



Società Chimica Italiana

## La Chimica nella Scuola





- 5 Editoriale  
Elogio dell'Imperfezione  
*Piera Levi Montalcini, Luigi Campanella*
- 7 Dalla Copertina  
Vincenzo Tiberio-“Primo nella scienza, postumo nella fama”  
*Pasquale Fetto*
- 17 Un salto nel blu: percorso didattico sui pigmenti blu  
*Riccardo Carlini, Paola Martini, Marylinda Pacenti*
- 33 "Perché il mare è blu?": una rivisitazione in chiave pedagogica  
*Anna Maria Aloisi, Pier Franco Nali*
- 65 La scoperta dei primi elementi mancanti nella Tavola di Mendeleev:  
Gallio, Scandio e Germanio  
*Rinaldo Cervellati*
- 78 Zolfo, storia e altro  
*Pasquale Fetto*
- 98 Federchimica per la scuola  
European Youth Debating Competition  
*Luigi Campanella*
- Notizie  
XVIII Convegno di Storia della Chimica (Roma, 8-10 ottobre 2019)



### Elogio dell'Imperfezione

E' convinzione comunemente accettata che le difficoltà delle attività di insegnamento crescano con il livello formativo interessato, mentre parallelamente diminuiscono quelle educative. Così un professore universitario viene considerato docente di livello superiore rispetto a un maestro di scuola dell'infanzia o primaria. Se questo sul piano strettamente culturale può anche essere vero, non lo è di certo sul piano più specificamente didattico.

Tenendo presente che i bambini apprendono velocemente e che il loro grado di concentrazione si differenzia rispetto a quello degli adulti, ne derivano due esigenze:

- l'utilizzo di un linguaggio semplice e in grado di catturare l'attenzione,
- la capacità da parte del docente di coinvolgere gli allievi creando in loro interesse e curiosità abituandoli all'osservazione attenta della realtà che li circonda per capirla e, perché no, migliorarla (il famoso 'Elogio dell'Imperfezione' teorizzato dal Nobel Rita LeviMontalcini).

Un grande aiuto può venire dall'interazione tra gli alunni rendendo meno rigida la divisione per età e da un'applicazione intelligente del problem solving: vedere è meglio di leggere, fare è meglio di vedere. L'esperienza, anche quella manuale, oggi tanto disdegnata, stimola la curiosità, spesso anche divertendo. Bisogna sempre tenere presente che molte delle cose che sappiamo a noi adulti sembrano ovvie, scontate, evidenti; quello che vediamo lo spieghiamo con le categorie di conoscenze già nostro patrimonio, posseduto in base all'esperienza passata ed alle aspettative attuali. Non vale lo stesso discorso per i bambini che guardano, sperimentano, domandano, si meravigliano, interrogandosi ed interrogandoci. Qualsiasi cosa appare loro nuova e suscita la loro curiosità: sarebbe un peccato, se con linguaggi ed approcci sbagliati spegnessimo questa curiosità, che è invece la base della conoscenza futura.

I bambini possono essere considerati come lavagne completamente vuote e pulite, immacolate, sulle quali quindi si può scrivere senza il pericolo di incorrere in contraddizioni, divergenze, sovrapposizioni.

Ecco che allora l'insegnamento, e in particolare quello delle scienze, a partire dalla scuola materna, che speriamo diventi obbligatoria e gratuita anche in Italia, richiede una capacità massima. come massima deve essere la capacità educativa supportata da un esempio comportamentale che può segnare in modo positivo o negativo il futuro adulto<sup>1</sup>.

Il giovane arrivato all'università ha conquistato una propria identità che lo rende in grado di orientarsi, anche in assenza di una guida 'illuminata' e di difendersi da eventuali comportamenti 'impropri' dei professori. Questo non avviene per il bambino che oltre a non essere in grado di distinguere la qualità dell'insegnamento non è in grado di difendersi da eventuali soprusi anche 'solo' verbali.

La riflessione porta a una conclusione che dovrebbe essere presa in considerazione: la preparazione e la specializzazione (nonché il salario) di coloro che hanno la responsabilità di insegnare, deve essere tanto maggiore quanto minore è l'età dei discenti a partire dall'asilo nido per giungere fino all'università.

**Piera Levi Montalcini**  
**Luigi Campanella**

---

1. 01.05.2019 La Stampa: Per il Tribunale di Torino, il suo (di Flavia Cassaro) comportamento fu molto grave. Per i docenti di scuola primaria, infatti, "i compiti educativi sono ancora più marcati rispetto ai colleghi degli altri gradi scolastici: hanno a che fare con bambini che non hanno sviluppato un senso critico e sono quindi portati ad 'assorbire' tutto ciò che viene trasmesso loro" ... "Un comportamento che violi le regole di civile convivenza e diffonda un senso di disprezzo per lo Stato è ancora più grave se tenuto dalla persona che dovrebbe essere modello di comportamento."

Dalla Copertina

a cura di Pasquale Fetto  
pasquale.fetto@didichim.org

## Vincenzo Tiberio

Sepino  
1 maggio 1869

Napoli  
7 gennaio 1915

di  
Pasquale Fetto

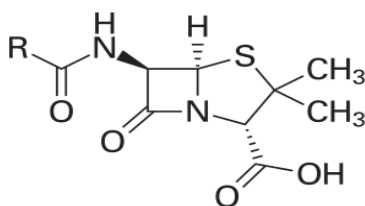


*Vincenzo Tiberio*

*“Primo nella scienza, postumo nella fama”*



**Figura 1.** Targa riportata sulla facciata della sua casa natale a Sepino



Struttura della penicillina

***Ancor oggi, a 150 anni dalla sua nascita, il nome di Vincenzo Tiberio non dice nulla ai più.***

### **Introduzione**

Il primo documento sul **potere degli antibiotici** risale al 1895. L'autore, **Vincenzo Tiberio**, un medico da poco laureato pubblicò, sulla rivista *Annali di Igiene Sperimentale*, i risultati delle osservazioni eseguite sulle muffe presenti nel pozzo sito nel cortile della casa degli zii ad Arzano (Napoli).

Il giovane **Tiberio aveva intuito il potere degli antibiotici.**

***Lo studio fu ben presto dimenticato senza che nessuno si rendesse conto della portata della scoperta.***

Soltanto nel 1940, con alle spalle un'imponente disponibilità di risorse industriali e finanziarie, lo scozzese Alexander Fleming riuscirà a purificare insieme a Florey e Chain il "succo di muffa" del *Penicillium notatum*: nel ricevere il Premio Nobel 1945 per la "scoperta" della penicillina, lo stesso Fleming non mancherà onestamente di citare le ingegnose e fruttuose ricerche condotte, già alla fine dell'800, dall'italiano Vincenzo Tiberio.

La storia ci insegna che ogni grande scoperta ha un qualche precursore  
e

**Vincenzo Tiberio** fu molto più che un precursore.

***«Lunga e difficile è la via della ricerca, ma alla base di tutto c'è l'amore».***

Questa frase, ripresa dagli appunti del suo taccuino, riassume lo spirito che ha animato l'insieme delle vicende umane e scientifiche di questo straordinario medico e ricercatore.

**Vincenzo Tiberio** nacque a Sepino (Campobasso) il 1° maggio 1869 da famiglia molisana benestante. Il padre esercitava la professione di notaio e la madre apparteneva ad una famiglia della buona borghesia; dal matrimonio nacquero due figli Sebastiano e Vincenzo. Purtroppo la madre morì prematuramente ed il padre si risposò con Rosa Palladino. Il rapporto di Sebastiano e



Vincenzo con la nuova “madre” si dimostrò ottimo fin dall'inizio tanto che Vincenzo nel suo diario la chiamava mamma e decise di dare il nome Rosa alla sua seconda figlia. A Sepino completò gli studi elementari e medi e frequentò il ginnasio presso l'istituto “*Catone*”. Nel 1884 sostenne gli esami di licenza ginnasiale presso il Liceo “*Mario Pagano*” di Campobasso esami che superò brillantemente. Si trasferì quindi a Campobasso dove completò il liceo nel 1889. Dopo aver compiuto gli studi superiori in Molise, si trasferì dai parenti ad Arzano, in provincia di Napoli, per frequentare i corsi di Medicina e Chirurgia all'Università di Napoli. La permanenza ad Arzano fu una fase importante della sua vita da ricercatore, fu proprio lì che iniziò lo studio delle muffe.

Prima di completare gli studi di medicina, cominciò a frequentare l'Istituto di Igiene, venendo a contatto con le metodiche di laboratorio batteriologico e chimico. Nel 1892 ebbe la nomina di studente interno dell'Istituto d'Igiene, e nel settembre del 1893, in anticipo di un anno sul piano di studi, conseguì la laurea in medicina.

Neolaureato si iscrisse al corso di Igiene Pubblica per Ufficiali Sanitari, e a questi corsi partecipò anche come docente, avendo ricevuto la carica di Assistente Volontario. Nello stesso anno sulla rivista medica “*Annali dell'Istituto d'Igiene sperimentale dell'Università di Roma*” fu pubblicato il suo primo lavoro scientifico, intitolato “*Esame chimico microscopico e batterioscopico di due farine lattee italiane*”.

Nel giugno 1894 fu bandito il concorso per titoli all'incarico di Ufficiale Sanitario del Comune di Campobasso. Sebbene il risultato del concorso fosse risultato negativo, ciò non costituì una battuta d'arresto per la sua carriera, in quanto era già divenuto **assistente ordinario**, con nomina annuale rinnovabile, nell'Istituto di Patologia Medica Dimostrativa, diretto dal professor Gaetano Rummo. In quest'Istituto il lavoro era duplice: oltre alla didattica vi era l'obbligo di tenere aperto un ambulatorio pubblico di diagnosi e terapia per tre giorni alla settimana, e in più c'era l'incarico legato alla redazione del giornale scientifico “*La Riforma Medica*”, fondato dallo stesso Rummo; quest'ultimo aveva voluto che la rivista da settimanale divenisse un quotidiano contenente articoli firmati e recensioni di gran parte della letterature medica pubblicata nel mondo.

Nel periodo in cui fu assistente, che durò circa un anno, Tiberio recensì oltre 180 lavori, molti dei quali tradotti dal francese; tra le recensioni ci fu anche quella relativa alle sue ricerche sulle muffe, lavoro pubblicato nel gennaio del 1895, sempre dalla rivista “*Annali d'Igiene sperimentale*”, con il titolo “*Sugli estratti di alcune muffe*”.

### L'intuizione

Nel cortile della casa, di Arzano, vi era una cisterna (pozzo) dove veniva raccolta l'acqua piovana utilizzata per bere. (Figure 2, 3) A causa delle particolari condizioni di umidità, la cisterna veniva spesso invasa da muffe verdastre, poco gradevoli alla vista, motivo questo per cui si doveva provvedere periodicamente alla pulizia.



**Figura 2.**

Il pozzo all'interno del cortile della casa di famiglia ad Arzano



**Figura 3.**

particolare della cisterna ancora visibile ora chiusa da un tappo di cemento.

Vincenzo **Tiberio**, durante la permanenza ad Arzano, restò colpito da *un fatto alquanto strano*: i parenti, presso i quali viveva, soffrivano di infezioni intestinali che si risolvevano senza particolari interventi farmaco-cologici. L'acqua del pozzo era la sola risorsa idrica a cui avevano accesso sia i parenti che i contadini. Tiberio legò sia l'infezione che la guarigione all'utilizzo dell'acqua del pozzo. Concluse, quindi, che le infezioni manifestavano una insorgenza in concomitanza della pulizia della cisterna (pozzo) dalla muffa. Il riformarsi delle muffe facevano sparire i sintomi e le infezioni regredivano. **Intuisce** che quelle muffe dovevano avere un'influenza benefica sulla flora intestinale preservandola dalle infezioni.

Inizìò, presso il laboratorio di Igiene della Facoltà di Medicina, una ricerca sul potere battericida delle muffe sui bacilli di tifo e colera, e nel suo saggio scrisse: "*Appare chiaro che nella sostanza cellulare delle muffe esaminate sono contenuti dei principi solubili in acqua forniti di azione battericida*",

Il giovane Tiberio, assistente di medicina, capì che ci doveva essere una connessione tra i due fenomeni riscontrati in quel di Arzano. Prelevò alcuni campioni di muffa e notò che alcuni *ifomiceti* (muffe) liberavano sostanze

capaci d'inibire lo sviluppo dei batteri, nonché di attivare la risposta chemiotattica (lo spostamento dei patogeni) nell'organismo infetto.

Vincenzo non si limitò a registrare il dato biologico, ma passò decisamente alla sperimentazione; prima ottenne dei risultati in vitro e, successivamente, dopo aver individuato il terreno di coltura adatto, estrasse un siero concentrato e lo iniettò in alcuni topi da laboratorio, che precedentemente aveva infettati. I topi guarirono. Mancava, a questo punto, solo la sperimentazione sull'uomo e la messa in produzione dell'antibiotico.

Tiberio, entusiasta, comunicò la relazione sulle sue ricerche in facoltà, ma **riscosse scarso interesse**.

Solo nel 1895, dopo la laurea, l'Istituto di Igiene della Regia Università di Napoli pubblicò negli *Annali di Igiene sperimentale* (una delle più importanti riviste scientifiche dell'epoca) la sua ricerca in un saggio dal titolo «**Sugli estratti di alcune muffe**».

Prima della pubblicazione aveva scritto: «*Ho voluto osservare quale azione hanno sugli Schizomiceti i prodotti cellulari, solubili in acqua, di alcuni ifomiceti comunissimi: Penicillium glaucum, Mucor mucedo ed Aspergillus flavescens. [...] Per le loro proprietà le muffe sarebbero di forte ostacolo alla vita e alla propagazione dei batteri patogeni*».

### **I risultati delle sue ricerche**

Le poche pagine (dodici) corredate di schemi e tabelle, scritte in uno stile asciutto, sobrio e conciso ma quanto mai ricche di contenuti, rivelano che si era in presenza di un intelligente e attento investigatore.

In breve si può riassumere con Luciano Sterpallone: "...dopo aver allestite le colture di tre specie di muffe (tra le quali il *Penicillium glaucum*), Tiberio studia - dei rispettivi estratti acquosi (li chiama "succhi di muffa") - il potere battericida su vari batteri (carbonchio, tifo, colera, micrococchi, stafilococchi, streptococchi, protei). La sua conclusione è lapidaria: "*Nella sostanza cellulare delle muffe esaminate sono contenuti dei principi solubili in acqua, forniti di azione battericida [...]. Per di più, tali principi inducono una leucocitosi, segno evidente di una stimolazione dei poteri di difesa*" Ma contiene una dichiarazione per il tempo addirittura rivoluzionaria: "*Le proprietà di queste muffe sono di forte ostacolo per la vita e la propagazione di questi batteri patogeni.*"

**Tiberio mette quindi in rilievo non tanto un'azione battericida, quanto l'inibizione dello sviluppo batterico. È in sostanza il concetto dell'antibiosi, della competizione tra due specie diverse di microrganismi, una sorta di lotta reciproca per la sopravvivenza con prevalenza finale di una specie sull'altra.** Le sue ricerche vanno ben oltre la semplice intuizione teorica del concetto di antibiosi espresso da Lister e Vuillemine: egli va oltre, scoprendo l'esistenza di un'attività antibiotica in una muffa ben defini-

ta, che ha “coltivato su una colla di amido con l’aggiunta di gelatina come sostanza organica azotata”.



**Figura 4.** Frontespizio del saggio di Vincenzo Tiberio pubblicato nel 1895

Di seguito riporto un estratto, nelle linee salienti, del contenuto del saggio scritto da Vincenzo Tiberio per gli Annali d'Igiene Sperimentale e la Tabella II presente nello stesso saggio (Figura 5):

*“...Ho voluto osservare quale azione hanno sugli schizomiceti i prodotti cellulari, solubili in acqua, di alcune ifomiceti comunissimi: il Mucor mucedo ed il Penicillium glaucum non patogeni, e l'Aspergillus flavescens patogeno per l'uomo e gli animali...”*

*Le mie ricerche vertono specialmente sui batteri patogeni in vitro e su queste due specie: il Bacillo del tifo e il Vibrione del colera nell'interno dell'organismo, come infezioni sperimentali...”*

*“...Ho creduto opportuno ricercare come i prodotti ottenuti dalle muffe in esame si comportassero in rapporto alla leucocitosi... e tenendo conto della grande importanza di quella riconosciuta nella immunizzazione...”*

*“...Risulta chiaro, da queste osservazioni, che nella sostanza cellulare delle muffe esaminate sono contenuti i principi solubili in acqua forniti di potere battericida: sotto questo riguardo sono più attivi o in maggior copia quelli dell'Aspergillus flavescens, meno quelli del Mucor mucedo ed il Penicillium glaucum. Per queste proprietà le muffe sarebbero di forte ostacolo alla vita e alla propagazione”.*

*“...Per ricercare per quanto tempo il liquido avesse esercitato questo suo speciale potere iniettai....le cavie sopravvissero tutte eccetto quelle iniettate dopo 10 giorni, che fecero notare un ritardo nella morte, rispetto ai controlli....Come tale questo liquido ha un'azione preventiva e terapeutica....”*

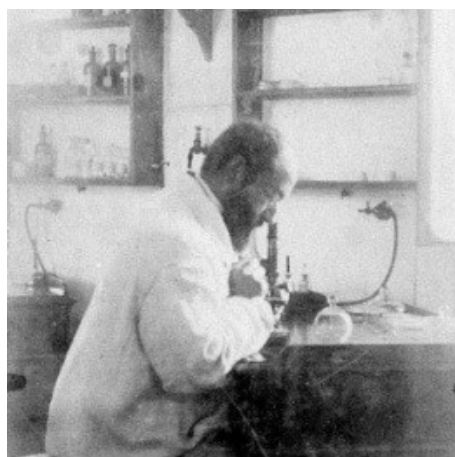
**TABELLA II.**  
**Iniezione nella cavità peritoneale di liquido di Asp. flavescens (1%) seguita dopo 2-6-24 ore, 5-10 giorni da iniezione di cultura in brodo di**

B. del tifo					V. del colera						
Peso della cavità gr.	Liquido di asport. cmo.	Gr. dell'incub.	Cultura di tifo ore.	Gr. dell'incub.	ESITO	Peso della cavità gr.	Liquido di asport. cmo.	Gr. dell'incub.	Cultura di colera ore.	Gr. dell'incub.	ESITO
310	3.1	9	1.2	11	Sopravvivono	400	4.0	9.30	0.8	11.30	Sopravvivono
330	3.3	>	1.3	>		320	3.2	>	0.65	>	
300	3.0	>	1.2	15		350	3.8	>	0.76	15.30	
300	3.0	>	1.2	>		350	3.8	>	0.76	>	
<b>Dopo 24 ore.</b>											
320	3.2	9	1.3	9	Sopravvivono	300	3.6	9.30	0.72	9.30	Sopravvivono
310	3.1	>	1.25	>		280	2.8	>	0.56	9.30	
300	Controlli	>	1.2	13	Morte d. 15-18 ore	400	Controlli	>	0.8	13.30	Morte dopo 8-10 ore
305			1.2	15		0.45			15.30		
<b>Dopo 5 giorni.</b>											
400	4.0	12/7	1.6	17/7	Sopravvivono	350	3.5	12/7	0.7	17/7	Sopravvivono
300	3.0	>	1.2	>		400	4.0	>	0.8	>	
250	2.5	>	1.0	>		330	3.3	>	0.66	>	
420	4.2	>	1.7	>		380	3.8	>	0.76	>	
325	Controlli	>	1.3	>	Morte dopo 15 ore	325	Controlli	>	0.65	>	Morte dopo 8-10 ore
360			1.45	>		0.72			>		
<b>Dopo 10 giorni.</b>											
340	3.4	13/7	1.35	23/7	Morte dopo 36 ore	310	3.1	12/7	0.63	22/7	Morte dopo 24 ore
340	3.4	>	1.35	>	25	350	3.5	>	0.7	>	18
390	Controlli	>	1.5	>	Morte dopo 16 ore circa	305	Controlli	>	0.41	>	Morte dopo 8 ore
360			1.45	>	0.56	>					

**Figura 5.** Tabella II, tratta dalla pubblicazione di Vincenzo Tiberio.

Anche dopo la pubblicazione, nessuno degnò di attenzione questa sensazionale scoperta. Vincenzo Tiberio, amareggiato e deluso, nel 1896 abbandonò definitivamente l'Università e la carriera accademica optando per la carriera militare. Si arruolò, quindi, nel Corpo sanitario militare marittimo con il grado di medico di Seconda classe.

Tuttavia non rinunciò alla sua "passione per le muffe", nel suo piccolo emalmandato laboratorio continuò in silenzio a studiare e continuare gli esperimenti (Figura 6). Esperimenti che lo portarono ad isolare il principio attivo, a testarne l'efficacia antibiotica *in vitro* ed *in vivo* ed a proporne un modello di meccanismo di azione.



**Figura 6.** Vincenzo Tiberio in laboratorio

Lo scienziato molisano, Vincenzo Tiberio, per primo scoprì il potere battericida e batteriostatico di alcune muffe dando vita alla prima sostanza antibiotica. Una grande scoperta che avrebbe cambiato il senso della vita umana.

Partecipò al concorso per medico nel Corpo sanitario marittimo e lo vinse. Si arruolò nella Marina militare pensando che avrebbe avuto la possibilità di portare avanti le sue ricerche con maggiore dinamicità. In questo nuovo ruolo l'ufficiale medico compì importantissimi sull'importanza dell'alimentazione dei marinai e della aerazione nelle navi.

Oltre a questa ragione che spinsero Vincenzo ad effettuare una scelta così radicale furono inoltre:

- la voglia di conoscere il mondo e di allargare la propria cultura e le proprie esperienze;
- la volontà di allontanarsi dall'amata cugina Amalia.

Pur essendone profondamente innamorato soffrì moltissimo la lontananza, pur conoscendo i rischi della consanguineità per la prole. Sperava che la lontananza avrebbe spento quell'affetto, ricambiato, per la giovane cugina. La lontananza accrebbe ancor di più il sentimento che univa i due giovani e il 5 agosto del 1905 si sposarono nella Chiesa di Sant'Agrippino ad Arzano.

Tuttavia, gli obblighi della vita militare, insieme all'impegno umanitario, continuavano a portare Vincenzo in giro per il mondo e mettere le sue conoscenze mediche e la sua esperienza a disposizione delle popolazioni bisognose incontrate durante i suoi viaggi. Il suo amore per Amalia traspare dalla lettura dei suoi diari: «Come sarei felice se potessi rimanere sempre con Amalia, sarei allora un uomo normale».

Tiberio fu sempre in prima linea per portare soccorso alle popolazioni colpite dalle calamità naturali, eruzione del Vesuvio, terremoto di Messina, eventi testimoniati nei suoi diari. Come medico militare svolse il suo incarico a Tobruk (durante la guerra in Libia).

Il suo articolo pubblicato sugli Annali, pur così particoleggiato, non viene letto che da pochi, all'estero praticamente da nessuno dato che nessuno (specie allora!) conosce l'italiano e che questa lingua compare solo eccezionalmente nella letteratura medica internazionale. (Tiberio viene rimproverato aver pubblicato il suo saggio in italiano, pur conoscendo perfettamente il francese, il tedesco e l'inglese. Il capitano medico Tiberio non perde però la fiducia. E decide di parlarne con i superiori...Pia illusione. Nel 1902 viene promosso medico di Prima Classe e, dopo la conquista della Libia (1912), fu inviato nella base navale di Tobruk a dirigere l'Infermeria e il Gabinetto scientifico. I suoi interessi non risentirono della guerra, lo dimostrano gli studi che condusse (rendendoli pubblici) sulla "*Patologia della Costa Cirenaica*", sulla *vaccinazione antitifida*, sul *beriberi* e l'*anchilosto-*

*miasi*. Nel 1914 al ritorno in Italia, gli viene assegnata la direzione del **Gabinetto di Batteriologia e Igiene dell'Ospedale Marittimo di Venezia**. Promosso Maggiore, viene destinato a dirigere il **Gabinetto di Igiene e Batteriologia all'Ospedale di Piedigrotta** (Napoli). Pensava che tornato a casa potesse riprendere le ricerche di una volta e forse sperava di riuscire a purificare il suo "succo di muffa". La sua felicità è destinata a durare pochi giorni, infatti, poco dopo essere rientrato a Napoli all'età di 46 anni, a causa di un infarto miocardico, moriva il 7 gennaio del 1915.

### **Altri sfruttarono le scoperte di Tiberio?**

Solo nel secondo dopoguerra ci si accorse che Tiberio aveva anticipato Fleming di trent'anni. I tentativi di rendere giustizia internazionalmente allo scienziato molisano furono vani. Alcuni studiosi affermano che i collaboratori di Fleming, l'anatomopatologo australiano Howard Walter Florey e il farmacologo biochimico tedesco Ernst Boris Chain, fossero a conoscenza degli studi di Tiberio. Il dottor Chain, dal 1948 al 1964 risiedette a Roma, dove aveva un incarico presso l'istituto Superiore di Sanità.

