tra i commissari c'era anche Berthelot) [16]. Se Berthelot avesse avuto un qualche merito non avrebbe certo esitato a farlo sapere!

Tornando alla bomba calorimetrica, alcuni fatti e alcune testimonianze incontestabili provano che l'inventore della bomba fu Paul Vieille [12]:

1. la prima comunicazione fatta da Sarrau e Vieille all'Accademia delle Scienze sul calore d'esplosione della nitrocellulosa ha la data del 21 luglio 1879. La Nota in cui Berthelot rende pubblici i dati delle misure realizzate con una sua bomba ha invece la data del 5 aprile 1880 [17]. In questa nota Berthelot riporta che ha fatto costruire la sua bomba calorimetrica nei primi giorni di dicembre 1879 mentre Vieille ha descritto la sua apparecchiatura tra in una memoria datata 8 aprile 1879;
2. la testimonianza diretta di H. LeChatelier che, come Berthelot, aveva assistito talvolta alle esperienze condotte presso il Laboratorio del Dépôt Central des Poudres et Salpêtres [18];
3. lo stesso Berthelot, parlando delle bombe calorimetriche esistenti nel 1887, afferma, seppur in modo un po' ambiguo [19]:
[...] *È utile far conoscere i miglioramenti in-*

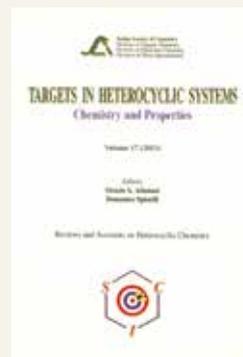
trodotti nel funzionamento di questi apparecchi, di cui esistono tre esemplari, messi in funzione in tre laboratori indipendenti e da operatori distinti, che lavorano sotto la direzione di M. Berthelot: il laboratorio del Dépôt central des Poudres et Salpêtres, dove l'apparecchio è stato inventato con il concorso di M. Vieille; il laboratorio privato di M. Louguinine e il laboratorio del Collège de France.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Medard, *Rev. Hist. Sci.*, 1994, **47**, 381.
- [2] J. Jacques, Berthelot - Autopsie d'un mythe, Belin, Parigi, 1987.
- [3] M. Taddia, Comunicazione personale.
- [4] L. Roux, É. Sarrau, *C.R. Acad. Sci.*, 1873, **77**, 138.
- [5] P. Vieille, *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, 1884, **2**, 21.
- [6] É. Sarrau, P. Vieille, *C.R. Acad. Sci.*, 1879, **89**, 165.
- [7] É. Sarrau, P. Vieille, *C.R. Acad. Sci.*, 1881, **93**, **213**, 269.
- [8] P. Cardillo, Affinità e calore - Origini e sviluppo della termochimica, Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese, 2000.
- [9] A. Scheurer-Kestner, Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, Masson, Parigi, 1896.
- [10] P. Mahler, *C.R. Acad. Sci.*, 1891, **113**, 774.
- [11] P. Genvresse, *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1893, **9**, 219.
- [12] L. Medard, H. Tachore, Histoire de la thermochimie, Université de Provence, 1994.
- [13] M. Berthelot, P. Vieille, *C.R. Acad. Sci.*, 1884, **99**, 1097.
- [14] M. Berthelot, Sur la force de la poudre et des matières explosives, Gauthier-Villars, Parigi, 1872.
- [15] M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, 1895, **5**, 493.
- [16] É. Sarrau, *C.R. Acad. Sci.*, 1889, **109**, 1087.
- [17] M. Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1880, **90**, 779.
- [18] H. LeChatelier, De la method dans les sciences expérimentales, Dunod, Parigi, 1936, p. 50.
- [19] M. Berthelot, A. Recoura, *Ann. Chim. Phys.*, 1888, **13**, 289.

PAOLO CARDILLO

PCARDILLO@ALICE.IT



Targets
in Heterocyclic
Systems

Vol. 17

È uscito il 17°
volume
della serie
"Targets in
Heterocyclic
Systems", a
cura di Orazio A.
Attanasi
e Domenico
Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-16 della serie

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
 - G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
 - AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
 - AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)
- Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:
- ChemPubSoc Europe Journal
 - Chemistry A European Journal
 - EURJOC
 - EURJIC
 - ChemBioChem
 - ChemMedChem
 - ChemSusChem
 - Chemistry Open
 - ChemPubSoc Europe Sister Journals
 - Chemistry An Asian Journal
 - Asian Journal of Organic Chemistry
 - Angewandte Chemie
 - Analytical & Bioanalytical Chemistry
 - PCCP, Physical