



Ci siamo lasciati, due mesi fa (*Chimica News*, 2008, 25, 40) con la descrizione della crisi del nitrato cileno dovuta sia all'impo-
verimento delle riserve di minerale, il cui "picco" di produzione si era avuto nei due ultimi decenni dell'Ottocento, sia, soprattutto, alla concorrenza dell'acido nitrico ottenuto dall'ammoniacica sintetica. L'artefice di questa rivoluzione fu un chimico tedesco, Fritz Haber (1868-1934), che proprio cento anni fa depositò il brevetto del processo con cui era riuscito a combinare l'azoto e l'idrogeno per ottenere ammoniacica. Con l'ammoniacica si potevano produrre concimi, indispensabili per aumentare la produzione di alimenti richiesta da una popolazione mondiale in rapido aumento, e si poteva ottenere acido nitrico adatto per gli esplosivi e per l'industria delle sintesi chimiche per la produzione di coloranti e prodotti farmaceutici.

CORSA AL SURROGATO

Alla fine dell'Ottocento c'era un gran fermento fra i chimici per trovare dei surrogati del nitrato del Cile. L'azoto

era disponibile in quantità grandissime nell'atmosfera ma l'azoto gassoso anche puro reagisce con altri elementi, può essere "fissato" soltanto con mezzi fisici, pressione e temperatura, molto energici. Nel 1898 Adolph Frank (1834-1916) e Nikodem Caro (1871-1935) avevano messo a punto un processo di fissazione dell'azoto atmosferico per reazione con calce e carbone, sotto forma di calcocianammide che poteva essere usata come concime azotato. Gli svedesi Kristian Birkeland (1867-1917) e Sam Eyde (1866-1940) avevano inventato un processo di produzione dell'acido nitrico per reazione ad altissima temperatura, in un arco elettrico, dell'azoto con l'ossigeno dell'aria, ma il processo era costoso per l'elevato consumo di elettricità. La vera soluzione fu trovata da Fritz Haber. Nato a Breslau fu incoraggiato a occuparsi dell'attività del padre, commerciante di prodotti chimici. Dopo qualche tempo lasciò l'impresa paterna per dedicarsi a ricerche nel campo della chimica organica ad Heidelberg, Berlino, Zurigo e Jena. Nel 1894 fu nominato assistente nella

Un'altra figura esemplare di scienziato, la cui ricerca, tra buoni propositi e applicazioni dagli esiti tragici, ha giocato e gioca tuttora un ruolo fondamentale nella storia del mondo a noi contemporaneo.

Giorgio Nebbia

ottengono due volumi di ammoniacica con liberazione di calore; la reazione ha luogo con buoni rendimenti se si sottopone la miscela di azoto e idrogeno ad elevata pressione e si asporta continuamente il calore della reazione. Le due condizioni, elevata pressione e bassa temperatura, sono in contrasto fra loro. La presenza di un catalizzatore fa aumentare i rendimenti di ammo-

Haber e la sintesi dell'ammoniacica



Karlsruhe Technische Hochschule. Si occupò dapprima di elettrochimica e su questi problemi scrisse il primo libro nel 1898, poi di idrocarburi, su suggerimento di un collega, Carl Engler (1842-1925), quello che avrebbe inventato il viscosimetro che porta il suo nome. Haber arrivò alla sintesi dell'ammoniacica cominciando con lo studio dei nitruri metallici e da questo passò allo studio delle condizioni in cui l'idrogeno e l'azoto reagiscono formando ammoniacica. Una reazione esotermica con contrazione di volume; da quattro volumi di azoto e idrogeno si



niaca e come primo catalizzatore Haber impiegò il manganese, ma la reazione procedeva in modo insoddisfacente per una applicazione industriale. I risultati delle sue ricerche formarono l'oggetto di una serie di lezioni serali e furono raccolti nel più celebre dei libri di Haber, "Thermodynamik der technischen Gasreaktion", apparso nel 1905.

UNA NUOVA ERA

Nel 1906 Haber fu nominato professore di ruolo a Karlsruhe e allo stesso anno risale la polemica con Walter Nerst (1864-1941), il nuovo leader della chimica fisica tedesca, autore



della teoria del calore. Le liti fra cattedratici erano comuni anche allora, ma almeno riguardavano pressioni e zero assoluto e non la carriera dei parenti. Nerst aveva 42 anni e Haber 36, Nerst criticò i risultati di Haber e ne ripeté gli esperimenti. Haber riprese l'argomento sollecitato da un finanziamento della Basf, la Badische Anilin und Soda Fabrik, la grande industria chimica tedesca. Haber assegnò la ricerca a Robert Le Rossignol, un giovane assistente inglese, e finalmente riuscì a provare che era possibile ottenere una resa in ammoniaca del 5% alla pressione di 200 atmosfere e alla temperatura di 600 gradi, in presenza di un catalizzatore di osmio o di uranio, riciclando i gas di reazione. Finalmente il processo si delineava fattibile e fu oggetto del brevetto tedesco che Haber depositò cento anni fa. La Basf acquistò il brevetto con il favoloso compenso di un pfenning ogni tonnellata di ammoniaca prodotta, il che rese Haber un multimilionario, e affidò a Carl Bosch (1874-1940) la realizzazione del processo su scala industriale. Il 2 luglio 1909 la Basf inviò nel laboratorio di Haber Bosch e Alwin Mittasch (1869-1953) che condussero la sintesi con il reattore di Haber; i primi risultati furono modesti ma i due tecnici con grande pazienza continuarono le prove fino a che, la sera di quel giorno, il reattore fornì 100 cm³ di ammoniaca. Nasceva una nuova era. Per i primi esperimenti l'idrogeno era ottenuto per elettrolisi di una soluzione salina e l'azoto dalla distillazione frazionata dell'aria resa liquida col processo messo a punto da Carl Linde (1842-1934). Nel 1910 Linde, Frank e Caro misero a punto il sistema per ottenere idrogeno dal gas d'acqua (CO + H₂) che si forma facendo passare vapore acqueo sul carbone rovente.