### **Il dottor Chain ammise pubblicamente di aver letto gli studi di Vincenzo Tiberio.**

La nipote di Tiberio signora Covelli disse che: *"Fleming non aveva letto gli studi di mio nonno perché non era riuscito a trovare il terreno di coltura adatto e non era riuscito a mettere in produzione un farmaco. Ci volle, appunto, l'intervento di Chain e Florey che ebbero il supporto dei Rockefeller per iniziare la produzione della Penicillina.*

*Nel 1945 venne loro giustamente assegnato il Nobel, ma Vincenzo Tiberio non ebbe nulla di tutto ciò".*

### **Un ragionevole dubbio**

Fu quella di Fleming una scoperta o una ... ri-scoperta?

Era o non a conoscenza delle accurate ricerche del Tiberio sulle muffe?

E' credibile che uno Scienziato del Suo valore non avesse consultato la bibliografia sugli argomenti delle ricerche di Sua pertinenza?

Boris Chain, 10 anni dopo, lo fece!

### **Bibliografia**

- Luciano Sterpallone. "I grandi della medicina. Le scoperte che hanno cambiato la qualità di vita", Roma, Donzelli Editore, **2004**, p. 191.

- Tiberio V.. "Sugli estratti di alcune muffe". *Annali d'igiene sperimentale*, **1895**; vol. V: pp. 91-103

- Tamburello M., Villone G.. "Vincenzo Tiberio: la prima antibiotico-terapia sperimentale in vivo". *Medicina nei Secoli*, **2016**, vol. 3

- Tamburello M., Villone G.. “Tutta colpa della morte!” Quaderni delle Conferenze Permanenti delle Facoltà di Medicina e Chirurgia - *Journal of Italian Medical Education JIME* n.73, **2017**, pp. 3336-3339, DOI: 10.4487/medchir2017-73-5. - pubblicato in Aprile 2017  
<http://www.quaderni-conferenze-medicina.it/tutta-colpa-della-morte/>
- Italo Testa. *Le grandi figure della medicina molisana*, Campobasso, Palladino editore, **2011**, pp. 191-201.



# Un salto nel blu: percorso didattico sui pigmenti blu

Riccardo **Carlini**<sup>\*,1,2</sup>, Paola **Martini**<sup>3</sup>, Marylinda **Pacenti**<sup>4</sup>

1 Università degli Studi di Genova – Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

2 Liceo Artistico “Klee-Barabino” di Genova, Via G. Maggio 5, 16126, Genova

3 Museo Diocesano di Genova, Via Tommaso Reggio 20r, 16123 Genova

4 GenovaFa Piazza Rossetti 3a, 16126 Genova

## **Riassunto**

*In questo lavoro viene presentato un percorso didattico nato dalla stretta collaborazione tra il mondo della scienza e quello dell'arte. Il progetto studiato e realizzato per un'ampia gamma di pubblico che va dagli alunni della scuola primaria fino ad arrivare agli adulti, introduce alla scoperta di uno dei colori più preziosi e accattivanti della storia dell'arte: il Blu.*

*La sua analisi viene effettuata mediante un vero e proprio percorso nel quale sono presentate tutte le caratteristiche dei diversi pigmenti blu procedendo secondo tappe disposte in ordine cronologico. Per alcuni pigmenti viene studiata la stabilità chimica e la compatibilità con altri pigmenti, il tutto svolto in una bellissima cornice come quella del Museo Diocesano di Genova. La proposta mostra palesemente la stretta connessione che esiste tra chimica e arte e avvicina indubbiamente i più piccoli al mondo dell'arte, aspetto tanto affascinante quando essenziale per la cultura di ogni adulto.*

## **Abstract**

*This work presents a didactic path born of the close collaboration between the world of science and the world of art. The project, designed and implemented for a wide range of audiences ranging from primary school pupils to adults, introduces the discovery of one of the most precious and captivating colors in the history of art: the Blue.*

*Its analysis is carried out through a real path in which all the characteristics of the different blue pigments are presented, proceeding in stages disposed in chronological order. For some pigments the chemical stability and compatibility with other pigments is studied, all done in a beautiful frame like that of the Diocesan Museum of Genoa. The proposal clearly shows the close connection that exists between chemistry and art and undoubtedly brings the youngest ones closer to the world of art, a very fascinating and essential aspect for the culture of adult people.*

## **Introduzione**

Da sempre scienza e arte sono strettamente legate da nessi indissolubili che fondano le proprie radici principalmente sulla sintesi e lo studio dei materiali. Sarebbe impossibile citare tutte le connessioni che si presentano tra chimica e arte. In pittura, con tutta la sintesi dei pigmenti e dei medium, i leganti, i supporti, i materiali atti alla conservazione dei dipinti. In scultura, con tutta la chimica dei materiali lapidei, la loro stabilità nei differenti ambienti e la loro lavorabilità. In architettura con lo studio dei leganti aerei e idraulici, le strutture metalliche, le vernici etc.

Sebbene apparentemente molto distanti, le due discipline possono essere studiate e divulgate in stretta sinergia, valorizzando le potenzialità dell'una ed esaltando le peculiarità dell'altra. Questo legame ha portato molto spesso artisti e scienziati a lavorare insieme, ottenendo degli ottimi risultati: il rigore scientifico giova all'artista per razionalizzare meglio le caratteristiche della materia mentre la creatività dell'artista è usata dallo scienziato come fucina di idee per ottenere una visione più variegata della realtà.

Da diversi anni, a Genova, è nata una stretta sinergia tra la chimica e l'arte. In particolare, la collaborazione nasce nel 2009 quando Riccardo Carlini, Chimico dell'Università degli Studi di Genova e docente di Chimica dei Materiali presso il Liceo Artistico "Klee-Barabino" di Genova, progetta un laboratorio didattico sulla sintesi di alcuni pigmenti pittorici. Il laboratorio, insieme ad altre colleghe, viene presentato alla direttrice del Museo Diocesano di Genova, Paola Martini, che si attiva per dare seguito alla proposta.

Paola Martini, storico dell'arte, laureata e specializzata presso l'Università di Genova, dal 2002 alla direzione del Museo Diocesano di Genova è, per formazione, particolarmente interessata alla didattica museale; pertanto ha cercato di aprire gli spazi del Museo e le collezioni in esso conservate a nuovi approcci didattici, che riunissero, nell'ambito dell'opera d'arte, la sua natura artistica con gli elementi materici, scientifici, sociali e più ampiamente "culturali" in senso lato. Già dal 2004 il Museo aveva partecipato al Festival della Scienza con una mostra intitolata "L'occhio ad infrarossi" (a cura di M.C. Galassi, U. Valbusa – Università di Genova, P. Martini) dedicata a illustrare i risultati di una campagna di riflettografia svolta nel Museo. La finalità era illustrare come le tecnologie scientifiche, da tempo utilizzate nell'intervento conservativo e nella diagnostica sulle opere d'arte, potessero diventare una fondamentale risorsa di conoscenza, da cui derivare dati da integrare con la ricerca storico artistica più tradizionale.

Il nuovo laboratorio sui pigmenti richiedeva l'utilizzo di uno spazio adeguato alle attività previste dal progetto e il Museo Diocesano rappresentava una delle scelte più idonee da diversi punti di vista. Allestito nel chiostro dei Canonici della vicina Cattedrale di San Lorenzo, l'edificio, dopo un impor-

tante intervento conservativo, è stato adibito ad ospitare il Museo Diocesano genovese; tra le sue funzioni primarie c'è la conservazione e la valorizzazione di opere provenienti dalle chiese e dagli Enti ecclesiastici della diocesi genovese. Questo particolare aspetto era funzionale anche per la varietà di manufatti conservati e, pertanto, la possibilità di accedere a pigmenti e materiali particolarmente finalizzati alla ricerca. Il laboratorio fu allestito al piano terra, in alcune sale museali in attesa di nuovo allestimento e adiacenti al chiostro, con la possibilità di un facile accesso all'acqua, necessaria per le sperimentazioni. Il progetto prese forma sotto il nome di "Un orizzonte di colori" e venne presentato al Festival della Scienza nel 2009, ottenendo un alto riscontro in termini di partecipazione e valutazione. In forza di quel successo la collaborazione è continuata, portando ad altre attività tra le quali l'iniziativa didattica qui illustrata, punto di partenza per il nuovo percorso che oggi è considerato tra le proposte di eccellenza del Museo.

Nel 2014, Riccardo Carlini e la Marylinda Pacenti hanno lavorato con molto entusiasmo per proporre un progetto nuovo e accattivante. Marylinda Pacenti è laureata in storia dell'arte e da molti anni si occupa di didattica museale.

Il progetto è stato concepito come un percorso crono-scientifico per fare conoscere proprietà, caratteristiche e applicazioni dei principali pigmenti blu nell'arco della storia, dall'antichità al mondo d'oggi.

Innanzitutto il progetto si articola su 7 postazioni caratterizzate dalla presenza di un pannello divulgativo dove viene presentato un pigmento e vengono discusse le sue proprietà. I pannelli sono disposti consequenzialmente e si snodano nel porticato del chiostro del Museo Diocesano. Allestito all'interno dell'antico Chiostro dei Canonici della Cattedrale di San Lorenzo, il Museo si articola intorno ad un chiostro duecentesco a due ordini di colonnine binate, alternando i materiali tipici dell'edilizia medievale genovese, ossia il marmo, la pietra di Promontorio e l'ardesia.



**Figura1.** Chiostro dei Canonici della Cattedrale di San Lorenzo

Come Museo Diocesano conserva opere provenienti dalle chiese e dagli enti ecclesiastici della Diocesi e raccoglie opere che vanno dal I sec. A.C. fino ai giorni odierni. Al suo interno ospita una collezione decisamente eterogenea, con dipinti, sculture, arredi e suppellettili, manoscritti, strumenti musicali, tessuti, argenti e apparati effimeri: pertanto oltre a fornire un interessante impatto visivo, fornisce anche un validissimo supporto per percorrere fisicamente l'ideale linea che congiunge i pigmenti presentati e porta lo spettatore dalla preistoria all'età moderna.

Tra tutti i pigmenti blu ne sono stati selezionati 6, quelli più utilizzati e quelli presenti nelle opere d'arte conservati all'interno del museo. Il percorso parte con la postazione dedicata ai pigmenti antichi, usate dalle civiltà preistoriche.



**Figura 2.** Pittura rupestre nelle grotte di Lascaux e Altamira

Se vogliamo determinare la data di inizio della storia del colore dobbiamo andare indietro approssimativamente di circa 400.000 anni. I più recenti studi archeologici suggeriscono i primi pigmenti usati a scopo rituale risalgano all'Età della Pietra: nelle caverne Twin River nello Zambia è stato rinvenuto un deposito di pigmenti di differenti colori [1]. Nel corso della storia il senso del colore si è sviluppato con l'evolversi delle civiltà e l'ampliarsi di scambi e conoscenze sui materiali, leganti, terre e tecniche pittoriche. Le prime testimonianze sull'uso più strettamente artistico del colore sono rintracciabili nelle pitture rupestri di epoca preistorica (fra il 30.000 e il 10.000 a.C.).

Le caverne con pitture rupestri, come quelle di Lascaux in Francia, o Altamira in Spagna, costituiscono una preziosa testimonianza sull'impiego del colore nei periodi antichi e ci permettono di risalire ai pigmenti che venivano maggiormente utilizzati: prevalentemente terre e minerali macinati. I materiali reperibili e facilmente utilizzabili erano pochissimi e fornivano una ridotta gamma cromatica. I due principali pigmenti preistorici, ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - ossido ferrico) e ocre giallo ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  - idrossido ferrico),

erano composti del ferro facilmente reperibile. Gli stessi termini indicano proprio il colore che essi presentano: ocre dal greco *ὄχρος* che significa giallo e ematite dal greco "*αἷμα*" che significa sangue. Un altro pigmento usato nei tempi più antichi era il nero del carbone, disponibile presso ogni focolare [2]: il carbone che si usava era simile alla fuliggine che oggi prende il nome di fullerene.

Alcuni studiosi francesi, hanno identificato sulle superfici delle grotte di Lescaux non meno di quindici tipi di pigmenti, principalmente ocre, composte da ossidi di ferro anidri o idrati: tra questi composti si possono citare l'ematite e la magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tra gli ossidi anidri e la goethite ( $\text{FeOOH}$ ) e la limonite ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) tra gli ossidi idrati. Altre varianti si hanno tra gli ossidi di manganese ( $\text{Mn}_m\text{O}_n$ ) che forniscono la gamma dei colori che vanno dal bruno al nero.

Questi pigmenti venivano applicati sulle superfici a secco oppure macinati e mescolati con leganti quali acqua, sangue, grasso, urina etc.

Emerge da subito che non tutti i colori erano di facile reperibilità: era infatti molto difficile procurarsi i blu, che non esistono in alcuna di queste rocce o minerali. Per il blu bisogna ricorrere alle piante o a minerali specifici alquanto rari. [3,4]

## **Blu egizio**

Il blu egizio, noto anche come blu pompeiano o fritta, è probabilmente il più antico pigmento artificiale prodotto dall'uomo, poiché i più antichi manufatti finora ritrovati risalgono al 2600 a.C., durante l'Antico Regno. Il suo utilizzo fu dettato dalla necessità di disporre di un pigmento blu più stabile dell'azzurrite che fino ad allora era il pigmento blu naturale più usato. Data la particolare sintesi e le ottime qualità del prodotto finale ci fu chi propose diverse storie, plausibili o meno, riguardo le origini di tale pigmento. Tra queste, la più accreditata è quella di Vitruvio che fa risalire la sua scoperta a un fatto del tutto casuale: i commercianti di natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) che andavano a prelevare il minerale, usato per la mummificazione, nell'alto Egitto presso l'oasi di Wadi Natrun erano soliti riparare il fuoco con i blocchi di questo sale. L'effetto del calore portava alla fusione del sale e alla sua reazione con la sabbia silicea contenente inclusioni di rame che davano origine a una fritta (materiale vetroso amorfo) di un colore blu intenso. La stabilità del blu egizio è molto elevata tanto che molti reperti, risalenti a più di 5000 anni fa, mantengono tuttora inalterato il loro colore. Grazie ai bassi costi e alla relativa semplicità nella realizzazione, l'uso di questo pigmento si diffuse poi in tutto il bacino del Mediterraneo e nel Vicino Oriente: testimonianze si ritrovano in Mesopotamia ma anche in Grecia e a Roma, dove costituisce il pigmento blu preferito. Anche in Cina già dal V secolo

a. C. si produceva un pigmento blu avente composizione analoga a quella del blu egiziano ma con il bario che sostituiva il calcio: era detto blu cinese o Han blu. La corrispondenza chimica ha indotto a ipotizzare un trasferimento di tecnologia tra l'Egitto e la Cina attraverso la Strada della Seta, già frequentata dal 1000 a.C.

Del blu egizio, usato per secoli, se ne perdono le tracce nel corso del Medioevo. La ragione è ancora oggi sconosciuta, ma l'ipotesi più attendibile attribuirebbe la causa all'omissione involontaria del calcare nel testo di Vitruvio, utilizzato come fonte principale per la ricetta del blu da tutti gli scrittori successivi, e alla conseguente preparazione di un pigmento sbagliato, il verde egizio. Egli infatti racconta la tecnica di produzione appresa in una fabbrica del vetro a Pozzuoli: il *caeruleum*, era ricavato per cottura di una "miscela di rame, fior di nitro e sabbia in fornace", precedentemente macinati ed inumiditi. Non sapeva però che la sabbia estratta dal fiume Volturno, conteneva il quarto componente indispensabile, il calcare: da qui il colore verde. Solo alla fine dell'Ottocento, con il progresso scientifico si riuscì a scoprire la sua composizione, la sua struttura e la chimica che sta alla base della sua produzione. [5]

Il blu egizio è visibile ancora oggi sul Busto della regina Nefertiti, nella camera funeraria della tomba di Ramsete II e nel cielo della tomba della tomba della regina Nefertari.

Il pigmento si preparava riscaldando a 850°C la mistura in proporzioni più o meno fisse ( $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{CuO} = 4 : 1 : 1$ ). La massa fusa era poi mantenuta a 800°C per decine di ore. Dopo il raffreddamento si otteneva una frittata, un materiale parzialmente vetroso nel cui interno si trova un composto corrispondente alla formula  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (silicato misto di calcio e rame).



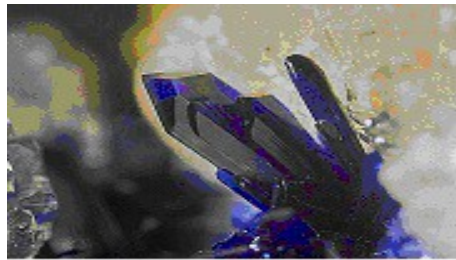
**Figura 3.** Vaso e papiro egiziano decorati con blu egizio

### **Azzurrite**

Il più antico pigmento azzurro di origine minerale utilizzato in pittura è l'azzurrite. Le prime testimonianze della conoscenza del pigmento risalgono

al 2600 anni a.C., quando cominciarono a svilupparsi i sistemi di lavorazione dei metalli. La tecnologia per estrarre l'azzurrite dalle rocce arriva, fra settemila e cinquemila anni fa, con l'industria mineraria e la capacità di lavorare il rame. L'azzurrite è un pigmento naturale a base di rame che si trova nelle porzioni superiori ossidate dei giacimenti di rame. L'azzurrite è associato alla malachite, cioè il verde carbonato di rame.

Particolarmente apprezzato e diffuso sia in Oriente che in Occidente, testimonianze dell'impiego di questo pigmento si rintracciano sia in Cina (templi sotterranei di Tun Huang) che in Giappone, fu utilizzato dagli egizi (giacimenti di minerale si trovavano nel Sinai e nel deserto orientale) fin dalla III Dinastia, anche se limitatamente a causa della sua instabilità e per la grande disponibilità del blu egizio, meno costoso e più duraturo. Il pigmento ebbe grande diffusione a partire dal Medioevo, preferito al più prezioso lapislazzuli. Tuttavia a partire dal Rinascimento, con l'affermarsi della pittura ad olio - le sue proprietà superficiali scompaiono in questo medium - cominciò ad essere sostituito con lo smaltino o con il blu di *verditer* (azzurrite prodotta artificialmente). Dalla seconda metà del XVII secolo il suo uso divenne sempre più sporadico fino a scomparire del tutto con l'invenzione del blu di Prussia (inizio XVIII sec.).



**Figura 4:** Cristalli di azzurrite

Il minerale era conosciuto con differenti nomi: “azzurro di montagna” in riferimento alle caverne di argento dove spesso veniva ritrovato, ad “*azzurro citramarino*” per distinguerlo dall'oltremarino ricavato dal lapislazzuli, oppure “azzurro della Magna” facendo riferimento al luogo d'estrazione del minerale, la Germania dove si trovavano i giacimenti più estesi. Essendo uno dei pigmenti più utilizzati in pittura, numerose sono le informazioni relative al minerale, ai metodi di lavorazione e al suo utilizzo. La preparazione del pigmento a partire dal minerale è relativamente semplice: si riduce in polvere, che viene poi lavata e setacciata; quando la polvere è asciutta è pronta per l'uso. La macinazione del minerale influisce notevolmente sulla tonalità finale del pigmento, che può variare dal blu scuro (polvere grossolana) ad azzurro (polvere fine). A tale proposito Cennino Cennini nel suo “Trattato sulla pittura” si raccomanda che “...

*quando tu hai da campeggiare...*” di macinarlo poco affinché l’intensità del colore non si affievolisca con le dimensioni dei granuli. L’azzurrite, con una tonalità che tende al verde, ha un alto potere coprente è stabile alla luce e all’aria, emette H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> quando è scaldato verso i 300 °C ed oltre, diventa nera con la formazione di ossido di rame. L’azzurrite veniva usata per sofisticare il più prezioso oltremare (lapislazzuli), oppure come strato di base per l’oltremare, in modo da usarne meno. Per riconoscere se un pigmento era azzurrite o oltremare Cennini suggerisce di scaldarlo il pigmento: l’azzurrite diventa nera perché perde anidride carbonica trasformandosi in CuO, mentre il lapislazzuli non subisce variazioni. In presenza di acidi minerali si decompone emettendo CO<sub>2</sub>; ha in genere la tendenza a trasformarsi in una forma più chimicamente stabile, passando da 2CuCO<sub>3</sub>\*Cu(OH)<sub>2</sub> a CuCO<sub>3</sub>\*Cu(OH)<sub>2</sub> cioè il verde malachite. E’ suscettibile alla presenza di Cl<sup>-</sup> nell’acqua e in condizioni di umidità può trasformarsi dal carbonato basico di rame in parata camite o atacamite, due forme di cloruro basico di rame di colore verde. Nell’affresco, per esempio, in un ambiente particolarmente umido gli ioni Cl<sup>-</sup> vengono assorbiti per capillarità dall’intonaco e questo porta alla trasformazione dal colore blu a quello verde. Un esempio di questo effetto si può vedere negli affreschi di Giotto nella cappella Scrovegni a Padova. Purtroppo l’azzurrite negli affreschi, col tempo, ha iniziato a polverizzarsi e cadere. Un effetto manifestato dopo molti anni, per cui abbiamo molte opere dove l’azzurro è quasi completamente caduto rivelando lo stato di preparazione sottostante, il rosso "morellone".

Quanto all’impiego in pittura può essere utilizzata con tutte le tecniche ma con alcune accortezze: Cennini dichiara infatti che è “... buono in muro, in secco - il colore può essere steso sul muro ma non ad affresco, e che su tavola “...soffera tempera di rosse d’uovo, e di colla” – quindi non poteva essere temperato con il tuorlo dell’uovo bensì con acqua “gommata” (gomma arabica) o con alcune gocce d’albume.



**Figura 5.** Cappella degli Scrovegni a Padova - Giotto



### Oltremare naturale o blu di lapislazzuli

“Azzurro oltre marino si è un colore nobile, bello, perfettissimo oltre tutti i colori, del quale non se ne potrebbe né dire né fare quello che ne sia più” (Cennini, Libro dell’arte, pag. 65-68). Queste le entusiaste parole che Cennini usa per descrivere il più intenso e abbagliante tono del blu che esista in natura: Il blu oltremare. L’esotica denominazione deriva, come scrive Filarete nel suo Trattato di architettura (1464), dal fatto che è ricavato da una pietra che “proviene da terre al di là dei mari”, l’odierno Afghanistan, da dove giungeva a Venezia per essere poi commercializzato in tutta Europa.

Dal XIX secolo si iniziarono a sfruttare giacimenti in Siberia e nelle Ande cilene. Il lapislazzuli, altro nome con il quale è indicato il pigmento, deriva dal latino medievale “*lapis lazuli*”, in altre parole pietra di lazulum, a sua volta adattamento dall’arabo *lazuward*, in altre parole “azzurro”. Questo pigmento è, infatti, prodotto dalla macinazione della pietra di lapislazzuli, per molti secoli, il colore più ricercato dagli artisti e il più costoso, tanto che nei contratti per l’esecuzione di opere pittoriche era comprato dal committente, separatamente. Solo nel XIX secolo, quando fu scoperto il modo di produrlo sinteticamente (oltremare artificiale) e il suo prezzo crollò, diventando un pigmento alla portata di tutti.



Figura 6. Blu oltremare naturale

Sebbene il lapislazzuli fosse noto fin dai tempi antichi e fosse usato in gioielleria già dai Sumeri e dagli Egizi, le prime testimonianze del suo utilizzo in pittura risalgono al IV-V sec. d.C. (Bamiyan, Afganistan). L’uso dell’oltremare si diffuse, a partire dal Medioevo, anche in Europa, dove veniva utilizzato sia in miniatura che in pittura, ma a causa del suo costo elevato veniva usato solo per la figura di Cristo e della Vergine. Il minerale costituito da silicio, alluminio, sodio, ossigeno e zolfo ha formula chimica riconducibile a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$  e presenta variazioni composizionali in funzione della sua giacitura. In genere è estremamente stabile a eccezione degli ambienti acidi dove vengono rotti i legami tra sodio e zolfo

con la formazione di acido solfidrico e la conseguente deposizione di solfuri. Il metodo di preparazione dell'oltremare è estremamente lungo e complesso e il procedimento viene ripetuto più volte: la prima volta produce il pigmento di migliore qualità di un blu brillante, con i passaggi successivi si producono pigmenti dalle tonalità più spente e di minor pregio. La natura densa e poco porosa del pigmento richiede come *medium* l'uso della gomma arabica al posto del tuorlo d'uovo.

L'avvento della pittura a olio, il cui indice di rifrazione è simile a quello dell'oltremare, provocò, a partire dal Cinquecento, un progressivo abbandono di questo pigmento fino alla sua scomparsa con la scoperta dell'oltremare artificiale (XIX secolo). All'interno del percorso del Museo Diocesano, è stata individuata la presenza del blu di lapislazzuli in due opere: nel *Polittico di San Bartolomeo* di Barnaba da Modena (1377-1382), commissionato dall'arcivescovo genovese Lanfranco Sacco, già monaco dell'Abbazia di San Bartolomeo del Fossato, per l'altare maggiore della chiesa. La prestigiosa committenza affidata al pittore emiliano (notizie a Genova dal 1361 al 1386) giustifica l'utilizzo di materiali di grande preziosità per la creazione dell'opera, come appunto l'oltremare, visibile nel blu intenso delle armature dei soldati e negli abiti degli astanti a cui si rivolge l'apostolo Bartolomeo nella sua predicazione. Una seconda opera nella quale è stata appurata la presenza del pigmento è il *Trittico di San Lazzaro* di Pietro Francesco Sacchi (Pavia, 1485- Genova 1528) raffigurante la *Madonna con il Bambino tra San Lazzaro Vescovo e San Lazzaro lebbroso* (1523 circa): il pittore pavese utilizzò probabilmente l'oltremare nella realizzazione dello splendido manto mariano.



**Figura 7.** a) Barnaba da Modena, *Polittico di San Bartolomeo*, particolare, Abbazia di San Bartolomeo del Fossato; b) Pietro Francesco Sacchi, *Trittico di San Lazzaro*, particolare della tavola centrale con la Madonna e il Bambino, Istituto Emanuele Brignole, entrambi in deposito presso il Museo Diocesano di Genova.

Ciò è stato supposto nel corso di analisi del trittico attraverso la riflettografia ad infrarosso, dove è stato evidente come il blu della veste mariana fosse completamente trasparente ai raggi e permettesse quindi l'evidenza dello splendido disegno sottostante all'opera. Nel 1814 Tassaert osservò la formazione spontanea di un composto blu, simile al blu oltremare in una fornace per la produzione di calce a Saint-Gobain: ciò spinse a trovare un metodo di produzione artificiale del prezioso pigmento. Jean Baptiste Guimet nel 1826 e Christian Gmelin nel 1828 sono gli artefici della nascita dell'industria dell'oltremare artificiale.

### **Indaco**

Tra i blu non possiamo tralasciare l'indaco che, più che essere un pigmento è un colorante, ovvero una sostanza organica con particelle molto piccole e solubili nell'acqua. Poiché il suo colore si schiarisce alla luce esso può essere utilizzato per tingere le stoffe.

Le prime testimonianze dell'uso dell'indaco risalgono al neolitico. Era anche conosciuto dagli Egizi, che 2400 anni fa tingevano i lini che avvolgevano le mummie, dai romani, come conferma la Plinio, che precisa che l'indaco proviene dall'India. Nei trattati arabi troviamo le prime notizie sulla sua crescita e sull'estrazione dell'indigotina, il composto chimico responsabile del colore blu.

L'indaco, la cui formula è  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  si ricava dai rami e dalle foglie di diverse specie di Indigofera, pianta comune in India, a Giava e in Cina. In Europa, per tingere in blu, si estraeva l'indaco dal guado, l'*Isatis tinctoria*, pianta nativa delle zone più temperate, della Francia, Italia, Germania e Gran Bretagna. Di colore blu intenso, con un buon potere colorante, non è molto stabile alla luce, è stato quasi esclusivamente utilizzato per la tintura delle stoffe.

Il colore si otteneva per macerazione delle foglie dell'indigofera in cisterne d'acqua, mediante l'aggiunta di ammoniaca, urina o calce, successiva ossidazione all'aria, purificazione ed essiccazione in appositi stampi. La sua coltivazione è stata una delle più diffuse durante tutto il Medioevo ed il Rinascimento. Il colorante veniva usato soprattutto dai tintori per la coloritura delle lane e delle sete destinate ai grandi arazzi del Rinascimento. A tal proposito il Museo diocesano ospita uno straordinario ciclo di *Teli della Passione*, nati come apparati effimeri per la Settimana Santa, realizzati con tela di lino, tinta con indaco e dipinta a biacca. Il ciclo, di proprietà del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, è dal 2001 in deposito presso il Museo. La particolarità del complesso è sicuramente l'aspetto monocromatico, dove le scene che ricordano la *Passione di Cristo* sono realizzate con il bianco sul fondo blu scuro dell'indaco. In questo caso, le indagini scientifiche hanno appurato la composizione del filato (lino) così

come la natura del pigmento. L'utilizzo di questo colore era funzionale alle prescrizioni liturgiche in occasione della Quaresima, quando si richiedeva un atteggiamento di penitenza e di meditazione che si esplicava non solo nell'astinenza dal cibo, dai colori, attraverso la copertura con panni monocromi delle raffigurazioni pittoriche collocate sugli altari, e dai suoni, con la prescrizione di non suonare l'organo in particolari giornate. Il ciclo, commissionato nel 1538 e completato durante tutto il secolo successivo, testimonia non solo la diffusione dell'indaco a Genova – in concorrenza con il guado – ma anche la nascita di tessuti di particolare apprezzamento che avrebbero poi dato origine al Blu di Genova.

Seppur limitatamente, l'indaco è stato utilizzato anche come pigmento pittorico; poiché è insolubile in acqua e in molti solventi organici, veniva miscelato con sostanze bianche come gesso, calcare o argilla per schiarirlo. Oltre che nella miniatura, veniva usato anche nella pittura, ma solo su tela poiché il pigmento è incompatibile con la calce dell'affresco. Pittori come Van Dyck, Frans Hals e Rembrandt utilizzarono spesso l'indaco come pigmento di sfondo sul quale veniva poi steso l'oltremare. Nel 1878 il chimico tedesco Von Baeyer sintetizzò l'indaco artificiale causando il declino dell'indaco naturale.

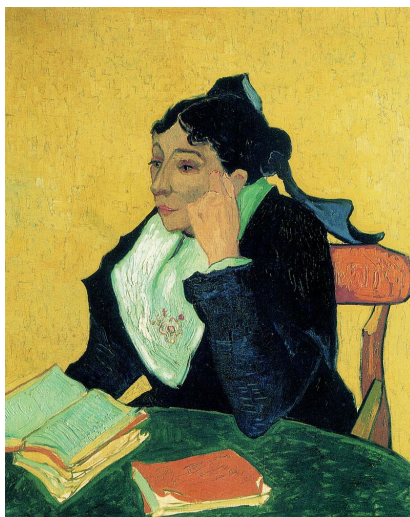


**Figura 8.** Teramo Piaggio e collaboratore, *Preghiera nell'orto e altre scene*, 1538  
Tela di lino tinta con indaco e dipinta a biacca, Collezione Tessile Soprintendenza ABAP Liguria, in deposito presso il Museo Diocesano di Genova.

### **Blu di Prussia**

All'inizio del XVIII secolo, con il progredire della chimica, ci fu una svolta radicale nella storia dei colori: nel 1707 fu prodotto, anche se per caso, il primo pigmento sintetico moderno ovvero il blu di Prussia.

Il pigmento è conosciuto anche blu di Berlino o di Diesbach, dal nome del produttore di colori berlinese che per primo lo ottenne per caso mentre preparava una lacca rossa di cocciniglia usando solfato ferroso, allume, cocciniglia e potassa di scarto usata per depurare olio animale dal sangue. Usandola, senza una purificazione, ottenne una lacca molto pallida, e, durante la concentrazione, mutò, prima in rosso e poi in blu scuro. La potassa che conteneva ferrocianuro di potassio, formato sì dalle proteine e dal ferro dell'emoglobina quando sangue e potassa furono scaldate, reagì con il solfato ferroso per formare il blu di Prussia. La scoperta si diffuse presto in Europa e, poiché il blu di Prussia era molto economico, ci fu una corsa, da parte dei chimici, a trovare il processo di sintesi più conveniente rendendo il blu di Prussia il pigmento azzurro più usato dagli artisti del XVIII e XIX secolo. Il blu di Prussia è poco stabile alla luce ma grazie al suo potere coprente e alla sua fine granulometria è stato utilizzato anche come inchiostro da stampa finché non fu sostituito dai colori all'anilina.

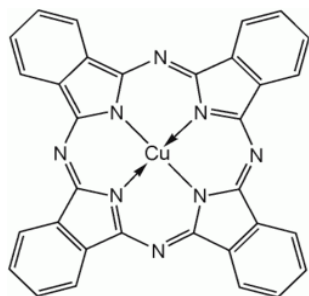


**Figura 9.** L'Arlesiana, Van Gogh

### **Monastral Fast Blue, blu di ftalocianina**

Le ftalocianine sono una classe di coloranti blu e verdi che vennero scoperte casualmente nel 1928 durante la produzione di una sostanza chimica fine detta ftalimmide fu osservata la formazione di una sostanza blu. La ftalocianina presenta un'affinità con la clorofilla, che contiene un atomo

di Magnesio inglobato in una molecola organica ad anello. Nel 1935 si produsse una ftalocianina di rame a cui fu dato il nome di Monastral Fast Blue BS. Le ftalocianine hanno avuto, un larghissimo impiego in innumerevoli campi: nei colori ad olio, nelle vernici industriali, negli inchiostri da stampa, nell'industria degli imballaggi, fibre sintetiche, ecc... Negli ultimi anni vengono utilizzate come materiale sensibile nei CD/DVD e studiate per la realizzazione di celle fotovoltaiche o nella terapia fotodinamica dei tumori.



Molecola di ftalocianina



Blu di ftalocianina

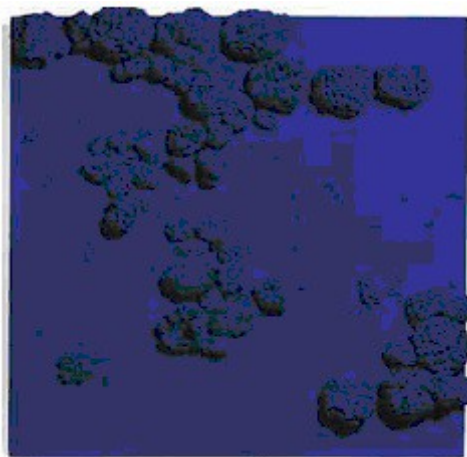
**Figura 10.**

Le ftalocianine sono composti coloranti costituiti da un complesso in cui un atomo di rame è legato a quattro molecole di ftalonitrile. Il pigmento si prepara da cloruro rameico ( $\text{CuCl}_2$ ) e ftalonitrile ottenendo un complesso in cui il rame è legato a quattro molecole di ftalonitrile. Il pigmento ottenuto è un blu con grande potere colorante, brillantezza e straordinaria resistenza alla luce, al calore, agli acidi e alle basi. Per questo motivo sono definite superpigmenti con proprietà notevolissime in termini di intensità di colore, resistenza alla luce e ai reagenti chimici. In breve tempo hanno monopolizzato il mercato dei pigmenti blu e verdi, eliminando dall'uso corrente l'indaco. Attualmente sono molto popolari presso gli artisti e risultano i pigmenti più venduti.

### **International Klein Blu**

Dopo l'avvento della chimica che ha consentito di ampliare enormemente il panorama dei colori a disposizione dell'arte, vogliamo concludere con un pigmento blu, che come nei tempi antichi, è stato creato da un pittore: IKB (International Klein Blu). L'artista Yves Klein, ossessionato dall'idea di risolvere l'inconveniente di molti colori miscelati con soluzioni che con il tempo perdono di intensità, e questo vale soprattutto per l'oltremare, brevetto

nel 1960, quello che egli stesso definì come la “più perfetta espressione del blu”, un oltremare saturo e luminoso privo di alterazioni. Il pigmento è una miscela composta da una resina polivinilica (Rhodopas M) con blu oltremare miscelato in una soluzione di alcol etilico ed acetato di etile al 95%. Klein utilizzò praticamente solo questo colore per tele, performance, body painting e qualsiasi altra forma di espressione artistica.



**Figura 11.** Relief éponge bleu (RE 51) - Klein

### **Bibliografia**

- [1] Prehistoric Body Painting, *Archaeology*, 53, 4, 2000
- [2] H. Valladas, J. Clottes, J.-M. Geneste, M. A. Garcia, M. Arnold, H. Cachier & N. Tisnérat-Laborde, Evolution of prehistoric cave art, *Nature*, 413, 200, 479
- [3] P. Ball, *Colore: una biografia. Tra arte, storia e chimica la bellezza e i misteri del mondo del colore* (ed.it.), Milano 2006
- [4] M. Pastoreau, *Blu. Storia di un colore*, Milano 2002
- [5] N. Reggiani, L'artigianato dei pigmenti colorati nell'Antichità: note sul “blu” e verde egizio” nelle testimonianze dei papiri, “*Mediterraneo Antico*” 15, 2012, pp.393-408
- [6] *I Teli della Passione e l'origine del jeans*, a cura di M. Cataldi Gallo, P. Martini, Genova, 2019





# **"Perché il mare è blu?" una rivisitazione in chiave pedagogica**

Anna Maria Aloisi,<sup>1</sup> Pier Franco Nali<sup>2</sup>

1. già docente IPSIA "A. Meucci" Cagliari

2. Via Tempio, 29 - 09127 Cagliari (Italy)

E-mail: annamaria.aloisi@istruzione.it; ampfn@tiscali.it

## **Sommario**

*Le spiegazioni del colore del mare proposte a scopo didattico o divulgativo si rivelano spesso incomplete o eccessivamente semplificate, e dunque inadeguate alla comprensione della totalità del fenomeno. In questo articolo, dopo una rassegna storica delle indagini sull'argomento negli ultimi due secoli e un accenno allo stato attuale delle conoscenze, il problema viene affrontato in modo più rigoroso adottando un punto di vista comprensivo e pluridisciplinare. Viene proposto un modello fenomenologico in grado di fornire risultati operativi in contesto didattico.*

## **Abstract**

### **"Why is the sea blue": a pedagogical review**

*Popularized explanations of the color of the sea often prove to be incomplete or over simplified, and hence inadequate to become acquainted with the phenomenon in its whole.*

*In this paper, after a historical review of the investigations on the subject in recent centuries and a brief account of the current state of knowledge, the topic is addressed in a more rigorous way adopting a comprehensive and multidisciplinary view point. A phenomenological model providing operational results in educational context is proposed.*

## **Introduzione**

Qualche tempo dopo la pubblicazione sull'ormai dismesso sito online della SISSA, <http://ulisse.sissa.it>, di un nostro saggio divulgativo sul problema dell'azzurro del cielo [1], venne spontaneo a qualche lettore esigente chiederci di approfondire una questione che in quel testo avevamo accennato solo di sfuggita, riassunta nella domanda: "perché il mare è blu?"[2]. La domanda, apparentemente scontata poiché fa parte della nostra quotidianità, è ricca di spunti scientifici, ma può nascondere anche dei tranelli. La si incontra, con una certa frequenza, in testi scolastici, articoli e li-

bri di divulgazione scientifica [3], nonché in siti internet. Benché non manchino fortunatamente trattazioni eccellenti, sia su testi a stampa [4] che on line [5], il grado di comprensione del problema che mediamente si ricava da questo tipo di fonti è piuttosto insoddisfacente. Questo è dovuto soprattutto all'introduzione di semplificazioni eccessive, che ingenerano nel lettore un'impressione fallace di conoscenza o certezza, e a qualche inciampo teorico in cui incorrono persino libri di testo solitamente attendibili [6]. A loro parziale scusante va riconosciuto che la risposta alla apparentemente futile domanda è tutt'altro che banale: entrano in gioco complicati meccanismi chimico-fisici e di feedback (più che nel problema dell'azzurro del cielo), che non si prestano a essere decodificati in un unico concetto o in una formula onnicomprensiva. Le spiegazioni al problema del colore del mare proposte più di frequente chiamano in causa, di volta in volta: (1) l'assorbimento selettivo della luce da parte delle molecole d'acqua (cfr. ad es. rif. 1), che essendo massimo all'estremità rossa dello spettro visibile rende il mare trasparente alla componente blu-violetta della radiazione solare; (2) la diffusione (o scattering) di Rayleigh (cfr. ad es. rif. 3, p. 128, o anche rif. 1), che avviene nei liquidi con un meccanismo simile a quello dell'azzurro del cielo; (3) a volte, l'effetto Raman (cfr. ad es. rif. 6, p. 483), presente nei liquidi con un ruolo secondario nell'interpretazione del fenomeno del colore del mare. Anche la riflessione (di Fresnel) della luce dal cielo, benché da lungo tempo screditata come spiegazione principale del blu del mare, incontra ancora molti sostenitori nei blog online.

Ciascuna di queste spiegazioni – o teorie – è a suo modo corretta, ma parziale: è l'attenuazione del fascio luminoso nell'acqua, costituita dalla combinazione dei due fenomeni dell'assorbimento e della diffusione, che rende conto, con ottima approssimazione, del colore blu del mare. (Non consideriamo l'emissione di radiazione termica dal mare, trascurabile nella regione del visibile). Questo inscindibile binomio "attenuazione (c) = assorbimento (a) + scattering (b)" viene messo in luce di rado o, per meglio dire, raramente viene espressa in modo chiaro la necessità che siano contemporaneamente presenti entrambi gli effetti (a) e (b) affinché il mare appaia di quel colore. Ancor più di rado questi due processi vengono descritti in modo adeguato alla complessità dell'ambiente marino, sottacendo che una descrizione realistica della fenomenologia osservata, sia in termini qualitativi che quantitativi, richiederebbe l'applicazione della teoria dell'interazione della luce nei mezzi assorbenti-diffondenti in presenza di una miriade di costituenti "in acqua" (ioni salini dissolti, fitoplancton, varie specie di materiali inorganici e organici dissolti o in sospensione allo stato particellare, le bolle d'aria, ecc.) e di svariate condizioni esterne (atmosfera, irradiazione solare, fondale, punti di osserva-

zione ecc.) che influenzano il colore (e molte altre proprietà ottiche) dell’acqua di mare.

Nel seguito tenteremo di ricostruire un quadro d’insieme coerente dei processi che entrano in gioco nella corretta (e completa) teoria del colore del mare, cercando di coniugare semplicità e rigore. Seguiremo un approccio pedagogico che potremmo definire "cartesiano", nel senso che individua nell’analisi e nella sintesi le operazioni fondamentali che portano alla conoscenza: dalla scomposizione del problema nelle sue componenti elementari alla ricomposizione dei processi analizzati mettendoli in relazione secondo i rapporti identificati dall’analisi. Questo approccio fornisce anche lo spunto per ricchi approfondimenti pluri e interdisciplinari tra chimica, fisica, scienze naturali. Se ci si accontenta di limitare l’analisi a una dimensione puramente qualitativa è sufficiente un modesto apparato matematico, mentre un’analisi rigorosa non può prescindere dal complesso paradigma teorico di derivazione astrofisica del trasferimento radiativo, applicato al caso speciale della luce nel mare.

Questo metodo consiste nello studio particolareggiato del trasferimento dell’energia raggianti attraverso la superficie aria acqua e attraverso gli strati interni dei corpi d’acqua naturali, e permette di mostrare nel dettaglio i contributi dei singoli costituenti chimico-fisici nelle interazioni con i fotoni. Una trattazione di questo tipo andrebbe ben oltre i nostri scopi [7]. Partiremo invece da una rassegna storica del dibattito plurisecolare che ha condotto infine all’interpretazione moderna del fenomeno. Le travagliate vicende storiche di questa lunga ricerca fanno anche intravedere come il metodo scientifico operi la selezione delle teorie e come non sempre la scienza segua un percorso lineare.

### **Rassegna storica**

Tralasciando le ricerche più antiche [8], il problema del colore del mare (e delle grandi distese d’acqua in genere) era stato studiato nella seconda metà dell’Ottocento da scienziati come J.Tyndall, J. Aitken e il chimico belga Walthère Spring (in particolare quest’ultimo aveva dedicato all’argomento lunghe e minuziose ricerche), che ne avevano ben compreso la complessità. Secondo la teoria a quel tempo accreditata il blu del mare era dovuto all’assorbimento selettivo da parte dell’acqua delle diverse lunghezze d’onda che compongono lo spettro del visibile, in combinazione con la diffusione della luce da particelle in sospensione (cfr. rif. 4, p. 381). Come vedremo tra breve, questa teoria si avvicina molto all’interpretazione moderna ma manca ancora di alcune idee essenziali per completare il mosaico, prima fra tutte: una chiara consapevolezza della struttura molecolare della materia e delle proprietà ottiche delle molecole.

**R. Bunsen (1847)**

Bunsen[9] viene accreditato come il primo studioso a negare che l'acqua fosse incolore[10]. Dalla *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften* (Relazione annuale sui progressi della chimica e parti correlate di altre scienze) del 1847 (rif. 9.b) apprendiamo che:

*"Nelle pozze bianche delle sorgenti calde dell'Islanda, che sono rivestite con incrostazioni di ghiaia bianca, l'acqua è blu verdastra. Secondo Bunsen (rif. 9.a), l'acqua pura è blu, e le deviazioni da questo colore sono sempre dovute alle mescolanze o al riflesso di uno sfondoscuro o colorato. Lo si vede guardando oggetti bianchi lucidi su un fondo bianco attraverso uno strato d'acqua spesso 2 metri, contenuto in un tubo internamente annerito, o illuminato solo dalla luce solare che ha attraversato tale strato".*

Dunque gli altri colori oltre al blu sono dovuti a sostanze estranee o alla riflessione di luce da uno sfondo colorato. Bunsen non si addentrò in dettagli sui meccanismi che provocano i cambiamenti di colore (cfr. rif. 10, p. 459), ma già l'aver intuito che l'acqua ha un colore intrinseco è un risultato notevole. Va notato, tuttavia, che l'esperimento con tubi anneriti, riprodotto nel 2003 da Wernand con tubi di poliuretano lunghi 4 metri riempiti con acquamilli-Q "ultrapura" (Type I, resistività >18.2 MΩ-cm a 25°C), non fornisce un risultato chiaro come descritto da Bunsen: i tubi dovrebbero essere più lunghi per ottenere una colorazione blu evidente (cfr. rif. 8.a, p. 55 e p. 76).

**J. Tyndall (1870, 1871)**

Tyndall [11] compì esperimenti sul colore del mare durante il viaggio di ritorno dalla (fallita) spedizione in Algeria per l'eclissi del 22 dicembre 1870 [12]. Presentò i suoi risultati il 20 gennaio 1871 in un discorso alla Royal Institution (rif. 11.c) che riguardava due argomenti apparentemente non collegati: il colore del mare e il rifornimento idrico di Londra. Tyndal esordì ricordando al pubblico *"il fatto ben noto che un fascio di luce bianca inviato attraverso una camera oscura è visibile perché le piccole particelle fluttuanti di materia solida sono in grado di riflettere la luce dalle loro superficie e disperderla in tutte le direzioni. Se queste particelle venissero rimosse dall'aria, il pennello di luce non sarebbe visibile. Esattamente gli stessi fenomeni - continuò - sono prodotti dalle particelle solide tenute in sospensione in acqua."* (rif. 8.a, p. 48). Dopo questa introduzione raccontò della fallita spedizione oltremaree di come aveva raccolto ed esaminato i campioni, così condividendo infine le sue conclusioni: *"Oggi è risaputo che quando la luce bianca penetra nel mare i raggi rossi vengono attenuati per primi, poi successivamente i raggi arancione, giallo e verde e così via. Se*

non ci fossero particelle nel mare a retro-diffondere i raggi non assorbiti il mare sembrerebbe nero come l'inchiostro." (rif. 8.a, p. 49).

All'epoca lo scienziato irlandese è inconsapevole del fatto, dimostrato successivamente, che anche lo scattering molecolare svolge un ruolo importante e perciò l'acqua – anche eliminando ogni residua particella in sospensione – avrebbe ancora un aspetto blu scuro (indaco).

Tyndall passò poi a descrivere l'esperimento del piatto da pranzo, che aveva compiuto durante il viaggio di ritorno in nave. *"Da un lato della nave l'assistente di Tyndall, il signor Thorogood, calò un piatto di porcellana bianca con un peso di piombo fissato saldamente ad esso. Cinquanta o sessanta iarde di robusto filo di canapa erano attaccate al piatto. Dalla poppa, Tyndall osservò il piatto sommerso e vide a profondità considerevole la tonalità verde del piatto nell'indaco circostante."* (rif. 8.a, p. 49). Immaginò che se il piatto bianco, che appariva come un oggetto verde quando veniva rimorchiato sott'acqua, fosse stato macinato in polvere e disperso, la porzione in sospensione di questa polvere avrebbe restituito un riflesso verde generale. Con questo esperimento intendeva provare la sua teoria sull'attenuazione della luce da parte dell'acqua di mare (per i dettagli di questa argomentazione cfr. rif. 11.d).

L'intervento di Tyndall ebbe grande risalto sulla stampa (non solo britannica) dell'epoca [13]; più che altro - a onor del vero - per la parte finale dedicata al problema del rifornimento idrico di Londra, in quanto "soggetto di interesse per il lettore"[14]. Il suo suggerimento di utilizzare per gli usi domestici l'acqua particolarmente pura ceduta dalle formazioni di gesso inglesi, rimuovendone artificialmente la durezza, originò una corrispondenza sul Times[15] in cui Tyndall sostenne la necessità di sperimentare la fornitura alla metropoli inglese di questa "acqua di gesso" – anche se poteva soddisfare solo una parte della domanda di Londra – poiché sarebbe stata molto più sicura. John Tyndall fu una figura centrale della scienza e della società vittoriana[16]. Personalità complessa e multiforme (fisico, inventore, ingegnere ferroviario, comunicatore di scienza, polemista, intrepido scalatore, profondo amante della poesia, ...), lo scienziato irlandese è ricordato come precursore degli studi sull'effetto serra e il riscaldamento globale, ma i suoi interessi scientifici spaziavano dal clima al magnetismo, dall'acustica alla batteriologia, e in molti altri campi. Per le sue indagini sull'azzurro del cielo (cfr. rif. 11.a) Tyndall è anche considerato l'antesignano dell'approccio alla scienza come pura forma di scoperta, curiosity-driven research, che di lì ha preso anche il nome di blue-skies research. Eppure, quale che fosse il suo punto di partenza, le sue ricerche ebbero anche importantissime ricadute pratiche finendo per fornire supporto alla teoria, a quei tempi controversa, che i microbi dell'aria sono responsabili delle malattie[17].