IN SEGUITO

In seguito ai continui perfezionamenti di Bosch - furono necessari 20.000 esperimenti - all'impiego di reattori resistenti ad elevate pressioni e all'uso

di catalizzatori di ferro, la sintesi dell'ammoniaca poteva affrontare la produzione industriale e nel settembre 1913 fu inaugurata la prima fabbrica di ammoniaca sintetica della Basf a Oppau, vicino Ludwigshafen.

L'idrogeno era ottenuto dal gas d'acqua e l'azoto facendo passare l'aria sul carbone rovente; il carbone diventava la materia essenziale per la più rivoluzionaria sintesi della storia. Si era alla vigilia della prima guerra mondiale. Il processo che avrebbe fornito i concimi per sfamare milioni di terrestri, ebbe la prima applicazione per produrre esplosivi che uccisero milioni di persone. Con un processo studiato anni prima da Wilhelm Ostwald (1853-1932) era infatti possibile trasformare l'ammoniaca in acido nitrico, la materia necessaria per gli esplosivi e che la Germania non poteva più fabbricare per il blocco delle importazioni del nitrato cileno; senza la sintesi dell'ammoniaca la Germania avrebbe potuto resistere in guerra solo pochi mesi. Haber spinse il suo patriottismo fino a suggerire l'uso in guerra come gas asfissiante del cloro che fu impiegato contro i soldati francesi nel 1915 a Ypres, nel Belgio. La moglie di Haber, Clara Immerwahr (1870-1915), una chimica anche lei, cercò di dissuadere il marito dal barbaro impiego di gas tossici in guerra; quando seppe dell'attacco di Ypres si uccise con un colpo di pistola. Durante la guerra Haber continuò a collaborare con il servizio chimico militare tedesco. L'assegnazione ad Haber del premio Nobel per la chimica nel 1918 suscitò vivaci polemiche. Interessante la relazione di Haber quando accettò il premio Nobel, reperibile in Internet: http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber-lecture.pdf

Finita la "grande" guerra la Germania era sommersa dai debiti per i risarcimenti ai vincitori; Haber, ancora una volta per aiutare il suo Paese, pensò di estrarre l'oro dall'acqua di mare che ne contiene 6 milligrammi per ogni mille metri cubi; fu attrezzata una nave-

laboratorio ma l'impresa fallì. Intanto Haber era diventato una celebrità internazionale e anche un uomo ricchissimo; grazie al suo processo già nel 1929 il 40% dell'azoto industriale usato nel mondo era sotto forma di ammoniaca sintetica.

SCIENCE MUST GO ON

Tragico destino quello di Haber: quando Hitler salì al potere nel 1933 Haber, che pure non era un ebreo osservante e si era anzi convertito al cristianesimo, protestò contro le leggi razziali che colpivano molti suoi colleghi e collaboratori. Hitler decise di sbarazzarsi di "quell'ebreo di Haber" e, nonostante le pressioni di molti autorevoli colleghi, Hitler fu irremovibile. Nell'aprile 1933 Haber dovette dare le dimissioni dalle sue cariche e dall'insegnamento e si trasferì in Inghilterra. Gli fu offerto un posto di insegnamento e ricerca in Palestina da Chaim Weizman (1874-1952). Nel 1934, già malato, partì per l'Italia a cercare un clima più mite di quello inglese, ma durante il viaggio morì a Basilea. Haber resta una delle figure più rilevanti nella storia della chimica, benché il suo zelante impegno nella guerra chimica ne abbia offuscato la reputazione; un esempio di intreccio perverso fra scienza, successo e politica. Si potrebbe ben dire che gli "scienziati" quelli veri, faranno bene a non fidarsi del Potere, pronto a sfruttarli quando gli fanno comodo e a buttarli poi via quando appaiono non sufficientemente fedeli. Diverso fu il destino di Bosch, Nel 1919 fu nominato direttore generale della Basf divenuta, nel 1925, parte della I. G. Farben, il colosso che riuniva le grandi industrie chimiche tedesche. Nel 1931 Bosch ricevette il premio Nobel per la chimica, insieme a Friedrich Bergius (1884-1949) che aveva sviluppato il processo di trasformazione ad alta pressione del carbone in idrocarburi per idrogenazione. Le relazioni dei due scienziati si trovano nel sito Internet della Fondazione Nobel: <http://nobelprize.org>. Bosch divenne direttore della I. G. Farben nel 1935; aveva poca simpatia per il nazismo e, dopo una lunga depressione, si dimise e morì poi nel 1940. Oggi praticamente tutti i circa 120 milioni di tonnellate di ammoniaca prodotti ogni anno nel mondo sono ottenuti con la sintesi di Haber e Bosch.