**J. Aitken (1882)**

Aitken[18] si propose di determinare quale fra le teorie a quel tempo in auge fornisse la corretta spiegazione della colorazione blu dell'acqua. Secondo una prima teoria, quella della "riflessione selettiva", il colore è dovuto alla luce *riflessa* (noi oggi diremmo *diffusa*) da particelle materiali estremamente piccole sospese nell'acqua, così piccole che possono riflettere (diffondere) la luce solo alle piccole lunghezze d'onda, quelle appartenenti all'estremità blu dello spettro visibile. L'altra teoria, dell'"assorbimento selettivo", spiega il colore supponendo che l'acqua assorba selettivamente i raggi luminosi all'estremità rossa dello spettro visibile, cioè che l'acqua sia in effetti un mezzo trasparente al blu.

Per testare la correttezza di queste teorie rivali Aitken impiegò varie tecniche sperimentali, compreso un esperimento quasi identico a quello di Bunsen. Poté concludere che l'acqua assorbe selettivamente la radiazione all'estremità rossa dello spettro ma questa teoria dell'assorbimento selettivo non è sufficiente per render conto di tutti i differenti fenomeni osservati nell'acqua. Ma ciò che qui vogliamo soprattutto rimarcare è una considerazione "di metodo" che Aitken espone nel suo lavoro del 1882:

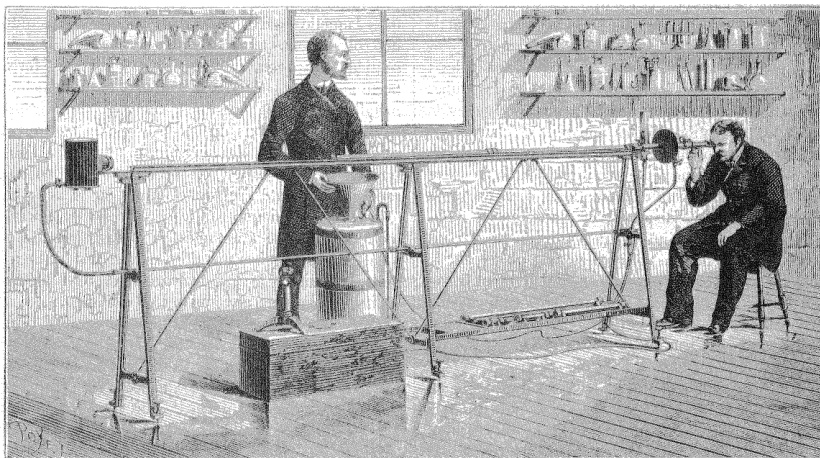
*"La causa del colore dell'acqua è stata un argomento frequente di speculazione. Ogni sostanza che è stata scoperta nell'acqua è stata di volta in volta indicata come causa del colore. Quando non è stato possibile trovare uno scopo utile per la sua presenza, le è stata attribuita una funzione ornamentale, per rendere l'acqua bella alla vista. Tutte queste speculazioni presumono che il colore sia dovuto a qualche impurità presente nell'acqua. Questo, però, significa ovviamente eludere l'intera questione. Per prima cosa è necessario sapere se l'acqua ha un colore in sé, e qual è quel colore, prima di poter dire qualcosa sull'effetto delle impurità."* (ri. 18.a, p. 480).

**W. V. Spring (1883)**

Spring [19], chimico e ingegnere minerario belga, ispirato dalle ricerche di Tyndall sul colore blu del cielo, riuscì, dopo un lungo e minuzioso lavoro, a osservare il "vero" colore dell'acqua naturale e di acque chimicamente pure. Utilizzando tecniche ingegnose e dimostrando estrema abilità di sperimentatore, fu tra i primi a preparare acqua otticamente "vuota", libera cioè da ogni traccia di particelle sospese, facendole depositare con l'aiuto di zinco precipitato colloidale e idrossido di alluminio formati dall'azione dell'ammoniaca sui sali solubili di zinco e alluminio[20].

Nei primi esperimenti con acqua distillata aveva ottenuto un blu puro come il blu del cielo, ma aveva notato che nel giro di pochi giorni l'acqua diventava verde-blu. Questo dimostrava che l'acqua distillata nelle condizioni di laboratorio non era perfettamente pura ma conteneva sostanze

(che potevano essere minerali, organiche o anche organismi viventi) che cambiano nel tempo. Aggiungendo piccolissime quantità di bicloruro di mercurio (per non influenzare il colore intrinseco dell’acqua) osservò che la colorazione veniva preservata e l’acqua verde-blu tornava blu senza mostrare segni di cambiamento per settimane. Avendo aggiunto un prodotto chimico estremamente letale per i microorganismi (la parte organica) presenti nell’acqua distillata, Spring si convinse che il colore blu non era causato da particelle minuscole (la presenza di materiale inorganico poteva essere esclusa perché scompare dopo una corretta distillazione). Perciò - ragionava il chimico belga - doveva esserci nell’acqua qualcos’altro che causava il colore blu (Spring, 1883, pp. 71–72).



**Figura 1.** Uno spettroscopio d’assorbimento simile allo strumento utilizzato da Spring per investigare sul “vero” colore dell’acqua[22]. Spring usò la luce solare invece della lampada elettrica visibile nella figura per illuminare la colonna d’acqua.

Per rendere l’idea della difficoltà degli esperimenti condotti da Spring per osservare il colore intrinseco dell’acqua pura basti dire che l’acqua doveva essere contenuta in tubi di vetro di 15 mm di diametro e lunghi fino a 26 m, la cui sperimentazione richiedeva strumenti ottici di estrema precisione e una grande abilità manuale. La difficoltà risiedeva nel fabbricare un tubo di questa lunghezza coassiale con il raggio di luce che doveva attraversarlo. Furono necessarie quasi sei settimane di lavoro per ottenere l’allineamento dell’apparato. Dopo un duro lavoro, Spring riuscì a completare questi esperimenti di precisione e riferì che (anche quando le distanze attraversate erano di soli 4 o 5 metri) il colore naturale dell’acqua è “*un blu ceruleo simile a quello del cielo allo zenit visto da una posizione elevata.*” (Spring, 1883, p. 72). Il chimico belga determinò che l’acqua pura è blu mentre l’acqua ordi-

maria è verde o marrone in virtù delle particelle di acido umico che vi sono sospese. Estendendo le ricerche sul colore ai liquidi organici, trovò che gli idrocarburi hanno una colorazione gialla, e gli alcoli – cosa piuttosto interessante – verde, il colore intermedio tra l'acqua e le paraffine (cfr. rif.20, p. 605). Non riuscì tuttavia a rendere i liquidi organici otticamente vuoti, ossia privi del fenomeno di Tyndall, scopo che fu invece raggiunto in esperimenti contemporanei condotti in Italia[23].

Spring è più noto – come già Tyndall – come precursore degli studi sull'effetto serra[24], ma la sua opera si caratterizzò per l'interesse verso problemi riguardanti l'intero arco dei fenomeni naturali che non avevano ancora ricevuto un'adeguata spiegazione, unita a originalità di approccio, ingegnosità sperimentale, abilità manuale, e a una chiarezza e forza espositiva non comuni. Anche la versatilità dei suoi interessi è particolarmente degna di nota[25].

### La situazione a fine Ottocento

In sintesi possiamo dire che, grazie all'opera di questi pionieri (e di Soret, Sainte-Claire Deville, e altri, su cui sarebbe troppo lungo soffermarci), nella seconda metà dell'Ottocento si era cominciato a intravedere gradualmente il corretto ruolo dei vari fattori che influenzano il colore del mare[26].

Particolarmente significativo è, a questo riguardo, il contributo dell'astrofisico italiano Annibale Riccò[27], il quale compì esperienze con i tubi, utilizzando lo spettroscopio per queste indagini, e ripeté gli esperimenti con il disco di Tyndall, giungendo a conclusioni molto vicine a quelle della teoria sull'attenuazione dello studioso irlandese. Particolare curioso, nel suo primo resoconto Riccò riporta un simpatico aneddoto su un marinaio siculo che accompagnava gli scienziati nelle loro esperienze. L'uomo, interrogato sulla differenza di colore dell'acqua del porto e in alto mare, rispose nel suo caratteristico dialetto: "*l'acqua è viridi ccà, pirchì è trubula: in menzu a lu mari spurchizzi nun ci nni stannu e prichistu l'acqua ddà è blù*" (rif. 27.a, p. 114). Nella terza memoria (rif. 27.c), Riccò menzionai ruoli complementari delle cosiddette *teoria chimica* (o dell'*assorbimento*) e *teoria fisica* (ossia della *diffusione*) – con le quali si era confrontato Aitken e ancora dibattute nei primi anni del Novecento – per spiegare la colorazione dell'acqua: la prima sarebbe valida nel regime delle grandi lunghezze d'onda e spiegherebbe l'intercettamento e l'eliminazione di questi raggi nella luce trasmessa dall'acqua come una caratteristica costituzionale e propria dell'acqua pura; la seconda varrebbe alle piccole lunghezze d'onda e spiegherebbe l'azione delle minutissime sostanze estranee sospese.

### L. Rayleigh (1910)

Lord Rayleigh (J. W. Strutt) irruppe nel dibattito nel 1910, sull'onda



dell'interesse per il problema del colore del mare nato in seguito a un viaggio attorno all'Africa che aveva intrapreso nel 1908. Presentò le sue conclusioni in un discorso tenuto alla Royal Institution il 25 febbraio 1910 [28], in cui affermò (correttamente) che non si può vedere il giusto colore dell'acqua se la luce del sole non attraversa uno spessore sufficiente prima di raggiungere l'osservatore. La profondità dell'oceano, naturalmente, è abbastanza grande da consentire che il colore si manifesti. Ma – continua Rayleigh – se l'acqua dell'oceano è molto pulita non c'è niente in essa che possa rispedire la luce verso un osservatore e perciò, in queste condizioni, non si può vedere il suo colore intrinseco e il blu scuro del mare profondo è semplicemente “il riflesso del blu del cielo”.

Quest'ultima – errata – conclusione può forse sorprendere per uno scienziato della levatura di Rayleigh, ma va notato che questi era ancora legato alla concezione ottocentesca secondo cui non è la massa d'acqua in sé a diffondere la luce ma è necessaria della materia sospesa “nell'acqua” per ridirigere la luce verso l'osservatore (a meno che non sia il fondale stesso a fungere allo scopo). Si ricordi, infatti, che la teoria molecolare della materia non era ancora consolidata all'epoca e vi erano motivi per dubitare che queste ipotetiche molecole si comportassero come le sfere dielettriche della teoria che aveva funzionato così bene per spiegare il blu del cielo. Rayleigh, inoltre, riteneva non del tutto attendibili le osservazioni degli sperimentatori ottocenteschi, avendo egli stesso tentato con scarso successo di riprodurre autonomamente alcuni loro risultati. Leggiamo infatti in un passo del suo discorso: *“Alla luce di queste prove riesco a malapena a evitare la conclusione che il bluastro dell'acqua in lunghezze di 4 metri sia stato esagerato, in particolare da Spring, sebbene non abbia motivo di dubitare che un blu completamente sviluppato si possa ottenere con spessori molto maggiori.”* (rif. 28, p. 49). La sua ipotesi al riguardo era che gli sperimentatori non avessero posto sufficiente attenzione ad usare in partenza una sorgente che producesse effettivamente luce bianca.

### **C. V. Raman (1922)**

Raman[29] partì dalle osservazioni compiute in seguito a una traversata oceanica – che, perinciso, gli diedero l'ispirazione per tutta la sua ricerca successiva[30] – e dall'accordo tra i risultati sperimentali e la teoria delle fluttuazioni di Einstein-Smoluchowski (e, conseguentemente, dall'inevitabilità delle conseguenze fisiche di questa teoria di scattering molecolare) per formulare una critica alla posizione di Rayleigh, riprendendo gli stessi argomenti che questi aveva portato a sostegno delle sue tesi e sovvertendone le conclusioni. La critica principale toccava il nucleo dell'argomentazione di Rayleigh, ossia l'asserita invisibilità del colore dell'acqua pura. Se infatti si postula un oceano di acqua pulita (totalmente priva di materia in sospensio-

ne), e molto profondo, si deve necessariamente accettare la conseguenza (derivante dalla teoria di Einstein-Smoluchowski) che esso diffonderebbe luce di un colore che supera di molto il blu del cielo in saturazione ed è di luminosità paragonabile (cfr. rif.29, p. 71).

Raman "smonta" uno per uno vari altri ragionamenti legati alla teoria di Rayleigh, e riserva infine alcune considerazioni all'esperimento di Tyndall del piatto sommerso, che è interessante riportare. Non si deve presumere che il colore apparente del piatto corrisponda a quello trasmesso da una colonna d'acqua pari al doppio della profondità (doppio perché la luce deve prima discendere e poi risalire la colonna d'acqua). L'effetto osservato è in realtà la risultante di due differenti fattori: (a) la luce diffusa verso l'alto dalle molecole d'acqua della colonna interposta tra il piatto e la superficie (luce che non ha raggiunto il piatto perché ha urtato una molecola interposta lungo il cammino); (b) la luce diffusa dal piatto che raggiunge l'osservatore dopo aver subito l'attenuazione passando attraverso la colonna d'acqua. L'effetto (b) è a sua volta composto: (c) dall'effetto della luce che raggiunge il piatto e viene da questo diffusa seguendo il regolare percorso della colonna; (d) dall'effetto dell'illuminazione laterale del piatto da parte della luce diffusa tutt'intorno dalle molecole del liquido. Il sommarsi di questi effetti fa sì che il piatto appaia molto più blu di quanto lo sia realmente la luce trasmessa (cioè se non operasse il fenomeno dello scattering ma solo la trasmissione della luce in avanti). Ne segue che le osservazioni della luce trasmessa con questo metodo si rivelano incapaci di produrre risultati sperimentalmente utili in quanto non consentono di separare gli effetti della trasmissione da quelli dello scattering (cfr. rif. 29, p. 79).

Possiamo così riepilogare alcune delle principali conclusioni del lavoro di Raman:

- (a) viene proposta una nuova teoria del colore del mare, cioè che esso è dovuto allo scattering molecolare della luce in acqua;
- (b) lo scattering molecolare in acqua è una conseguenza necessaria della teoria delle fluttuazioni di Einstein-Smoluchowski ed è circa 160 volte più intenso che nell'aria purificata;
- (c) uno strato sufficientemente profondo di acqua pura appare per effetto dello scattering molecolare di un blu più saturo del blu del cielo e di intensità paragonabile;
- (d) il colore è determinato in primo luogo dalla "diffrazione" (così nella terminologia del lavoro originale di Raman), l'assorbimento gli conferisce solo un tinta più saturo;
- (e) viene mostrato che le precedenti teorie sul blu del mare dovuto alla riflessione del cielo o alla materia sospesa nell'acqua sono errate;
- (f) viene evidenziato che il colore osservato di un piatto bianco immerso a una certa profondità sotto acqua trasparente non corrisponde real-

mente al carattere della luce trasmessa (futilità dell’esperimento di Tyndall).

Vale infine la pena sottolineare che nello scattering molecolare considerato nella teoria di Raman operano meccanismi di tipo elastico (cioè senza cambiamento di lunghezza d’onda), che vanno distinti dai processi di diffusione anelastica (con cambiamento di lunghezza d’onda, come l’omonimo effetto che sarà scoperto più tardi da Raman) che pure avvengono nei liquidi e nel mare stesso (cfr. rif. 6, p. 483), come vedremo meglio più avanti.

### **K. R. Ramanathan (1922, 1923, 1925)**

Il punto di vista di Raman fu confermato dal suo collaboratore Ramanathan[31] mediante esperimenti sullo scattering della luce in liquidi e vapori, tesi a verificare che esiste un legame fondamentale tra tutti questi fenomeni e che, in tutti questi casi, la formula di Einstein-Smoluchowski è in accordo con i risultati sperimentali (cfr. rif. 31.b, p. 160).

In una successiva investigazione, sempre utilizzando la formula di Einstein-Smoluchowski (in una variante corretta per uno scattering addizionale prevalentemente non polarizzato, dovuto all’anisotropia delle molecole, onde tener conto del fatto sperimentale che la luce diffusa trasversalmente non è perfettamente polarizzata) mostrò che un oceano ideale di acqua pura, per gli effetti combinati di scattering molecolare e assorbimento, sarebbe di colore blu-indaco. La presenza di piccole quantità di materia sospesa non influirebbe apprezzabilmente sul colore. Con l’aumento di queste quantità il colore cambierebbe via via a bluastro, verde, bianco-verdastro e bianco (cfr. rif. 31.b, p. 552).

### **W. V. Shoulejkin (1923, 1924)**

Shoulejkin[32] sembra sia stato il primo, nel 1923, a combinare le idee in circolazione e a sviluppare una spiegazione completa del colore del mare[33], deducendo una formula che tiene conto di tutti i fattori che intervengono nella produzione del colore: la diffusione della luce da parte di molecole d’acqua e particelle più grandi (bolle d’aria, sostanze sospese, ...) e l’assorbimento da parte di molecole e sostanze dissolte[34], nonché il riflesso della luce dal cielo. Egli è inoltre considerato l’iniziatore dello studio teorico del trasferimento radiativo nel mare, campo nel quale dimostrò il fatto notevole che la distribuzione della radianza tende a uno stato stazionario con l’aumentare della profondità del mare[35]. Shoulejkin notò che il colore del mare (e dei laghi) non può essere spiegato soltanto con:

- (1) il colore intrinseco dell’acqua dovuto all’assorbimento selettivo; oppure
- (2) lo scattering (di Rayleigh) da particelle microscopiche sospese o bolle di gas. Sembra necessaria una combinazione di queste due cause, insieme con:

- (3) la "riflessione" (nella terminologia di S., equivalente alla riflessione diffusa o scattering di Mie) selettiva da parte di particelle più grandi (polvere fine, plancton, ecc.); e inoltre con
- (4) la riflessione della luce dal cielo (quando si considera anche l'effetto delle onde).

Sulla base di una formula relativamente semplice lo studioso sovietico riesce a dimostrare matematicamente che, in assenza di diffusione da parte di particelle sospese, si otterrebbe una superficie perfettamente nera; se viceversa ad essere inibito fosse l'assorbimento selettivo, la superficie del mare sarebbe perfettamente bianca (cfr. rif. 32.a, p. 88).

È da notare che Shoulejkin non considera, diversamente da Raman, lo scattering molecolare "vero" dell'acqua, ma concentra l'analisi su particelle sospese nell'acqua, che vengono distinte in due tipi (o ordini). Le particelle del primo tipo sono così piccole che diffondono la luce secondo la legge di Rayleigh. Ma se insieme a queste particelle vi sono in acqua anche particelle più grandi (del secondo tipo), che causano una "riflessione" selettiva (terminologia di S., approssimativamente corrispondente alla riflessione diffusa o diffusione di Mie) e un assorbimento selettivo della luce, la formula della distribuzione spettrale della luce diventa più complicata (cfr. rif. 32.b, p. 745). Lo scattering molecolare considerato da Raman e Ramanathan è, secondo Shoulejkin, solo una componente molto piccola e trascurabile dello scattering della luce nel suo complesso, che è causato principalmente da agenti più energici. Nel Mar Nero, il più trasparente tra i mari studiati dal nostro, il rapporto tra la diffusione totale e la diffusione molecolare (calcolata) è circa 14:1 (cfr. rif. 32.b, p. 750).

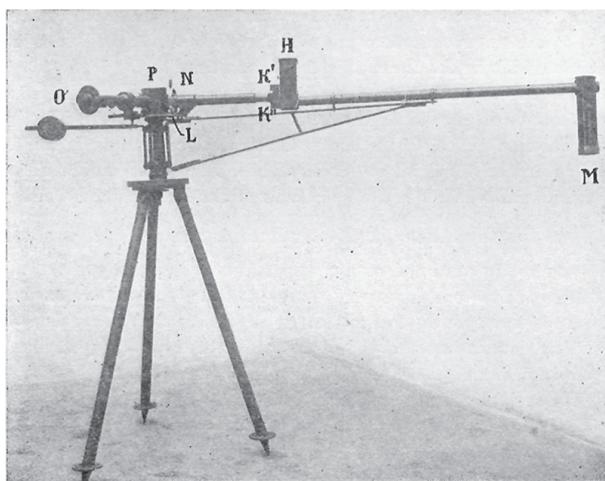
Un altro punto di disaccordo con Ramanathan riguarda la questione dell'influenza delle particelle di materia sospesa nell'acqua sul colore del mare, che il secondo riteneva trascurabile. Shoulejkin sostenne invece di aver mostrato, sperimentalmente, l'esistenza dell'effetto anche con particelle molto più grossolane di quelle presenti nell'acqua di mare (cfr. rif. 32.b,p. 750, e rif. 32.a, p. 97).

Ne seguirà un dibattito, con successivo intervento dello stesso Ramanathan (cfr. rif. 31.c), il quale mostrerà come, contrariamente alla opinione di Shoulejkin, la luminosità dovuta al solo scattering molecolare sia apprezzabile, pari a circa un sesto di quella del cielo blu.

Guardando retrospettivamente, si può accettare l'osservazione di Shoulejkin sulla prevalenza dello scattering causato dalla materia in sospensione nelle acque da lui esaminate, non foss'altro che per il fatto che nella maggior parte delle acque marine oltre alle molecole d'acqua è presente materiale in sospensione. Le eccezioni sono acque estremamente

oligotrofiche che si trovano molto lontano dalle coste e sono paragonabili ad acque della massima purezza, in cui effettivamente solo le molecole sono responsabili del colore dell’acqua[37].

Meno condivisibile il suo suggerimento che il colore di queste acque pure è spiegato dal colore del cielo riflesso dalla superficie del mare (cfr. rif. 32.b, p. 751). La riflessione gioca infatti un ruolo, non trascurabile, ma relativamente debole rispetto alla luce diffusa verso l’alto dalla massa d’acqua[38]. In ogni caso, è facile vedere che il colore del mare non si può spiegare interamente con la riflessione della luce dal cielo. Lo dimostrano le osservazioni sulla polarizzazione della luce proveniente dal mare. Se questa fosse interamente prodotta da riflessione speculare dalla superficie marina dovrebbe essere in parte polarizzata parallelamente alla superficie stessa con un massimo quando l’angolo d’incidenza è pari all’angolo di Brewster ( $53^\circ$  per l’acqua). Usando un polarizzatore e ruotandolo opportunamente, in modo che non lasci passare la polarizzazione orizzontale, si possono eliminare i riflessi, ma nondimeno si continua a osservare radiazione non polarizzata proveniente dal mare.



**Figura 2.** Spettrofotometro marino di Shoulejkin. Forse, il primo dispositivo di telerilevamento per la misurazione del colore dell’acqua di mare. L’obiettivo M si protende fuori bordo per misurare la radianza di risalita. L’obiettivo H misura la luce del sole e del cielo entrante nello strumento. La luce viene trasmessa verso la fessura K" di un doppio collimatore mediante prismi e lenti. I due spettri sovrapposti venivano osservati attraverso l’oculare O. (Fonte: Wernand, 2011).

Comunque sia, la teoria di Shoulejkin, pur con alcuni limiti e nella sua relativa semplicità, si rivela utile e conduce a conclusioni operative. Ne faremo tesoro più avanti nell’illustrazione di un modello a scopo didattico.

**J. Lenoble (1956)**

Non possiamo chiudere questa nostra carrellata senza un breve accenno, tra tanti uomini, all'importante lavoro di una donna, M.lle Jacqueline Lenoble[39], a metà degli anni cinquanta del Novecento. Applicando il metodo di Chandrasekhar del trasferimento radiativo[40] al calcolo del colore del mare, M.lle Lenoble dimostra teoricamente che un ipotetico mare d'acqua distillata con una diffusione non selettiva (indipendente dalla lunghezza d'onda), considerato infinito e illuminato da un cielo uniformemente bianco, sarebbe blu. L'applicazione del modello a diversi casi reali mostra che nelle acque limpide la lunghezza d'onda dominante si colloca vicino ai 480 nm. Il colore del mare si può spiegare sia con l'assorbimento selettivo del rosso, sia con la diffusione selettiva del blu. La prima spiegazione[41] sembrerebbe a priori più soddisfacente, poiché, nel mare, la diffusione molecolare, inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda, è debole rispetto alla diffusione poco selettiva delle particelle più grandi, mentre il minimo di assorbimento nel blu è nettamente marcato (cfr. rif. 39, p. 663). Infine, l'assorbimento selettivo dell'acqua permette di spiegare il blu del mare senza far intervenire la diffusione selettiva (cfr. rif. 39, p. 664).

**Cenno alle ricerche moderne**

In tempi più recenti si è assistito a un crescente sviluppo delle tecniche sperimentali di misura del colore dell'oceano e dei modelli teorici e computazionali per calcolare in dettaglio i contributi relativi dei diversi fattori che lo influenzano. Le misure del colore sono state fatte in numerose aree distinte dell'oceano globale insieme con la quantità di clorofilla presente (che ha un caratteristico profilo spettrale), non solo alla superficie ma in profondità. Particolare rilievo hanno assunto anche le tecniche di telerilevamento del colore da satellite. Nello specifico, tali tecniche consentono di stimare la biomassa dalla variazione del colore in funzione della concentrazione della clorofilla.

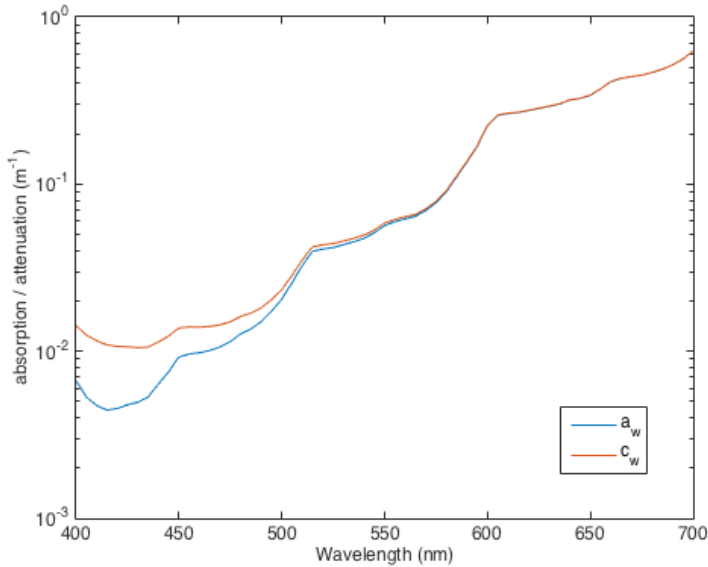
Gli strumenti teorici comprendono oggi raffinati modelli di simulazione numerica (HydroLight, Monte Carlo, ecc.) i quali, includendo tutti i fattori chimico-fisici conosciuti e tutti i dati rilevati, permettono di seguire i fotoni attraverso le loro interazioni nell'atmosfera e nell'oceano: vengono considerati nei calcoli tutti gli ordini di scattering che danno un contributo apprezzabile al risultato. Questi metodi sono utilizzati per calcolare il trasferimento radiativo nel sistema oceano-atmosfera, la polarizzazione della radiazione, l'effetto delle onde sulla superficie marina, e molto altro.

**Discussione del fenomeno**

Applicando il metodo analitico-sintetico, il problema del colore del mare

può essere scomposto analizzando i molti fattori che lo influenzano[43]. Per non appesantire troppo l’esposizione, qui consideriamo separatamente, ed esclusivamente su un piano qualitativo, i seguenti effetti principali:

- (1) il colore intrinseco dell’acqua dovuto all’assorbimento selettivo;
- (2) lo scattering molecolare elastico o anelastico;
- (3) lo scattering da particelle microscopiche sospese o bolle di gas;



**Figura 3.** Esempio di grafico semilogaritmico ottenuto con il programma HydroLight usando il data file H2OabDefaults.txt: Default "pure water" absorption (a) and scattering (b) coefficients. La curva blu rappresenta l’assorbimento selettivo  $a_w$ , la rossa l’attenuazione (assorbimento + scattering)  $c_w = a_w + b_w$  in funzione della lunghezza d’onda della luce nell’acqua otticamente pura. I dati sono basati su: Smith and Baker, 1981. (Fonte: oceanopticsbook.info)

Seguendo una terminologia mutuata dalla ricerca oceanografica più recente, distinguiamo preliminarmente le acque, cosiddette, di *Caso 1* (mare aperto) dalle acque di *Caso 2* (acque costiere)[44]. Le acque di Caso 1, che rappresentano la parte di gran lunga preponderante dell’oceano globale, sono caratterizzate dall’influenza dei seguenti componenti (sempre in associazione tra loro) sulle proprietà ottiche dell’acqua del mare:

- (1) fitoplancton in concentrazione variabile;
- (2) scarti (organici) associati (al fitoplancton), originati da pascolo dello zooplancton e decadimento naturale;
- (3) sostanza organica dissolta, liberata da alghe e loro scarti (sostanza gialla, detta anche *chromophoric dissolved organic material – CDOM*).

Le acque di Caso 2 possono contenere (o meno) i componenti 1, 2 e 3. Esse si differenziano dalle acque di Caso 1 per almeno una delle seguenti caratteristiche:

(4) la loro elevata torbidità (carico sedimentario) dovuta a sedimenti rimossi dal fondale lungo la linea di costa e nelle aree poco profonde e/o a particelle terrigene trasportate da fiumi e ghiacciai (queste si dicono acque di Caso 2 dominate da sedimenti);

(5) elevato contenuto di sostanza organica dissolta drenata dal terreno (sostanza gialla terrigena), che le caratterizza come acque di Caso 2 dominate da sostanza gialla;

(6) l'influenza cumulata dei fattori precedenti, cui può aggiungersi l'influsso antropico (sorgenti urbane e attività industriali che possono produrre sostanze particolante e sostanze dissolte).

Altri fattori, quali polveri meteoriche e zooplancton, hanno un'influenza trascurabile sulle proprietà ottiche e li possiamo tralasciare.

Semplificando un po', si può dire che le acque di Caso 2 dominate da sedimenti mostrano uno scattering relativamente alto, a differenza di quelle dominate da sostanza gialla, con scattering relativamente più basso (cfr. rif. 44, pp. 29–30). Nelle acque più pure di Caso 1, con poco particolato, le proprietà ottiche dipendono principalmente dall'assorbimento e dallo scattering delle molecole d'acqua. Acque di questo tipo sono chiamate "hydrosol". Ci concentreremo pertanto, nel seguito, principalmente su questa casistica, che è largamente prevalente e ammette una trattazione relativamente semplice. Partiamo allora dal primo termine del nostro binomio " $c = a + b$ ": l'assorbimento selettivo della luce da parte della massa d'acqua (a).

### **L'assorbimento selettivo della luce nel mare**

L'assorbimento selettivo della luce nell'acqua pura ha un minimo intorno a 420 nm nella regione blu dello spettro visivo (cfr. rif. 33, fig. 1, p. 44). Questo minimo deriva in via principale dalla bassa densità degli stati corrispondenti ai modi vibrazionali ad alta frequenza dei legami O–H delle molecole d'acqua, richiesti per l'assorbimento nel blu, dal momento che i modi vibrazionali fondamentali avvengono nell'infrarosso a circa  $3\mu\text{m}$ [45]. Si tratta di una caratteristica peculiare dell'acqua pura. I modi rotazionali e le interazioni elettroniche dirette, dominanti in quasi tutte le altre sostanze, hanno un effetto secondario sul colore dell'acqua. Vi sono poi un certo numero di altri effetti – come vibrazioni di legami idrogeno intermolecolari – che intervengono nelle fasi condensate dell'acqua a causa dell'interazione di strutture supermolecolari con la luce[46]. Naturalmente, l'acqua pura fa la parte del leone rispetto alle altre sostanze nell'assorbimento della luce nel mare, per l'assoluta superiorità numerica delle sue molecole nell'oceano



globale (che si calcola ne costituiscono il 97% del totale); tuttavia, nel mare è presente praticamente ogni elemento naturale[47], sia pure quasi sempre in concentrazione molto bassa, ciascuno capace di fornire un proprio contributo all’assorbimento della luce.

L’assorbimento della radiazione da parte di atomi, ioni salini, gas e altre sostanze inorganiche dissolte avviene attraverso meccanismi di eccitazione elettronica, ma l’effetto risulta molto piccolo nella regione visibile dello spettro ottico (può invece essere talvolta apprezzabile nell’infrarosso e nell’ultravioletto).

**Tabella 1.** Concentrazioni dei principali costituenti ionici delle acque marine superficiali

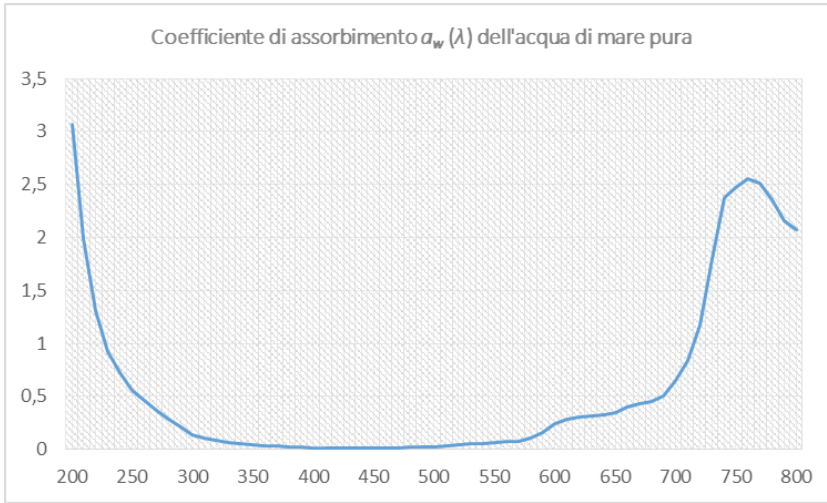
Componente	g/kg di acqua (sal. 35%, temp. 20 °C)
Ione cloruro (Cl <sup>-</sup> )	19,353
Ione sodio (Na <sup>+</sup> )	10,782
Ione solfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	2,712
Ione magnesio (Mg <sup>2+</sup> )	1,284
Ione . . .	0, . . .

I composti organici complessi (dissolti o contenuti nel plancton o nei rifiuti organici) costituiscono, dopo le molecole d’acqua, il principale agente responsabile dell’assorbimento della luce nell’acqua di mare. A causa della complessità delle molecole costituenti queste sostanze organiche, la soluzione delle equazioni quanto-meccaniche che descrivono queste molecole diventa, nonostante i progressi nella comprensione teorica e nelle tecniche computazionali, estremamente ardua e dispendiosa in termini di risorse di calcolo. Per semplificare, si è soliti assumere che le caratteristiche degli spettri di assorbimento si possano interpretare senza necessità di considerare la molecola complessa nella sua interezza, ma siano dovute a frammenti più o meno grandi di essa, noti come cromofori. In altre parole, il cromoforo è il componente della molecola che conferisce il colore alla sostanza assorbendo alcune lunghezze d’onda della luce bianca che l’attraversa, facendone emergere luce di un colore complementare (tralasciamo il caso più complicato di più gruppi cromofori presenti in una stessa molecola). Il processo sottostante all’assorbimento è quello dell’eccitazione degli elettroni di valenza delle molecole. Sono molto comuni nel mare sostanze contenenti il cromoforo "blu-violetto" che, assorbendo appunto questi colori, conferisce alla "sostanza gialla" il caratteristico colore (cfr. rif. 46, p. 83). I pigmenti (soprattutto clorofilla) contenu-

ti nelle cellule di fitoplancton marino sono il principale gruppo di sostanze organiche che assorbono luce nell'oceano (cfr. rif. 46, p. 295). Il meccanismo di assorbimento nel caso di molecole contenenti molti atomi come i pigmenti è assai più complesso che per l'acqua. Senza entrare troppo nei dettagli, possiamo dire che la presenza di modi vibrazionali (che cadono nell'infrarosso) permette un maggior numero di possibili transizioni elettroniche nelle lunghezze d'onda in vicinanza di transizioni elettroniche (nella regione visibile e ultravioletta) tra subshells. Queste transizioni addizionali, che includono sia eccitazioni elettroniche che vibrazionali, aggiungono righe spettrali ulteriori allo spettro di assorbimento, arricchendone la struttura. Se poi si considerano anche gli stati quantizzati associati ai modi rotazionali delle molecole (che richiedono un'energia molto piccola, nel range delle microonde), i livelli energetici permessi diventano molto densamente spazati, tanto da apparire continui alla risoluzione della maggior parte degli strumenti. Considerazioni di questo genere possono spiegare in modo qualitativo come si originano spettri di assorbimento continui come quelli della clorofilla.

In linea di principio, il coefficiente di assorbimento dei costituenti oceanici si può esprimere come somma dei contributi dovuti all'acqua e alle varie categorie di costituenti prima elencati: (1) fitoplancton, (2) materiale particolato, (3) sostanza organica dissolta (*CDOM*).

Come già rimarcato, l'assorbimento da parte dell'acqua è debole nel blu e intenso nel rosso e varia leggermente con la temperatura e la salinità. L'assorbimento del fitoplancton dipende dagli spettri di assorbimento dei vari cromofori presenti, ma in generale mostra un picco nel rosso e nel blu a causa della presenza ubiquitaria della clorofilla. Il materiale particolato e le sostanze organiche mostrano un comportamento fra loro abbastanza simile, in parte dovuto a similarità di composizione, e in entrambi l'assorbimento decresce in modo approssimativamente esponenziale passando dal blu al rosso. Tirando le somme: per acque oligotrofiche, con concentrazione molto bassa di materia sospesa e dissolta (Caso 1), il coefficiente d'assorbimento è dominato largamente dall'acqua, la lunghezza d'onda di minimo assorbimento è nel blu e l'acqua marina appare di questo colore (cfr. fig. 4); per acque eutrofiche, con alta concentrazione di materia sospesa e dissolta (Caso 2), il coefficiente di assorbimento è dominato da questo materiale e il minimo di assorbimento si sposta verso il verde, conferendo questa colorazione a quelle acque.



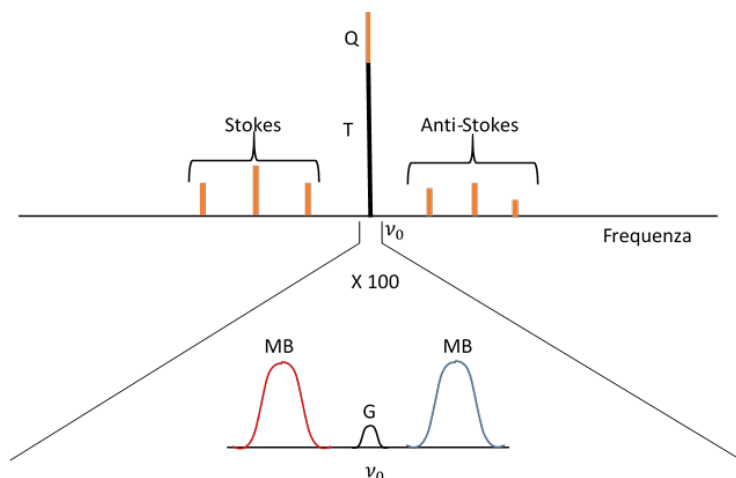
**Figura 4.** Curva del coefficiente di assorbimento  $a_w(\lambda)$  dell'acqua di mare pura (hydrosol), tracciata utilizzando i dati di Smith and Baker, 1981. L'assorbimento è minimo in corrispondenza di  $\lambda=430$  nm.

### Lo scattering molecolare nei liquidi

L'assorbimento selettivo, singolarmente considerato, potrebbe forse rendere conto del colore che si osserva quando si è immersi nell'acqua o quando una grande massa d'acqua, come quella che costituisce un ghiacciaio, è interposta tra la sorgente luminosa e l'osservatore, ma non può spiegare perché una massa d'acqua appare di un determinato colore quando la si guarda dall'esterno. È il secondo termine (b) del nostro binomio, la diffusione della radiazione elettromagnetica attraverso il meccanismo di Rayleigh, che permette a una partecella di luce - quella trasmessa nell'acqua, in cui predomina la componente blu a causa dell'assorbimento selettivo a grandi lunghezze d'onda - di riemergere dalla superficie facendo sì che vediamo il mare di quel colore. È proprio l'analisi di questo processo che ingenera i maggiori fraintendimenti e meno soddisfa i più esigenti. Per questa ragione, nella nostra discussione dedicheremo alla descrizione dello scattering molecolare uno spazio maggiore di quello che abbiamo riservato all'assorbimento, che è più facile trovare adeguatamente trattato anche altrove.

I meccanismi fisici fondamentali dello scattering della luce in acqua sono schematizzati nelle figure 5 e 6. In realtà, il termine "meccanismo di Rayleigh" indica tutta una serie di fenomeni [48,49]. Lo scattering (lett. "sparpagliamento") molecolare comprende infatti (v. figura 5):

(a) L'effetto dell'anisotropia molecolare, che dà origine a due componenti nella luce diffusa: una parte incoerente e depolarizzata (dovuta all'anisotropia) e una parte coerente (dovuta alla parte isotropa della polarizzabilità molecolare). Entrambe le componenti hanno la stessa frequenza della radiazione incidente. La parte coerente costituisce la componente principale della radiazione diffusa.

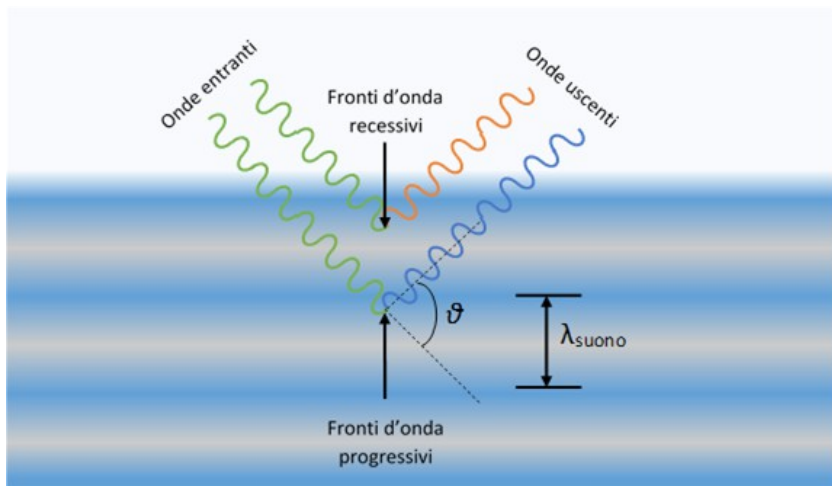


**Figura 5.** La parte coerente T (riga in nero) ha la stessa frequenza  $\nu_0$  della radiazione incidente. Gli effetti di rotazione molecolare suddividono la parte incoerente, anisotropa e depolarizzata (in arancione) in una componente non spostata Q e nelle due componenti Stokes e Anti-Stokes (disuguali a causa di effetti quantomeccanici), che danno origine alle ramificazioni della banda rotazionale Raman. Gli effetti dell'agitazione termica compaiono aumentando la risoluzione della frequenza, per es., di un fattore 100. Il profilo della riga centrale (T+Q) di Cabannes dipende dalla densità: a bassa densità le molecole diffondono la radiazione indipendentemente le une dalle altre, producendo un profilo gaussiano (non rappresentato in figura); ad alta densità la riga centrale di Gross (G, dovuta a scattering da fluttuazioni di densità stazionarie di origine termica) biseca il doppietto di Mandel'shtam-Brillouin (MB, dovuto a scattering da fluttuazioni di densità in movimento, quelle raffigurate come onde sonore nella figura 6). Le intensità e le larghezze delle tre componenti della riga di Cabannes non sono in scala: le intensità relative dipendono dal rapporto dei calori specifici, le larghezze dalla viscosità e dalla conduttività termica. Poiché l'intensità delle righe generate da questi processi di scattering dipende approssimativamente da  $\lambda^{-4}$  il massimo si ha per frequenze della luce incidente nell'estremità blu-violetto dello spettro visibile (Adattato da: Young, 1982).

(b) L'effetto della rotazione molecolare, in virtù del quale la componente anisotropa si suddivide in due ramificazioni laterali spostate l'una verso il rosso e l'altra verso il blu (dette, rispettivamente, righe Stokes e anti-Stokes della banda rotazionale Raman), mantenendo però una parte centrale non spostata in lunghezza d'onda (detta riga di Cabannes).

c) L'effetto delle fluttuazioni termiche e meccaniche, che si manifesta nella struttura fine della riga centrale, che si può osservare aumentando fortemente la risoluzione della frequenza.

Per comprendere questi effetti bisogna considerare che i meccanismi della diffusione della luce nei liquidi sono più complessi di quelli che si manifestano nei gas diluiti. La principale differenza risiede nella natura delle fluttuazioni che originano la diffusione. Queste, nei gas sono di un unico tipo, ovvero le fluttuazioni di densità che intervengono, ad esempio, nella spiegazione del blu del cielo. Nell'acqua, e in altri mezzi condensati, c'è un tipo addizionale di diffusione, dovuto alle cosiddette fluttuazioni di anisotropia, che consistono in aggregazioni temporanee a varie scale di grandezza di gruppi di molecole orientate preferenzialmente in una certa direzione. Infatti, benché l'acqua sia un mezzo isotropo su scala macroscopica, le sue molecole sono otticamente anisotrope e interagendo tra loro possono orientarsi dando origine a questi aggregati (nei gas diluiti le fluttuazioni di anisotropia non possono formarsi perché le molecole sono troppo distanziate per interagire nel modo richiesto). I due tipi di fluttuazione influenzano diversamente la diffusione, per il fatto che la diffusione dovuta alle fluttuazioni di densità polarizza la luce in direzione trasversale rispetto alla direzione di scattering (come nella luce dal cielo) mentre la luce diffusa dalle fluttuazioni di anisotropia è pressoché non polarizzata (le fluttuazioni di anisotropia, infatti, fanno fluttuare localmente la polarizzazione elettrica del mezzo e questo provoca la depolarizzazione della luce diffusa). I due differenti tipi di diffusione spiegano quindi perché, a differenza della luce dal cielo, prevalentemente polarizzata, la luce che proviene dal mare è una miscelanza di luce polarizzata e non polarizzata. Infine, l'effetto delle fluttuazioni causate dai disturbi meccanici si manifesta in un peculiare fenomeno di modulazione della luce nell'interazione con le onde sonore (v. figura 6).



**Figura 6.** I disturbi meccanici creano fluttuazioni di densità che si propagano con la velocità del suono nell’acqua. Possiamo immaginare che la luce incidente di frequenza  $\nu_0$  venga spostata per effetto Doppler verso il blu o il rosso, rispettivamente, a causa della diffusione da fronti d’onda approssimativamente in avanzamento o in arretramento. Lo spostamento di frequenza, che determina la comparsa del doppietto MB mostrato nella precedente figura 5, può essere facilmente calcolato con la legge di Bragg ottenendo  $\Delta\nu_{MB}/\nu_0 = (v/c)2n \sin\theta/2$  ( $v$  velocità del suono nell’acqua,  $n$  indice di rifrazione dell’acqua). L’indice di rifrazione dipende da  $\nu_0$ , dalla salinità e dalla temperatura. (Adattato da: Dickey et al., 2011).

La prima indagine teorica della modulazione della luce diffusa, realizzata dal fisico russo Mandel’shtam, risale al 1918, sebbene la corrispondente pubblicazione sia apparsa solo nel 1926[50]. Nel frattempo, il francese Brillouin[51] aveva riscoperto indipendentemente e pubblicato parte dei risultati di Mandel’shtam[52].

Riassumendo, lo scattering molecolare nei liquidi consiste: dello scattering di Rayleigh (i) e dello scattering vibrazionale Raman (ii). A sua volta, lo scattering di Rayleigh produce: le righe rotazionali Raman e la riga centrale di Cabannes. Quest’ultima, infine, è composta: dal doppietto di Mandel’shtam-Brillouin (MB) e dalla riga centrale, detta riga di Gross[53](o di Landau-Placzek[54]).

Tutti questi effetti coesistono allo stesso tempo e forniscono agli oceanografi importanti informazioni per monitorare (anche da remoto) parametri quali la velocità del suono, la temperatura e la salinità nell’oceano in funzione della profondità. Come lo scattering di Rayleigh nell’atmosfera, entrambi i processi (i) e (ii) dipendono approssimativamente da  $\lambda^{-4}$ , e questo

contribuisce al colore blu del mare, come accade per il cielo blu<sup>1</sup>. La dipendenza approssimata da  $\lambda^{-4}$  si può giustificare in modo intuitivo con semplici considerazioni di tipo dimensionale (cfr. rif. [56]). Il ragionamento si può riassumere in questo modo. L'intensità della radiazione diffusa è proporzionale all'intensità della radiazione incidente attraverso un fattore di proporzionalità (adimensionale) che dipende dal volume  $V$  della particella diffondente, dalla distanza  $r$  dal centro diffusore al punto di osservazione, dalla lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione diffusa, dagli indici di rifrazione all'interno e all'esterno del diffusore. Essendo per definizione adimensionali gli indici di rifrazione escono dal ragionamento.  $V$  ha le dimensioni del cubo di una lunghezza,  $r$  e  $\lambda$  della prima potenza di una lunghezza. Poiché l'ampiezza della radiazione diffusa è proporzionale al numero dei centri diffusori, a sua volta proporzionale al loro volume aggregato, l'intensità, cioè il quadrato dell'ampiezza, deve avere le dimensioni del quadrato di un volume ovvero della sesta potenza di una lunghezza ( $[L]^6$ ). Inoltre, poiché per un dipolo (una molecola con le cariche positive e negative non coincidenti che costituiscono un tipico centro diffusore), a grande distanza, vale la legge dell'inverso del quadrato per l'energia irradiata per unità di area, l'intensità diffusa dipende da  $r^{-2}$ , ovvero l'inverso della seconda potenza di una lunghezza ( $[L]^{-2}$ ). Esprimendo la relazione tra gli esponenti come  $6 + (-2) + \alpha = 0$ , dove  $\alpha$  è l'esponente di  $\lambda$ , otteniamo  $\alpha = -4$  quindi  $I_{\text{scatt}} \propto \lambda^{-4}$ .

Un altro fatto facilmente giustificabile – ma spesso sottaciuto – è che in assenza di inomogeneità il mare apparirebbe nero se osservato da qualunque direzione eccetto quella di propagazione della luce trasmessa direttamente (senza diffusione). In altre parole, la diffusione non si verifica in un mezzo perfettamente omogeneo, ossia privo di impurità o di fluttuazioni della densità molecolare. Una giustificazione elementare di ciò per un gas diluito trova ad es. in rif. [1] applicata al cielo, e più in generale per i mezzi omogenei (liquidi e gas) in rif. [52], pp. 5–6.

Vogliamo aggiungere un'ultima annotazione sulle caratteristiche dei fenomeni di diffusione della luce in mare analoghi a quelli in atmosfera che

---

1. La dipendenza da  $\lambda^{-4}$  è solo approssimata perché la teoria di Rayleigh non vale rigorosamente per i liquidi. Sono state proposte alcune espressioni più precise per il coefficiente di scattering  $b_w(\lambda)$  in acqua di mare pura ( $b_w$  in  $\text{m}^{-1}$ ,  $\lambda$  in nm), la più utilizzata delle quali è la seguente[55]:

$$b_w(\lambda) = 0.00288 \left(\frac{\lambda}{500}\right)^{-4.32}$$

dipendono dalle dimensioni dei centridiffusori:

- (a) al primo ordine, cioè per dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda della luce incidente (molecole d'acqua e sali disciolti), prevale la diffusione di Rayleigh, caratterizzata da distribuzione angolare simmetrica avanti-indietro (cioè angolo medio di diffusione nullo) e piccola intensità diffusa con un angolo piccolo rispetto alla direzione incidente;
- (b) al secondo ordine, per dimensioni superiori alla lunghezza d'onda incidente (materiale particolato organico e inorganico) diventa importante la riflessione diffusa o diffusione di Mie, asimmetrica, con picco pronunciato in avanti e caratterizzata da piccoli angoli di deflessione;
- (c) il caso delle bolle d'aria, che possono raggiungere dimensioni macroscopiche, viene trattato con la teoria di Mie o, per particelle di dimensioni ancora maggiori, con l'approssimazione dell'ottica geometrica.

Nel seguito useremo preferenzialmente il termine *scattering* per riferirci alla diffusione al primo ordine (molecolare) e il termine *diffusione* per le altre particelle.

### Conclusioni: un "mare modello" di test

Tutta l'analisi finora esposta può essere codificata in un modello fenomenologico piuttosto semplice, che consente di mettere in relazione le osservazioni fondamentali con la teoria. Lo strumento rappresentato nella figura 2 mostra all'osservatore, attraverso l'oculare *O*, due spettri sovrapposti: lo spettro della luce che penetra nel mare direttamente dall'alto (dal cielo e dal sole), e quello della luce che risale dalle profondità marine. L'apparato è schermato dal riflesso della luce dal cielo in modo da eliminarne l'influenza.

Il modello considera la riflessione diffusa uniforme dalla superficie marina, considerata come una superficie ideale perfettamente diffondente (superficie lambertiana), che obbedisce alla cosiddetta legge del pi greco o legge di Lambert. Per superficie di questo tipo la luminanza *L* (intensità per unità di superficie emettente) emessa o riflessa è uguale per ogni direzione. L'emittenza *E* (flusso luminoso per unità di superficie irradiata) è legata alla luminanza dalla legge del pi greco:  $L=E/\pi$ .

Il rapporto tra l'intensità *L* della radiazione emessa perpendicolarmente alla superficie del mare e l'intensità incidente *I*<sub>0</sub> si può esprimere con la formula seguente, che non dimostriamo (per una dimostrazione cfr. rif. [32.a]) ma di cui esponiamo una discussione in termini qualitativi:

$$\frac{L}{I_0} = \frac{1}{\pi} \frac{(1-\beta) \cdot 1/2b_w(\lambda) + \beta b_p(\lambda)}{(1-\beta) \cdot 1/2b_w(\lambda) + 2a_w(\lambda) + \beta [2-b_p(\lambda)]} \quad (1)$$



Nell'equazione (1) compare al numeratore e al denominatore il coefficiente di scattering (molecolare)  $b_w$  per l'acqua di mare pura che segue approssimativamente la legge di Rayleigh.[32]

Poiché, se denotiamo con  $\theta$  l'angolo di scattering, l'energia del raggio diffuso è proporzionale a  $(1 + \cos^2\theta)$ , quindi la stessa per  $\theta$  e  $-\theta$ , tutti i centri diffusori contenuti in uno strato d'acqua alla stessa profondità diffonderanno un'eguale quantità di energia sia al di sopra che al di sotto di questo strato: da ciò deriva la frazione  $\frac{1}{2}$  che moltiplica il termine di Rayleigh e che rappresenta il contributo di backscattering. Il coefficiente di assorbimento  $a_w(\lambda)$  dipende dalla lunghezza d'onda (assorbimento selettivo), come pure  $b_p(\lambda)$ , che rappresenta il coefficiente di diffusione (selettiva) per le particelle del secondo ordine. Questo tipo di particelle avrà, corrispondentemente, un coefficiente di assorbimento pari a  $1-b_p(\lambda)$ , assumendo che tutta la luce intercettata da una particella sia dispersa o assorbita. Infine,  $\beta$  rappresenta la probabilità che un raggio incontri una particella del secondo ordine in un percorso unitario (e  $1-\beta$  che non la incontri, e in questo caso il contributo all'energia diffusa sarà dovuto al primo ordine che sarà quindi proporzionale a questa probabilità). Si vede quindi che al numeratore compare l'energia risalente dalla superficie del mare (e raccolta dallo strumento), dovuta a (back) scattering dal primo ordine (molecole, dimensioni  $\approx \lambda$ ) e a diffusione o riflessione dal secondo ordine (particelle, bolle, dimensioni  $\lambda$ ), con pesi, rispettivamente  $1-\beta$  e  $\beta$ . Al denominatore abbiamo invece l'energia che attraversa lo strumento dall'alto, comprendente tutta l'energia che dopo aver interagito risalirà dalla superficie verso lo strumento (la parte che ricompare al numeratore) più quella assorbita nell'interazione dalla massa d'acqua e dalle particelle disperse.

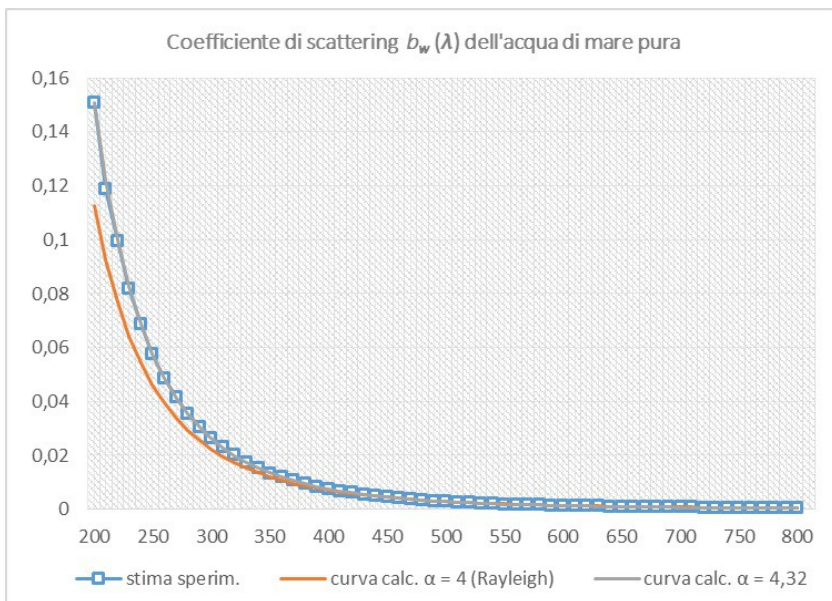
Osserviamo che in acque molto pure, ossia in assenza di particelle sospese ( $\beta=0$ ), la (1) si riduce a:

$$\frac{L}{I_0} = \frac{1}{\pi} \frac{1/4 b_w(\lambda)}{1/4 b_w(\lambda) + a_w(\lambda)} \quad (2)$$

Da questa equazione si vede che sia la diffusione che l'assorbimento sono necessari per spiegare il colore del mare. Infatti, in assenza di diffusione ( $b_w(\lambda) = 0$ ) si otterrebbe una superficie marina perfettamente nera ( $L=0$ ), mentre senza assorbimento ( $a_w(\lambda) = 0$ ) la superficie sarebbe perfettamente bianca perché  $L = I_0/\pi = \text{costante}$ , indipendente da  $\lambda$ .

Shoulejkin (cfr. rif. 32.a) testò questo modello assumendo la validità della legge di Rayleigh  $b_w = b_0(\lambda/\lambda_0)^{-\alpha}$  nella sua forma originaria (valida per i

gas) con  $\alpha = 4$ . Fissando una lunghezza d'onda di riferimento (ad es.  $\lambda_0 = 500 \text{ nm}$ ) e il valore del parametro  $b_0$  misurato sperimentalmente (ad es.  $b_0(500 \text{ nm}) = 0.00288 \text{ m}^{-1}$ ) e poi cambiando questi valori, il modello permette di tracciare vari tipi di curve (di attenuazione e spettrali), che risultano in discreto accordo qualitativo con le migliori misure disponibili all'epoca al ricercatore sovietico nel range (480 nm - 660 nm); misure, queste, che erano state ottenute dal Conte Aufsess a inizio secolo[57]. Se invece si utilizza la legge di Rayleigh nella versione moderna per l'acqua pura di mare, con la pendenza della curva di scattering modificata ( $\alpha = 4,32$ ), si trova che l'accordo con i dati sperimentali è pressoché completo (v. figura.7).



**Figura 7.** Le curve del coefficiente di scattering  $b_w(\lambda)$  dell'acqua di mare pura sono calcolate utilizzando la legge di Rayleigh  $b_w = b_0(\lambda/\lambda_0)^{-\alpha}$  con  $\alpha = 4$  (curva in rosso) e con  $\alpha = 4,32$  (curva in grigio);  $\lambda_0 = 500 \text{ nm}$ ,  $b_0(0) = 0.00288 \text{ m}^{-1}$ . La seconda curva è pressoché indistinguibile dalla migliore stima sperimentale riportata in Smith and Baker, 1981.

Il coefficiente di attenuazione diffusa (assorbimento + backscattering), definito come  $K_w = a_w + 1/2b_w$ , è tuttavia così piccolo che risultava (e risulta tuttora) estremamente difficoltoso fare gli esperimenti in laboratorio con acqua naturale (o anche con acqua marina artificiale appositamente preparata). Shoulejkin superò questo problema usando un liquido più interessante

colorato dell'acqua e aumentando la concentrazione delle particelle sospese. Dopo lunghi e tediosi tentativi trovò che una sostanza colorante accettabile per gli scopi del test, in virtù del suo spettro di assorbimento e la rassomiglianza con l'acqua, era il bleu rodolina (Rhodulin blue) e la sospensione più adatta la soluzione colloidale di colofonia (o rosina) in alcol, quando ne venivano aggiunte piccole gocce all'acqua colorata dalla rodolina. Ancora una volta, la concordanza tra le curve calcolate e i risultati sperimentali si dimostrò abbastanza buona per la soluzione di rodolina, e in accordo qualitativo per la stessa soluzione con le particelle di rosina in sospensione<sup>2</sup>.

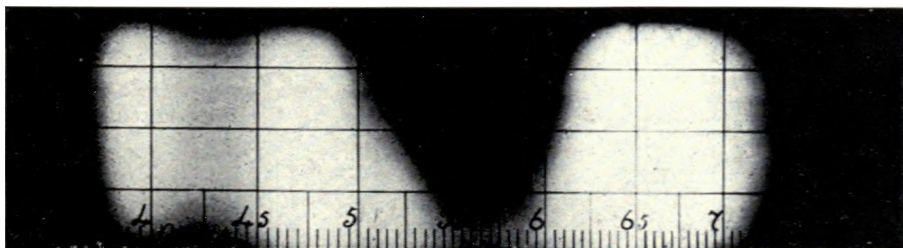


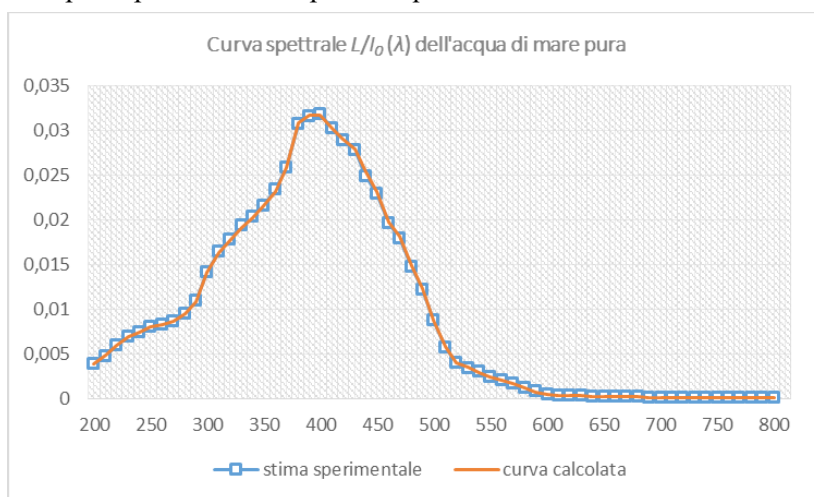
Fig. 100. Rhoduline Blue R. 1/2,500.

**Figura 8.** Spettro di assorbimento del bleu rodolina[58].

Si potrebbe pensare che al giorno d'oggi la dipendenza dell'attenuazione dalla lunghezza d'onda sia nota con alta precisione. In realtà, se ciò può essere vero per la parte dovuta allo scattering, le misure del coefficiente di assorbimento ottenute negli esperimenti moderni, benché molto migliorate grazie all'utilizzo di tecniche molto sofisticate, evidenziano ancora notevoli discrepanze vicino al minimo di assorbimento a 420 nm nel blu dello spettro visibile, dove la luce può percorrere altre cento metri con piccolo assorbimento, rendendo difficili le misure di laboratorio. L'assorbimento cresce di quasi mille volte passando dal minimo nel blu al massimo nel rosso. L'assorbimento molto piccolo sulla scala dei metri nel blu è la causa delle discrepanze così grandi delle misure alla fine dello spettro visibile[59].

2. In realtà l'accordo con i dati sperimentali non è così buono se si estrapolano questi calcoli alle lunghezze d'onda inferiori a circa 460 nm, non esplorate da Shoulejkin, perché alle piccole lunghezze d'onda diventano importanti le deviazioni dalle legge di Rayleigh. Non è chiaro se all'epoca il ricercatore sovietico fosse consapevole di questo problema, resta il fatto che nella sua memoria originale del 1923 (cfr. rif 32.a) il confronto con le curve sperimentali è limitato alla regione dello spettro visibile al di sopra dei 460 nm, dove erano in effetti disponibili dati attendibili e dove la legge di Rayleigh funziona abbastanza bene.

Non si può, ovviamente, pretendere di riprodurre questo genere di esperimenti in un laboratorio scolastico. È invece molto semplice utilizzare in aula programmi come Microsoft Excel<sup>TM</sup> per verificare la legge di Rayleigh nei liquidi e mostrare gli andamenti di varie curve sperimentali (v. figg. 4, 7, 9). L'analisi di queste curve permette, meglio di altre spiegazioni, di illustrare e verificare (almeno nel caso più semplice delle acque di Caso 1) tutti i principali concetti esposti in questo articolo.



**Figura 9.** Curva spettrale in funzione di  $\lambda$  (in nm) calcolata mediante l'equazione 2, trascurando l'effetto delle particelle sospese. Come dati di partenza vengono utilizzati i valori del coefficiente di assorbimento della curva di figura 4 e del coefficiente di scattering della curva di figura 7 calcolati per  $\alpha = 4,32$ . Il massimo della curva spettrale si ha in corrispondenza di  $\lambda = 400$  nm. Incidentalmente, la curva mostra anche che nella regione del visibile l'energia riflessa dal mare verso lo spazio è una piccola frazione dell'energia incidente.

### Riferimenti bibliografici

- [1] Aloisi, A. M.; Nali, P. F. L'enigma del cielo azzurro. 2006; disponibile all'url: [https://www.researchgate.net/publication/281455615\\_L'enigma\\_del\\_cielo\\_azzurro](https://www.researchgate.net/publication/281455615_L'enigma_del_cielo_azzurro).
- [2] Costanzo, A. Com. priv., 20 aprile 2007.
- [3] v. ad es. Scarpa, F., Ed. *Un arcobaleno di domande. 99 risposte per conoscere la scienza*; Nuova biblioteca Dedalo; Dedalo, 2004; p 128.
- [4] Una sintesi molto accessibile si trova in questo bel libro: Bohren, C. F. *Clouds in a Glass of Beer: Simple Experiments in Atmospheric Physics*; (Wiley science editions); Dover Publications, 2001.
- [5] Tra le migliori risorse online citiamo l'Ocean Optics Web Book, <http://www.oceanopticsbook.info/>. Originariamente pensato per una comunità di specialisti, è una risorsa pubblicamente accessibile che risponde alle esigenze edu-

cative e di consultazione di un’ampia platea di studiosi o di semplici appassionati.

[6] v. ad es. Monk, P. M. S. *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*; Wiley, 2004; a pag. 483 il colore blu del Mediterraneo viene attribuito all’effetto Raman. In realtà tale effetto è troppo debole perché il problema del colore del mare sia interpretabile in questi termini.

[7] (a) Preisendorfer, R. *Hydrologic optics (6 vols)*; U.S. Dept. of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Environmental Research Laboratories, Pacific Marine Environmental Laboratory, 1976; fuori commercio, è un’estesa trattazione di oltre 1700 pagine suddivise in sei volumi, matematicamente rigorosa anche se un po’ datata; (b) Mobley, C. D. *Light and water: radiative transfer in natural waters (San Diego, CA: Academic)*; Academic press, 1994; fuori commercio, disponibile in edizione CD, è un compendio del precedente.

[8] (a) Per un resoconto storico dal 1600 al 1930 v. Wernand, M. R. In *Subsea Optics and Imaging*; Watson, J., Zielinski, O., Eds.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2013; pp 35–79; (b) segnaliamo inoltre il sito <http://clarityonthesea.org>, che offre un’interessante raccolta di pubblicazioni storiche sul colore e la limpidezza del mare.

[9] (a) Bunsen, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1847**, *62*, 1–59; (b) Bunsen, R. *Jahresber. Fortschr. Chem.* **1847**, *1847*, 1236; (c) Bunsen, R. *Edinburgh New Philos. J.* **1849**, *47*, 95–98.

[10] Bancroft, W. D. *J. Franklin Inst.* **1919**, *187*, 459–485, che contiene anche una rassegna di articoli sul colore del mare pubblicati prima del 1917.

[11] (a) Tyndall, J. *Proc. R. Soc. Lond.* **1869**, *17*, 223–233; (b) Tyndall, J. *Nature* **1870**, *2*, 489–490; (c) Tyndall, J. On the colour of water and the scattering of light in water and air. *Proc. R. Inst.* 1871; pp 188–199; (d) M’Master, W. *Nature* **1871**, *4*, 203–204.

[12] Tyndall, J. *Fragments of science: A series of detached essays, addresses and reviews*; Appleton, 1886; Vol. 1; pp 142–174.

[13] v. ad es. Tyndall, J. Professor Tyndall on the London Water Supply. (From the Times.) *Sidney Morning Herald*. 6 aprile 1871; p 6.

[14] Tyndall, J. (Annotato da un redattore dell’*Engineer* durante una lezione). Professor Tyndall on the colour of the sea and the water supply of London. *The Engineer*. 27 gennaio 1871; p 64, cit. in 8.a.

[15] Tyndall, J. Professor Tyndall on the London Water Supply. *The Times*. 31 gennaio 1871; p 4, cit. in 16.

[16] Jackson, R. *The Ascent of John Tyndall: Victorian Scientist, Mountaineer, and Public Intellectual*; OUP Oxford, 2018.

[17] O’Connell, S. Britain’s leading light. *The Guardian*. 3 agosto 2000; <https://www.theguardian.com/science/2000/aug/03/technology1>.

[18] (a) Aitken, J. *Proc. R. Soc. Edinb.* **1882**, *11*, 472–483; (b) Aitken, J. *Nature* **1899**, *59*, 509.

[19] Spring dedicò una serie di pubblicazioni nell’arco di vari anni al colore delle acque marine e lacustri. La maggior parte delle opere di Spring sono accessibili online sul repository dell’Università di Liegi, all’url <https://orbi.uliege.be/browse?type=authorulg&rpp=20&value=Spring%2C+Walth%2C%A8re+p00022>. Un elenco di un centinaio di pubblicazioni si trova all’url <http://waltherspring18481911.e->

monsite.com/pages/biographie-de-walthere-spring.html. Le sue *Oeuvres complètes* sono state pubblicate dalla *Société Chimique de Belgique* in 2 volumi (Bruxelles, 1914–1923) con una prefazione biografica tratta da Crismer L. *Walthère Spring: sa vie et son œuvre*; Ad. Hoste, 1912.

[20] Lionetti, F.; Mager, M. J. *Chem. Educ.* **1951**, *28*, 604.

[21] Spring, W. *The Popular Science Monthly* **1883**, *23*, 68–74.

[22] De Thierry, M. *La Nature. Revue des sciences* **1886**, *28*, 3–6.

[23] Battelli, A.; Pandolfi, M. *Il Nuovo Cimento (1895-1900)* **1899**, *9*, 321–326.

[24] Demarée, G.; Brouyaux, F.; Verheyden, R. *Ciel et Terre* **2009**, *125*.

[25] Gillispie, C. C. e. i. c. *Dictionary of Scientific Biography. Volume 12. IBN RUSHD -JEAN-SERVAIS STAS*; Dictionary of Scientific Biography; Charles Scribner's Sons, 1981; Vol. 12; pp 592–594.

[26] Plass, G. N.; Humphreys, T. J.; Kattawar, G. W. *Appl. Opt.* **1978**, *17*, 1432–1446.

[27] (a) Riccò, A. *Mem. Soc. Spett. Ital.* **1876**, *5*, A101–A115; (b) Riccò, A. *Mem. Soc. Spett. Ital.* **1879**, *8*, A1–A10; (c) Riccò, A. *Mem. Soc. Spett. Ital.* **1904**, *33*, 106–111.

[28] Strutt, J. W. *Nature* **1910**, *83*, 48–50.

[29] Raman, C. V. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1922**, *101*, 64–80.

[30] Raman, C. V. The molecular scattering of light. Nobel lecture delivered at Stockholm, 11th december 1930. *Proc. Indian Acad. Sci. A.* 1953; pp 342–349.

[31] (a) Ramanathan, K. R. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1922**, *102*, 151–161; (b) Ramanathan, K. R. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1923**, *46*, 543–553; (c) Ramanathan, K. R. *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 386.

[32] (a) Shoulejkin, W. *Phys. Rev.* **1923**, *22*, 85; (b) Shoulejkin, W. *Phys. Rev.* **1924**, *23*, 744.

[33] Dickey, T. D.; Kattawar, G. W.; Voss, K. *J. Phys. Today* **2011**, *64*, 44–49.

[34] Jerlov, N. *Marine Optics*; Elsevier Oceanography Series; Elsevier Science, 1976; p 165.

[35] Shoulejkin, W. *Geofiz.* **1933**, *3*, 3–5, cit. in 34, p. 83.

[36] Wernand, M. R. Poseidon's paintbox: historical archives of ocean colour in global-change perspective. Ph.D. thesis, University of Utrecht, 2011; disponibile all'url:[https://www.researchgate.net/publication/254886155\\_Poseidon%27s\\_paintbox\\_historical\\_archives\\_of\\_ocean\\_colour\\_in\\_global-change\\_perspective](https://www.researchgate.net/publication/254886155_Poseidon%27s_paintbox_historical_archives_of_ocean_colour_in_global-change_perspective).

[37] Wernand, M. R.; Gieskes, W. W. C. *Ocean optics from 1600 (Hudson) to 1930 (Raman), shifting interpretation of natural water colouring*; Union des Océanographes de France, Paris, France, 2011.

[38] Cabannes, J. *Ciencia e invest.* **1949**, *5*, 3–17, cit. In 39.

[39] Lenoble, J. *Comptes Rendus* **1956**, *242*, 662–664.

[40] Chandrasekhar, S. *Radiative Transfer*; Dover books on physics and engineering; Clarendon Press, 1950.

[41] Le Grand, Y. *Ann. Inst. Oceanogr. (Paris)* **1939**, *19*, 393–436, cit. in 39, p. 662.

[42] Smith, R. C.; Baker, K. S. *Appl. Opt.* 1981, *20*, 177–184.

[43] Un approccio di questo tipo è adottato ad es. in Nielsen, E.; Jerlov, N. *Optical Aspects of Oceanography: Papers Presented at the Symposium on Optical Aspects*

of *Oceanography*, Held at the Institute of Physical Oceanography in Copenhagen, 19-23 June 1972; Academic Press, 1974; cit. in 26, p. 1433.

[44] Gordon, H.; Morel, A. *Remote Assessment of Ocean Color for Interpretation of Satellite Visible Imagery: A Review*; Coastal and Estuarine Studies; Springer New York, 2012; Vol. 4.

[45] La letteratura sull’argomento è davvero sterminata. Per un primo riferimento si possono esplorare le seguenti pagine di Wikipedia:

[https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic\\_absorption\\_by\\_water](https://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_absorption_by_water), [https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_vibration](https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration).

[46] (a) Un’ampia trattazione del soggetto si trova in Wozniak, B.; Dera, J. *Light Absorption in Sea Water*; Atmospheric and Oceanographic Sciences Library; Springer New York, 2007; (b) per una rassegna degli sviluppi teorici e sperimentali per lo spettro di assorbimento dell’acqua nella fase di vapore v. Bernath, P. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1501–1509; (c) sull’origine vibrazionale del colore dell’acqua v. anche Braun, C. L.; Smirnov, S. N. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 612–612.

[47] Per una trattazione introduttiva della composizione chimica del mare v. Pilson, M. *An Introduction to the Chemistry of the Sea*; Cambridge University Press, 2013.

[48] Young, A. T. *Appl. Opt.* **1981**, 20, 533–535.

[49] Young, A. T. *Phys. Today* **1982**, 35, 42–48.

[50] Mandel’shtam, L. I. *Zh. Russ. Fiz-Khim.* Ova **1926**, 58, 381.

[51] Brillouin, L. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène - Influence de l’agitation thermique. *Ann. de Phys.* 1922; pp 88–122.

[52] Fabelinskii, I. L. *Molecular Scattering of Light*; Springer US, 2012.

[53] Gross, E. *Nature* **1930**, 126, 201.

[54] Landau, L.; Placzek, G. *Phys. Z. Sowjet. Un.* **1934**, 5, 172.

[55] Chen, W.; Zhang, T.; Guan, L. In *Comprehensive Remote Sensing*; Liang, S., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018; pp 43 – 78. (56) Adam, J. A. *A Mathematical Nature Walk*; Princeton University Press, 2011; pp 77–79.

[57] (a) Freiherr v.u.z. Aufsess, O. *Die Physikalischen Eigenschaften der Seen*; Die Wissenschaft; Vieweg+Teubner Verlag, 2013; (b) Freiherr v.u.z. Aufsess, O. *Ann. Phys. (Berlin)* 1904, 318, 678–711.

[58] Mees, C. E. K. *Atlas of absorption spectra*; Longmans, Green, 1909.

[59] Approfondimenti sulla questione si possono trovare al link:

[http://www1.lsbu.ac.uk/water/water\\_sitemap.html](http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_sitemap.html); un’ottima risorsa è anche l’Optical Absorption of Water Compendium al link:

<https://omlc.org/spectra/water/abs/index.html>.





# La scoperta dei primi elementi mancanti nella Tavola di Mendeleev: Gallio, Scandio e Germanio

Rinaldo Cervellati

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della chimica (GNFSC)

## Riassunto

*La genialità di Mendeleev sta non solo nell'aver lasciato nella sua ben nota Tavola alcune caselle libere per le quali non trovava elementi idonei, ma nell'aver previsto i pesi atomici e le proprietà chimiche di questi, che furono poi effettivamente scoperti. Fra gli elementi non ancora noti, Mendeleev descrisse le proprietà di quelli che si collocavano fra l'alluminio e l'indio, fra il boro e l'ittrio, fra il silicio e lo stagno e fra il manganese e un altro elemento ignoto, chiamandoli provvisoriamente eka-alluminio, eka-boro, eka-silicio ed eka-manganese rispettivamente. Fra il 1875 e il 1886 furono scoperti gallio, scandio e germanio corrispondenti ai primi tre fra questi elementi ignoti.*

*I chimici che li scoprirono furono rispettivamente François Lecoq de Boisbaudran (1838 -1912), Lars Fredrick Nilson (1840-1899) e Clemens Alexander Winkler (1838-1904). Essi utilizzarono essenzialmente manipolazioni chimiche su minerali che facevano presumere, oltre i componenti principali, l'esistenza di tracce di altri elementi. Il loro faticoso, lungo lavoro e la verifica delle proprietà fisiche e chimiche dei nuovi elementi con quelle previste da Mendeleev è descritta in questo articolo, corredato da ampi stralci dei lavori originali dei tre scienziati. L'importanza di questi stralci vuole anche sottolineare come a quei tempi i chimici avessero a disposizione solo i metodi dell'analisi qualitativa classica e la spettroscopia di emissione.*

*In conclusione, tre dei quattro elementi previsti da Mendeleev attorno al 1871 furono scoperti nei quindici anni successivi, il chimico russo aveva 52 anni, diventò famoso e la tavola periodica, accettata in tutto il mondo divenne lo "strumento" fondamentale dei chimici.*

## Abstract

*The genius of Mendeleev lies not only in having left in the his well-known Table, empty boxes where he could not find suitable elements, but in predictions of atomic weights and chemical properties of these, which were then actually discovered. Among the elements not yet known, Mendeleev described the properties of those who were between aluminum and indium,*

*between boron and yttrium, between silicon and tin and between manganese and another unknown element, calling them provisionally eka-aluminum, eka-boron, eka-silicon and eka-manganese respectively. Within 1875 and 1886, gallium, scandium and germanium were discovered, corresponding to the first three of these unknown elements.*

*The chemists who discovered them were François Lecoq de Boisbaudran (1838-1912), Lars Fredrick Nilson (1840-1899) and Clemens Alexander Winkler (1838-1904) respectively. They essentially used chemical manipulations on minerals which led to the presumption, besides the main components, the existence of traces of other elements. Their difficult, laborious, long work and the control of the physical and chemical properties of the new elements with those described by Mendeleev is outlined in this article, containing wide pieces from the original works of the three scientists. The importance of these pieces lies in showing how at that time chemists only had available the methods of classical qualitative analysis and emission spectroscopy.*

*In conclusion, three of the four elements described by Mendeleev around 1871 were discovered in the following fifteen years, the Russian chemist was 52 years old, he became famous and the periodic table, accepted over the world, became the fundamental "tool" of chemists.*

La prima pubblicazione della Tavola periodica risale al 1869, prima in una rivista russa [1a], poi ripubblicata subito dopo come riassunto su *Zeitschrift für Chemie* [1b]. Il titolo del lavoro, *Sulla dipendenza tra le proprietà e i pesi atomici degli elementi* fa pensare che il criterio guida della concezione mendeleeviana sia stato l'ordine crescente del peso atomico, ma alcuni storici ritengono che il chimico russo desse piuttosto un ruolo fondamentale alle proprietà chimiche [2]. Ad esempio, il tellurio è leggermente più pesante dello iodio ma Mendeleev lo mise prima dello iodio perché ha la stessa valenza di ossigeno, zolfo e altri elementi di quel gruppo<sup>1</sup>.

Nel 1871 Mendeleev pubblicò una seconda versione della Tavola, con i gruppi di elementi simili disposti in colonne, numerate da I a VIII in corrispondenza delle valenze minima e massima dell'elemento [3], figura 1.

---

1, Al tempo di Mendeleev nulla si sapeva circa la struttura interna degli atomi, il modello atomico di Rutherford è del 1909-1911, il concetto di numero atomico si deve a Moseley (1911), sicché Mendeleev non poteva sapere che il tellurio ha un minor numero di protoni – e quindi ha numero atomico inferiore. Il sistema periodico di Mendeleev è quindi una costruzione empirica, priva di una base teorica, che resta ancora oggi oggetto di discussione.

	Gruppe I. R'O	Gruppe II. RO	Gruppe III. R'O <sup>3</sup>	Gruppe IV. RH <sup>4</sup> RO <sup>2</sup>	Gruppe V. RH <sup>5</sup> R'O <sup>5</sup>	Gruppe VI. RH <sup>6</sup> RO <sup>3</sup>	Gruppe VII. RH R'O <sup>7</sup>	Gruppe VIII. — RO <sup>4</sup>
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	N = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56 Co = 59 Ni = 60, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 56	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 104.
7	(Ag = 104)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	—	—	—	—	—	—	—	— — — —
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	— — — —
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

**Figura 1.** Tavola Periodica di Mendeleev 1871 (ridisegnata da J. O. Moran [4])

La genialità di Mendeleev sta non solo nell'aver lasciato caselle vuote con un tratteggio dove non trovava elementi idonei, ma nell'aver previsto i pesi atomici e le proprietà chimiche di questi, che furono poi effettivamente scoperti.

Fra i primi elementi non ancora noti, Mendeleev descrisse le proprietà per quelli che si collocavano fra l'alluminio e l'indio, fra il boro e l'ittrio, fra il silicio e lo stagno e fra il manganese e un altro elemento ignoto, chiamandoli provvisoriamente eka-alluminio, eka-boro, eka-silicio ed eka-manganese rispettivamente.

Ecco come Mendeleev descrive le proprietà previste per l'eka-boro [3]:

*...manca un elemento del gruppo III immediatamente successivo all'alluminio; questo deve essere trovato nella serie seconda pari, immediatamente dopo il potassio e il calcio. Poiché i pesi atomici di questi ultimi sono vicini a 40, e l'elemento che segue, del gruppo IV, il titanio, Ti = 50, allora il peso atomico dell'elemento mancante dovrebbe essere quasi 45. ... Ho deciso di dare a questo elemento il nome preliminare di eka-boro, poiché segue il boro, primo elemento del gruppo e anche perché eka deriva dalla parola sanscrita che significa "uno". Eka-boro dovrebbe essere un metallo con un volume atomico di circa 15, perché negli elementi della seconda serie pari, e in tutte le serie pari, il volume atomico cade rapidamente mentre si va dal primo gruppo a quelli successivi. ... Il peso specifico del metallo dovrebbe essere vicino a 3,5, poiché il suo peso atomico è circa 45. Il metallo sarà non volatile, poiché tutti i metalli nelle serie pari di tutti i gruppi (eccetto il gruppo I) non sono volatili; quindi difficilmente può essere scoperto con il metodo ordinario di analisi dello spettro. Non dovrebbe decomporre l'acqua a temperatura normale, ma a temperature piuttosto elevate dovrebbe decomporsi, come fanno molti altri*

*metalli di questa serie che formano ossidi basici. Si dissolverà in acidi. Il suo cloruro  $EbCl_3$  (forse  $Eb_2Cl_6$ ), dovrebbe essere un sale volatile, poiché corrisponde a un ossido basico. L'acqua agirà su di esso come fa sui cloruri di calcio e magnesio, cioè il cloruro di eka-boro sarà un corpo igroscopico e sarà in grado di far evolvere il cloruro di idrogeno senza avere il carattere di un cloridrato. L'ossido di Eka-boro,  $Eb_2O_3$ , dovrebbe essere una sostanza volatile e probabilmente dovrebbe fondere facilmente, dovrebbe essere quasi insolubile in acqua, perché l'ossido di calcio è leggermente solubile in acqua, ma probabilmente si dissolverà in acidi.*

Il prefisso eka, utilizzato da Mendeleev [3], proviene dal nome sanscrito del numero uno e indica che l'elemento in oggetto occupa la casella sotto rispetto a quello noto più vicino<sup>2</sup>.

Come mostra la figura 1, Mendeleev era perplesso su dove sistemare i lantanidi conosciuti, però inserì un'altra riga nella tavola, dove pose torio (Th) e uranio (U), i due elementi noti con il più alto peso atomico. Nelle versioni iniziali della tavola periodica, Mendeleev non fece distinzione fra gli elementi delle terre rare e gli elementi di transizione, si capisce quindi perché le previsioni di Mendeleev per elementi sconosciuti più pesanti non fossero così precise come quelle per i più leggeri.

La scoperta dell'eka-alluminio (chiamato **Gallio**) avvenne nel 1875 e si deve a Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, noto anche come François Lecoq de Boisbaudran (1838 – 1912), discendente di una nobile famiglia protestante caduta in disgrazia dopo la revoca dell'editto di Nantes. Scampate le persecuzioni ma perdute tutte le proprietà, il padre di François, Paul, iniziò un'attività vinicola a Cognac. L'impresa richiese l'energia di tutta la famiglia, compreso il giovane François Lecoq. Tuttavia sua madre, donna molto istruita, gli insegnò letteratura, storia e lingue straniere. Seguì anche alcuni corsi dell'École Polytechnique, interessandosi ai programmi di scienze, in particolare di chimica e fisica.

Grazie anche alla generosità di uno zio allestì un modesto laboratorio, dove iniziò a ripetere gli esperimenti e ad applicare i metodi di analisi che aveva studiato sui libri [5]. I suoi primi lavori riguardarono la supersaturazione delle soluzioni saline e la struttura dei cristalli. Nel 1871 mise a punto apparecchiature all'avanguardia per l'elettrodeposizione dei metalli, ma il suo lavoro più importante fu in spettroscopia applicata alla caratterizzazione degli elementi [5].

---

2. Per gli elementi mancanti più lontani da quello noto vennero usati i prefissi dvi- e tri- che in sanscrito significano due e tre rispettivamente.



François Lecoq de Boisbaudran

Il lavoro più notevole di de Boisbaudran fu, tuttavia, la scoperta dell'eka-alluminio. Racconta lo stesso de Boisbaudran [6]:

*... nel febbraio del 1874 iniziai a trattare 52 kg. di blenda acquistata dalle miniere di Pierrefitte... Il 27 agosto 1875 ho avuto le prime indicazioni dell'esistenza di un nuovo elemento che ho chiamato Gallio<sup>3</sup> in onore della Francia (Gallia).*

*... presi un poco del precipitato bianco che cominciò a formarsi in uno dei miei prodotti a contatto con un foglio di zinco. Sciolsi questo precipitato in acido cloridrico e la soluzione fu riprecipitata con eccesso di ammoniaca, filtrata, evaporata e i sali ammoniacali distrutti mediante ebollizione con acqua regia. Quando la soluzione così ottenuta fu sottoposta all'azione di una scintilla, lo spettroscopio mostrò numerose linee note e, inoltre, la traccia molto debole di una linea viola alla lunghezza d'onda di 417,0 nm.*

*Questa riga non era riportata in alcuna delle mie librerie di spettri. Non dubitai di aver a che fare con un nuovo elemento, e mi applicai immediatamente per aumentare la disponibilità del prezioso materiale.*

*Stimai che la quantità di gallio contenuta nella piccola goccia esaminata al momento della mia prima osservazione non superava 1/100 mg.*

E prosegue:

*Il restante precipitato bianco è stato quindi sciolto in acido cloridrico e trattato come sopra descritto. Il liquido acido risultante è stato saturato con*

---

3. In seguito qualcuno suggerì che Lecoq aveva nominato l'elemento con il suo nome, poiché gallus è la traduzione latina del francese le coq ma Lecoq afferma chiaramente in questo articolo del 1877 che il nome deriva dal latino Gallia, antico nome della Francia.

*acido solfidrico, filtrato e nuovamente trattato con idrogeno solforato dopo aggiunta di un eccesso di acetato di ammonio. Si separò un solfuro di zinco che, disciolto in acido cloridrico, diede chiaramente la riga a 417,0 nm nello spettroscopio e anche un'altra riga viola più debole vicino a 403,1 nm, apparteneva pure al gallio.*

*Dopo tre settimane, accumulai finalmente da 2 a 3 mg. di cloruro di gallio, ancora mescolato con cloruro di zinco.*

*Andai quindi a Parigi, dove nell'ultima settimana di settembre 1875, realizzai nel laboratorio di Wurtz, una serie di esperimenti per dimostrare l'individualità del gallio, ripetendole poi all'Accademia delle Scienze [7].*

*Il gallio fu ridotto allo stato metallico per la prima volta nel novembre 1875, mediante elettrolisi di una soluzione ammoniacale del suo solfato.*

*Ho recentemente messo insieme e trattato tutti i prodotti contenenti gallio in mio possesso; ne ho estratto 0,65 g. di gallio puro. Questa è la resa da circa 435 kg. di materia prima.*

A questo punto François Lecoq de Boisbaudran confronta il peso specifico misurato del gallio relativamente all'acqua a 23 °C (5,935 [6]) con quello previsto da Mendeleev (6,0 [4]) giungendo così alla conclusione che *la previsione di Mendeleev è esattamente verificata* [6].

De Boisbaudran non sembra però altrettanto sicuro dell'esattezza delle previsioni sulle altre proprietà. Scrive [6]:

*... nonostante il merito incontestabile dell'ipotesi di Mendeleev, diverse reazioni e qualità del nuovo metallo differiscono sensibilmente dalle previsioni, il che avrebbe reso abbastanza problematica la ricerca dell'elemento guidata solo da queste previsioni estese a un minerale molto povero di gallio.*

Si può pertanto affermare che la scoperta del gallio sia derivata essenzialmente dalla competenza e abilità spettroscopica di Lecoq de Boisbaudran. Il 22 novembre 1875, tuttavia, Mendeleev dichiarò che il gallio e il suo eka-alluminio erano lo stesso elemento [8].

François Lecoq de Boisbaudran scoprì in seguito il Samario (1879), il Disproso (1886) e l'Europio (1890), tutti elementi della famiglia delle terre rare. Un altro notevole contributo allo sviluppo della tavola periodica dato che esso doveva essere membro di un nuovo gruppo di elementi, in precedenza insospettato, che in seguito è divenuto noto come gruppo dei gas nobili. da de Boisbaudran fu l'intuizione, subito dopo la scoperta dell'argon (1894), François Lecoq de Boisbaudran ricevette la Croce della Legion d'Onore, la Medaglia Davy (1879) e il Prix Lacaze di 10.000 franchi. Fu eletto membro straniero della Royal Society nel 1888. Il gallio puro è un metallo argenteo, fragile che fonde alla temperatura di 29,7 °C, poco di più della temperatura ambiente, non esiste libero in natura, ma come impurezza

in alcuni minerali: blenda, bauxite, germanite e sfalerite. Le quantità sono talmente basse da non consentirne una fonte estrattiva. Il Jefferson Laboratory stima che nella crosta terrestre siano contenute circa 19 ppm (parti per milione) di gallio. Si ottiene per elettrolisi del suo idrossido, praticamente la stessa procedura usata da de Boisbaudran. Oggi è utilizzato soprattutto in elettronica sottoforma di arseniuro come substrato nei circuiti integrati digitali e analogici e nei diodi LED e laser.

Nel 1871, oltre all'eka-alluminio (gallio), Mendeleev aveva previsto l'esistenza di un altro elemento chiamato eka-boro con peso atomico compreso fra 40 (calcio) e 48 (titanio), descrivendone le proprietà [9]. Questo elemento fu scoperto da Lars Fredrick Nilson (1840-1899) nel 1880. Dopo il diploma liceale, Nilson si iscrisse all'Università di Uppsala per studiare scienze naturali. Il suo talento per la chimica attirò l'attenzione di Svanberg e Petterson, allievi del grande chimico Jakob Berzelius. Divenne un vero esperto nell'uso delle bilance e di altri strumenti messi a punto dal maestro, ottenne il dottorato in chimica nel 1865 completando alcune ricerche sui composti del selenio, ma quasi subito iniziò a interessarsi ai minerali contenenti terre rare. Nel 1874 fu nominato professore associato di chimica a Uppsala. Nel 1879, Nilson dopo diverse manipolazioni riuscì a estrarre 63 g di erbia (ossido impuro della terra rara Erb) dai minerali gadolinite ed euxenite<sup>4</sup>. Nilson convertì l'ossido in nitrato.

Dopo aver decomposto questo sale per forte riscaldamento, come suggerito da Marignac<sup>5</sup>, ottenne una piccola quantità di Ytterbio puro e, con grande sorpresa una terra a lui sconosciuta [10].

Nilsson descrive la scoperta dello **Scandio** come segue [11]:  
*risultato essere 127,6, e non 131, come determinato da Marignac per l'Ytterbio. Ho concluso che il prodotto doveva essere una miscela con una terra di peso molecolare inferiore a 131. Per isolare questa sostanza, ho effettuato diverse decomposizioni parziali e determinazioni del peso mole-*

---

4. La gadolinite, talvolta nota come itterbite, è un minerale costituito principalmente da una miscela di silicati di cerio, lantanio, neodimio, ittrio, berillio e ferro. Si distingue in gadolinite-(Ce) o gadolinite-(Y), a seconda dell'elemento compositivo preminente (Y se predomina l'ittrio e Ce se cerio). L'euxenite o meglio euxenite-(Y) è un minerale nero brunastro con una lucentezza metallica che contiene calcio, niobio, tantalio, cerio, titanio, ittrio e tipicamente uranio e torio, con alcuni altri metalli.

5. Jean Charles Galissard de Marignac (1817 - 1894), chimico svizzero, famoso per le sue ricerche sui pesi atomici e per i suoi studi sulle terre rare, che lo portarono a scoprire l'itterbio (1878) e il gadolinio (1880).



*L. F. Nilson*

Lars Fredrick Nilson

*colare della terra depositata nei residui insolubili contenenti la nuova sostanza.*

*Dopo l'ultima serie di decomposizioni, il peso atomico diminuì di 26 unità rispetto a quello dell'Ytterbio; tuttavia non avevo bisogno di effettuare ulteriori purificazioni per dimostrare che un elemento finora sconosciuto era mescolato con l'Ytterbio, perché lo spettro di questa sostanza, come quello dell'Ytterbio impuro, mostrava sufficientemente il carattere di un nuovo elemento...*

*Per l'elemento così caratterizzato, propongo il nome "Scandio", che richiamerà alla mente la sua presenza nella gadolinite e nella euxenite, minerali che finora sono stati trovati solo nella penisola scandinava.*

*Per quanto riguarda le sue proprietà chimiche, attualmente conosco solo questo: forma un ossido bianco e le sue soluzioni non mostrano bande di assorbimento della luce. Quando calcinato, si dissolve solo lentamente nell'acido nitrico, anche al punto di ebollizione, ma più facilmente nell'acido cloridrico. È completamente precipitato dalla soluzione del nitrato dall'acido ossalico. Questo sale è molto facilmente e completamente decomposto alla temperatura alla quale il nitrato di itterbio è parzialmente decomposto. Con l'acido solforico forma un sale che è stabile al riscaldamento come i solfati di gadolinite o cerite e, come questi, può essere completamente decomposto riscaldando con carbonato di ammonio. Il peso atomico di scandio = Sc è inferiore a 90, calcolato per la formula ScO..... non posso trattenermi dal fare alcune osservazioni su questo argomento, guidato dalle proprietà chimiche che ora sono conosciute: la formula dell'ossido non può essere ScO, bensì Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> così il peso atomico*



risulta 44, esattamente il valore che Mendeleev assegnò al suo previsto eka-boro. I calori specifici e i volumi molari dell'elemento e del suo solfato sono in accordo con la previsione.

Nello stesso anno Nilson determinò un valore più preciso del peso atomico dello scandio (43,8) e ne riportò numerose proprietà chimiche e fisiche.

Lo scandio è un metallo di transizione tenero, bianco argenteo, non si trova libero in natura ma combinato in tracce è presente in alcuni rari minerali. Lo scandio è erroneamente classificato come una terra rara. Secondo le stime del Jefferson Laboratory è presente nella crosta terrestre alla concentrazione di circa 19 ppm. Approssimativamente 20 chilogrammi di scandio sono consumati ogni anno (come ossido) negli USA per la costruzione di lampade ad alta intensità: addizionando ioduro di scandio a una lampada a vapori di mercurio si ottiene una fonte di luce molto simile alla luce solare ed energeticamente molto efficiente. Altri 80 kg di scandio sono annualmente impiegati nel mondo per produrre lampadine. L'uso quantitativamente prevalente è però nella realizzazione di leghe alluminio-scandio per attrezzi sportivi (biciclette, mazze da baseball ecc.).

Un terzo elemento di cui Mendeleev predisse peso atomico e proprietà nel 1871 fu l'eka-silicio, scoperto nel 1886 da Clemens Winkler, chimico tedesco che lo chiamò **Germanio** in onore della sua nazione d'origine. Clemens Alexander Winkler (1838-1904) era figlio di un chimico che si era formato con Berzelius e aveva adattato un laboratorio metallurgico per fabbricare oggetti smaltati. All'età di dodici anni Clemens cominciò a frequentare il ginnasio di Freiberg, dove studiò mineralogia. Continuò la sua educazione alla Realschule, la scuola scientifica di Dresda e alla Gewerbeschule la scuola tecnica di Chemnitz, passando le vacanze nel laboratorio del padre. Quando nel 1857 entrò nella Scuola superiore delle Miniere di Freiberg nel 1857, Clemens Winkler già conosceva più chimica analitica di quanto era insegnato nella Scuola, a causa di questa preparazione approfondita era già in grado di fare ricerca con notevole successo. Sedici anni più tardi fu nominato professore di chimica analitica all'Università di Freiberg.

Nel 1886 Winkler pubblica la seguente nota [12]:

*Nell'estate 1885, vicino a Freiberg, fu trovato un minerale ricco in argento... una nuova specie minerale che venne chiamata "argyrodite".*

*Intrapresi l'analisi del minerale trovando che il contenuto di mercurio non superava lo 0,21%; inoltre, secondo la purezza del materiale studiato, dal 73 al 75% di argento, dal 17 al 18% di zolfo, con piccolissime quantità di ferro e tracce di arsenico. Tuttavia, anche le analisi più accurate si sono*

*sempre concluse con una perdita compresa tra il 6 e il 7 per cento, e non sembrava possibile scoprire la parte mancante mediante le usuali procedure dell'analisi qualitativa.*



Clemens Alexander Winkler

*Dopo alcune settimane di scrupolosa ricerca, posso ora affermare definitivamente: l'argyrodite contiene un nuovo elemento, molto simile all'antimonio e tuttavia nettamente distinto da esso, al quale dovrebbe essere attribuito il nome "germanio".*

Nello stesso anno Winkler compie la difficoltosa impresa di isolare l'elemento, che descrive così:

*... era probabile che il componente sfuggito all'analisi fosse simile all'arsenico e all'antimonio. In tal caso, era ovvio presumere che esso avrebbe formato un sale solubile in acqua quando l'argyrodite fosse stata fusa insieme a zolfo e carbonato di sodio, e quindi dovrebbe precipitare dalla soluzione come solfuro dopo aggiunta di acido. In realtà, tuttavia, operare in questo modo dava sempre solo un precipitato bianco che, dopo essere lavato sul filtro, si rivelava essere zolfo puro... Mi sono reso conto solo più tardi che il germanio era realmente presente nella soluzione di solfuro di sodio ma precipitava come solfuro solo dopo aver molto acidificato la soluzione. Si poteva superare l'inconveniente trattando il precipitato, senza lavaggio preliminare, con ammoniaca diluita. Aggiungendo acido cloridrico goccia a goccia, precipita prima il solfuro di antimonio, quindi il solfuro di arsenico, dopo filtrazione si ottiene una soluzione dalla quale precipita solfuro di germanio bianco dopo un'ulteriore aggiunta di acido cloridrico. Quindi, con la tecnica della precipitazione frazionata, sono riuscito a rimuovere gli interferenti e a identificare il nuovo elemento oltre ogni dubbio.*

Questi articoli furono inviati alle Società scientifiche di tutto il mondo. Ecco parte del testo inviato da Winkler alla Società Russa di Fisico-Chimica [14]:

*Il firmatario di questa lettera ha l'onore di informare la Società Russa di Fisico-Chimica che ha trovato nell'Argirodite un nuovo elemento non metallico con proprietà simili a quelle dell'arsenico e dell'antimonio, e che ha chiamato germanio.*

Dai due articoli riportati e da questo brano emergono tre punti: Winkler considera il nuovo elemento un non metallo; la similitudine delle caratteristiche con quelle di arsenico e antimonio, l'assegnazione (forse prematura) di un nome al nuovo elemento. In effetti il nome non fu accettato immediatamente, solo qualche tempo dopo divenne di uso comune. Divenne presto chiaro il carattere ampiamente anfotero del germanio quindi non si può dire che Winkler fosse in errore a definirlo non metallo.

Inizialmente Winkler collocò il germanio fra l'antimonio e il bismuto, dove Mendeleev aveva posto un elemento diverso chiamandolo eka-antimonio. Tuttavia, già nel secondo articolo del 1886 e poi in una successiva lettera a Mendeleev, Winkler scrive:

*Era decisamente prematuro quando espressi un tale assunto nel mio primo articolo riguardante il germanio... la quadrivalenza del germanio è ormai diventata un fatto incontrovertibile, e non può esserci più alcun dubbio che il nuovo elemento non è altro che l'eka-silicio pronosticato quindici anni fa da Mendeleev [13].*

E ancora:

*Il peso specifico a 20,4° misurato P. Mann è 5,469, in totale accordo con il calcolo di Mendeleev, secondo cui dovrebbe essere circa 5,5. Il tetracloruro è un liquido incolore e sottile di peso specifico 1,887 a 18,0 °C misurato 80 °C. Dalla sua composizione  $\text{GeCl}_4$  e dal suo peso specifico, il suo volume (molecolare) è calcolato come 113,3; Mendeleev aveva previsto il peso specifico di Eka-Si $\text{Cl}_4$  a circa 1,9, il volume 113, il punto di ebollizione probabilmente un po' al di sotto di 100 °C.*

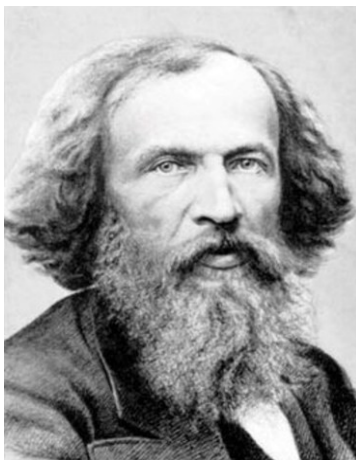
Il germanio è un semimetallo lucido, duro, bianco-argenteo dal comportamento chimico simile a quello dello stagno. Non esiste libero in natura ma è presente in alcuni minerali, oltre all'argirodite (solfuro di argento), nella germanite (solfuro di rame e ferro) e in minerali di zinco. Il laboratorio Jefferson ha stimato la sua presenza nella crosta terrestre in 15 ppm. Il Germanio ha proprietà semiconduttrici e venne largamente usato fino al 1970 nella fabbricazione dei transistor. Oggi la domanda di germanio è aumentata

a causa del suo uso per fibre ottiche, per reti di comunicazioni, e per sistemi di visione notturna agli infrarossi. Diversamente dalla maggior parte dei semiconduttori, infatti, il germanio ha un piccolo intervallo di banda proibita (0,67 eV), cosa che gli permette di rispondere in modo efficiente anche alla luce infrarossa. Un suo altro importante uso è come catalizzatore in sintesi organica, particolarmente per reazioni di polimerizzazione. Il Jefferson valutò la produzione annua di germanio in 155 tonnellate.

In conclusione, tre dei quattro elementi previsti da Mendeleev attorno al 1871 furono scoperti nei quindici anni successivi, il chimico russo, che aveva allora 52 anni, diventò famoso grazie alla conferma sperimentale delle sue previsioni e la tavola periodica, accettata in tutto il mondo divenne lo “strumento” fondamentale di tutti i chimici.

La ricerca degli elementi mancanti, favorita dal miglioramento della strumentazione analitica con previsioni sempre più accurate si intensificò moltissimo, nel 1900 gli elementi noti erano 90 contro i circa 63 del 1869. L'eka-manganese fu isolato da Carlo Perrier ed Emilio Segrè nel 1937 bombardando campioni di molibdeno con neutroni nel ciclotrone di Ernest Lawrence. Fu chiamato Tecnezio (Tc) essendo stato il primo elemento artificiale a essere ottenuto. Il peso atomico del suo isotopo stabile è 98, contro 100 della previsione di Mendeleev.

Infine, Mendeleev ha dato altri importanti contributi in chimica, fisica e chimica applicata e industriale che vengono però oscurati dal capolavoro della Tavola Periodica.



Dmitri Mendeleev

**Nota.** I brani riportati in corsivo sono stati tradotti in italiano dall'autore sulla versione inglese degli scritti originali in francese, tedesco e russo.

## Bibliografia

- [1] a) D.I. Mendeleev, On the Correlation Between the Properties of Elements and Their Atomic Weight (in russo), *Zurnal Russkogo Kimicheskogo Obshchestva*, **1869**, 1(2-3), 60-77; b) D.I. Mendeleev, Über die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente, (Riassunto), *Zeitschrift für Chemie*, **1869**, XII, 405-6.
- [2] ad es: S. Lemonick, The periodic table is an icon. But chemists still can't agree on how to arrange it., *Chem. Eng. News*, **2019**, 97(1)
- [3] D. Mendeleev D., A Natural System of the Elements and its Use in Predicting the Properties of Undiscovered Elements (in Russo), *Zhurnal Russkogo Kimicheskogo Obshchestva*, **1871**, 3 (2), 25-56. Un'ampia versione inglese di quest'articolo si trova in: S. Kak, Mendeleev and the Periodic Table of Elements, *Sandhan*, **2004**, 4(2), 115-123. [arXiv:physics/0411080v2](https://arxiv.org/abs/physics/0411080v2)
- [4] [https://www.meta-synthesis.com/webbook/35\\_pt/pt\\_database.php?PT\\_id=621](https://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php?PT_id=621)
- [5] W. Ramsay, Paul-Émile (detto François) Lecoq de Boisbaudran, (1838 – 1912) in: (AA:VV) Obituary Notices, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1913**, 103: 742–746.
- [6] P.E. Lecoq de Boisbaudran, About a New Metal, Gallium, *Annales de Chimie*, **1877**, 10, 100-141. (versione in inglese)
- [7] P.E. Lecoq de Boisbaudran, Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau metal, le Gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argelès (Pyrenées), *Compt. Rend.*, **1875**, 81, 493-5. (versione in inglese)
- [8] D.I. Mendeleev. Remarques & propos de la decouverte du gallium, *Compt. Rend.*, **1875**, 81, 969-72.
- [9] D.I. Mendeleev, Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente, *Ann. Chem.*, **1871**, Supplementhand VIII, 196-206.
- [10] L.F. Nilson, About Ytterbine, the New Earth of Marignac, *Compt. Rend.*, **1879**, 88, 642-647. (versione in inglese)
- [11] ] L.F. Nilson, About Scandium, a New Element, *Compt. Rend.*, **1880**, 91, 118-121. (versione in inglese)
- [12] C. Winkler, Germanium, Ge, a New Nonmetallic Element, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1886**, 19, 210-211. (versione in inglese)
- [13] C. Winkler, About Germanium, *Journal für praktische Chemie*, **1886**, 142, 177-229. (versione in inglese)

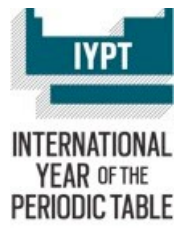


16 **S**ulfur  
società

6 **C**arbon  
chimica

53 **I**odine  
italiana

2019  
*The International Year of the  
Periodic Table*



150th anniversary of publication  
of Mendeleev's Periodic table

## ZOLFO

### Scoperta, storia e altro

Pasquale Fetto  
pasquale.fetto@didichim.org

### Carta d'identità

GRUPPO		IA																IIA						IIIA										IVA				VA		VIA		VIIA		0																							
1		H																He																										2																							
2		Li																Be						B										C				N		O		F		Ne																							
3		Na																Mg						Al										Si				P		S		Cl		Ar																							
4		K																Ca						Sc										Ti				V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge				As		Se		Br		Kr	
5		Rb																Sr						Y										Zr				Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn				Sb		Te		I		Xe	
6		Cs																Ba						*La										Hf				Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb				Bi		Po		At		Rn	
7		Fr																Ra						†Ac										Rf				Db		Sg		Bh		Hs		Mt		§		§		§															

**ZOLFO**

- Numero atomico: 16
- Massa atomica: 32,065 u
- Struttura cristallina (ortorombica)
- Simbolo: S
- Configurazione elettronica: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>
- Punto di fusione: 115,21 °C
- Gruppo: 16

\*Lanthanide Series

†Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.12	140.91	144.24	(145)	150.4	151.97	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.04	231.04	238.03	237.05	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)



Cristalli di zolfo nativo  
(Wikipedia)



Cristalli di zolfo su matrice di Aragonite  
(Alamy Stock Photo)

### Premessa

Allo zolfo e alla sua estrazione in Italia sono legate situazioni socio-economiche dalle quali non si può prescindere se si vuole inquadrare in un contesto interdisciplinare l'attività dell'industria chimica estrattiva di questo elemento.

In Italia, l'estrazione dello zolfo ebbe inizio in **Sicilia** a partire dai primi anni del XVII secolo, questi giacimenti furono, fino a metà '800, i più importanti del mondo localizzati presso la zona di Caltanissetta.

Nonostante utilizzato da millenni, solo dalla fine del 1700 lo zolfo è stato riconosciuto come elemento chimico e non come un composto. In Italia sono presenti giacimenti oltre che in Sicilia, in Emilia-Romagna e nelle Marche.

### La Sicilia, Lo zolfo e “La Questione meridionale”

L'industria mineraria fu particolarmente attiva a partire dal 1825, e i guasti che essa apportava furono sicuramente fra gli elementi fondamentali della cosiddetta “questione meridionale”, almeno per le aree siciliane interessate dai processi estrattivi. Suscitava perplessità e sdegno l'ignobile condizione dei livelli di manovalanza più bassi della filiera produttiva, tanto che Leopoldo Franchetti e Sidney Sonnino in “*La Sicilia nel 1876*” [1] ne parlano evidenziando il particolare status sociale e il contesto in cui venivano reinseriti i minatori.

La **produzione letteraria** riguardante la società siciliana legata all'estrazione dello zolfo è molto vasta; si deve analizzare non solo la “letteratura maggiore”, per intenderci, quella di **Pirandello**, **Sciascia** e **Rosso di San Secondo**, ma anche quella di autori locali, che hanno vissuto direttamente il mondo della zolfara<sup>1</sup>, di viaggiatori, come **Gastone Vuillier**, [2] che l'hanno

1. La zolfara (miniera o cava di zolfo) è uno giacimento sotterraneo di rocce sedimentarie calcareo-argillose ricco di zolfo; il termine locale siciliano.



vista una sola volta e ne sono rimasti colpiti, regalandoci pagine e immagini memorabili.

**Alessio Di Giovanni** nel dramma "*Gabrieli lu carusu*", ci dà la rappresentazione del modo di vivere e di sentire degli uomini della zolfara, che vivono dentro e attorno ad essa, dove il destino è sentito come cieca e arbitraria forza cui rassegnarsi.

Gli incendi costituivano soltanto una parentesi della vita delle zolfare; la quotidianità e la monotonia del lavoro si esprimevano insieme alla pericolosità nel sottosuolo, in quelle gallerie che **Verga** definisce "**tane da lupi**".

**Guy De Maupassant** così descrive lo sfruttamento minorile: "...*Ogni tanto si incontrano, intenti a salire la ripida scaletta, gruppi di bambini, carichi di cestini. Ansimano e rantolano, i poveri "carusi" schiacciati sotto il fardello. Hanno dieci, dodici anni, e rifanno quindici volte in un solo giorno l'abominevole viaggio, al prezzo di un soldo per ogni discesa. Sono piccoli, magri, giallastri, con occhi enormi e lucenti, e visi smunti dalle labbra sottili che mostrano i denti, brillanti con i loro sguardi. Questo sfruttamento rivoltante dell'infanzia è una delle cose più penose che si possano vedere....*"[3]

### Lo zolfo: mitologia e storia

Lo zolfo (dal latino *sulphur*) era già noto agli antichi, e viene citato nella storia. Altre fonti fanno derivare il termine *zolfo* dall'arabo *sufra*, che vuol dire giallo.

Lo zolfo fu citato da Omero sia come medicinale sia come arma incendiaria di guerra insieme al carbone e al catrame.

*Questi allor tali parole alla diletta  
nutrice rivolgea: Portami, o vecchia,  
il zolfo salutifero, e il fuoco,  
perchè l'albergo vaporar io possa.*

(**Odissea libro  
XXII**)

Così Ulisse purifica i luoghi dove sono  
stati uccisi i Proci

*... L'avventò, lo roto come paleo,  
E sul girone dello scudo al petto  
L'avversario feri. Con quel fragore  
Che dal foco di Giove fulminata  
Giù ruina una quercia, e grave  
intorno*

*Del sacro zolfo si diffonde il puzzo :  
L'arator, che cadersi accanto vede ...*

(**Iliade libro XIV,**)

**Apocalisse 20: 10** *E il diavolo, che li aveva sedotti, fu gettato nello stagno di fuoco e zolfo, dove sono anche la bestia e il falso profeta: saranno tormentati giorno e notte per i secoli dei secoli.*

Lo **zolfo** noto all'uomo da migliaia di anni deve il suo nome probabilmente alla parola araba *sufra* (giallo). Lo **zolfo di affioramento** veniva prelevato in tempi molto antichi, si sono infatti trovate vestigia minerarie risalenti al II secolo a.C.; veniva usato in medicina da tempo immemorabile, i Romani lo utilizzarono anche a scopo bellico mescolandolo ad altri combustibili.

**Plinio** ci dà notizia, che lo zolfo affiorante veniva raccolto mentre quello sotterraneo veniva estratto, veniva quindi fuso e solidificato in pani, ...*cuniculis effusum, perficitur igni*, (dalle nostre miniere versato, si è perfezionato con il fuoco).

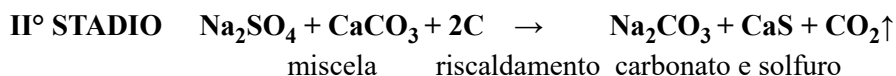
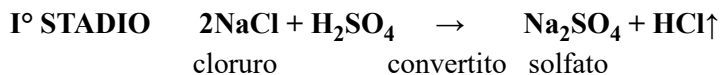
Nel XII secolo i **Cinesi** inventarono la polvere da sparo, miscela di nitrato di potassio (KNO<sub>3</sub>) carbone e zolfo.

I documenti che attestano la presenza di giacimenti di zolfo nelle Marche e nella Romagna risalgono all'anno mille e precisamente: nel 1047 - Pergamena dell'Archivio Arcivescovile di Ravenna per il centro di Borello; nel 1149 - Scritti nel Monastero di Fonte Avellana sulle "solfonaie" della zona di Pergola e Cagli; nel 1194 - Manoscritti notarili sullo zolfo a Serra S. Abbondio, presso il Castello di Campietro.[4]

Nel 1320 con la scoperta della polvere pirica, ci fu una nascita dell'attività estrattiva dello zolfo nelle valli del fiume Marecchia e del fiume Savio. Negli anni sessanta del secolo scorso ebbe inizio la chiusura delle miniere marchigiane, scomparsi quasi tutti i minatori, rimane solo il ricordo delle miniere di zolfo delle Marche e di un distretto minerario d'importanza mondiale. I giacimenti di zolfo marchigiano sono ancora nel sottosuolo.

Si hanno notizie certe della presenza in Sicilia dei giacimenti di zolfo nel periodo arabo, normanno, angioino e ancora nel quattrocento, cinquecento e seicento.

La storia dell'**industria zolfifera** dell'isola, l'estrazione sistematica dello zolfo e la sua esportazione ha inizio nel settecento, durante la dominazione borbonica, con la prima rivoluzione industriale[5]. Alla fine del settecento fu Nicolas Leblanc (1742-1806) ad inventare nel 1787 un nuovo metodo per ottenere la soda, che necessitava sia per lavare i panni che per la produzione del vetro. Il processo prevedeva di far reagire insieme sale, acido solforico, carbone e calcare. Il processo era, se si pensa allo stato della chimica del tempo, geniale.[6]



*Il carbonato di sodio veniva separato per lisciviazione*

## Lo zolfo alchemico




Lo **zolfo** era ritenuto dagli alchimisti l'elemento primordiale le cui *proprietà* erano *complementari al mercurio* e potesse essere trasformato in qualsiasi altro metallo e particolarmente in oro.

Lo zolfo (dal sanscrito *shulbari* significa "nemico del rame" in quanto lo zolfo reagisce facilmente con il rame, facendo perdere a quest'ultimo le sue proprietà metalliche) era già noto in epoca preistorica: gli Egizi lo conoscevano dal 1600 a.C.. Nella lingua inglese lo zolfo è chiamato *brimstone*, che significa pietra dell'orlo, in quanto si trova spesso sul bordo dei crateri di vulcani.

I primi alchimisti diedero allo zolfo il suo simbolo alchemico, un triangolo sopra una croce; attraverso i loro esperimenti scoprirono che il mercurio poteva combinarsi con lo zolfo, attraverso i loro esperimenti scoprirono che il mercurio poteva combinarsi con lo zolfo.

Al mercurio venivano associate le qualità femminili della Luna mentre lo zolfo era il simbolo maschile del Sole. Lo zolfo, in quanto principio maschile, era ritenuto in particolare il "*seme*" dal quale nascono e crescono i metalli, ritenuti entità vive come le piante e gli animali.

**Tabella** Simboli alchemici dello zolfo

		
zolfo	zolfo nero*	zolfo filosofico

\*Anticamente, era usato come simbolo dello zolfo nero, infatti lo si può trovare in questo indice di Niclasius Le Febure in "A Compleat Body of Chymistry" del 1664.

## Caratteristiche mineralogiche

Diffuso in tutto il mondo, lo zolfo si trova soprattutto nei pressi di sorgenti termali e zone vulcaniche. Sono frequenti anche i giacimenti associati a **depositi evaporitici** (ovvero costituiti da minerali cristallizzati in seguito all'evaporazione dell'acqua in cui erano disciolti)<sup>2</sup>. Si pensa che lo zolfo derivi dalla distruzione di solfuri e solfati da parte di particolari batteri (*solfo batteri*). Il nome è dato ai batteri che ossidano o riducono i composti minerali dello zolfo: quelli che lo ossidano possono essere autotrofi o eterotrofi, i batteri che riducono lo zolfo (*solforiduttori*) operano in ambiente anaerobico, in suoli impregnati d'acqua, acque putride ecc.. I batteri *solfoossidanti*, (*Thiobacillus thiooxydans*, *Thiobacillus ferroxydans*), esplica-

no la loro azione ossidante trasformando il ferro, lo zolfo e i solfuri in solfati.

La chiusura dello stretto di Gibilterra e l'intensa evaporazione delle acque marine portò ad un aumento progressivo delle concentrazioni saline favorendo una precipitazione selettiva iniziata dai termini meno solubili a quelli più solubili. L'origine del **giacimento solfifero di Peticara** è associato alla formazione dei depositi **evaporitici** avvenuta circa 6 milioni di anni fa nel periodo Messiniano. La crisi di salinità del mare Mediterraneo favorì la precipitazione del solfato di calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e la formazione di sedimenti denominati "*formazione gessoso-solfifera*". L'azione dei batteri potrebbe essere all'origine della presenza di zolfo che essi riuscirebbero a "estrarre" da acque contenenti sia  $\text{H}_2\text{S}$  che  $\text{SO}_4^{-2}$ , oppure attraverso la riduzione del gesso e dei solfati. Nel giacimento di Peticara fu ritrovato **il cristallo di zolfo più grande del mondo** (25 cm di lunghezza e 5 Kg di peso), ora ammirabile presso il Museo di Storia Naturale di Milano.

Lo zolfo appartiene alla **I° classe** (elementi nativi) della classificazione di Karl Hugo Strunz<sup>2</sup> (1910-2006). Pur essendo presente in molti minerali diversi è anche possibile trovarlo puro, non legato a nessun altro elemento. Si trova spesso in ammassi microcristallini, ma può anche formare dei bellissimi cristalli rombici. In entrambi i casi, il colore può variare dal giallo acceso, quando è puro, al al bruno o, addirittura, al quasi nero in presenza di impurità. I depositi di zolfo si formano mediante due differenti modalità (genesi sedimentaria e genesi vulcanica). In Italia sono presenti giacimenti che hanno avuto entrambe le modalità di formazione.

◆ **Genesi Sedimentaria:** zolfo sedimentario-biochimico (**solfare**)

L'origine delle **solfare** per l'Italia è legata al processo di evaporazione avuto durante l'ultima fase del Miocene (7 – 8 milioni di anni fa) allorché, nel bacino che ora costituisce il Mare Mediterraneo si ebbe la chiusura dello stretto di Gibilterra. Nel bacino ormai chiuso ebbe inizio un costante processo di evaporazione che portò alla formazione di grossi banchi di sale che documentano la fase di totale scomparsa di ogni traccia di acqua. Le più importanti solfare sono presenti in Italia (Sicilia, Romagna e Marche); in Spagna e negli Stati Uniti (Luisiana).

◆ **Genesi Vulcanica:** zolfo vulcanico (**solfatara**)

La genesi delle solfatara è legata al vulcanesimo tardivo. Gli zolfi della solfatara di Pozzuoli, di quella delle Eolie, di Milo (isola greca) e di alcune regioni asiatiche.

---

2. Karl Hugo Strunz, mineralogista tedesco a cui si deve la classificazione dei minerali. La classificazione prevede nove classi che considerano oltre ai criteri cristallografici anche la composizione chimica e l'aspetto cristallino.

L'aumento progressivo delle concentrazioni saline ha portato una graduale precipitazione selettiva a partire dai termini meno solubili a quelli più solubili. (Tabella 1)

**Tabella 1.** Schema della sequenza di deposizione che tiene conto della solubilità salina.

CaCO <sub>3</sub> (calcite)→CaSO <sub>4</sub> (anidrite)→CaSO <sub>4</sub> • 2H <sub>2</sub> O (gesso)→NaCl (salgemma) → MgSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O (epsomite)→KCl (silvite)→MgCl <sub>2</sub> • KCl.6H <sub>2</sub> O (carnallite) → MgCl <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O (bischofite) → borati
--

## Composti dello zolfo[7]

**Tabella 2.** Composti dello zolfo nei minerali

Solfuri	Sistema cristallino	Solfati	Sistema cristallino
Pirrotite* FeS Pirite, marcasite FeS <sub>2</sub> Calcopirite CuFeS <sub>2</sub> Arsenopirite FeAsS Marmatite (Zn,Fe)S	esagonale cubico tetragonale monoclino cubico	Anglesite PbSO <sub>4</sub> Anidrite CaSO <sub>4</sub> Barite o baritina BaSO <sub>4</sub> Celestina SrSO <sub>4</sub>	rombico rombico rombico rombico
Covellite CuS Calcocite Cu <sub>2</sub> S Erubescite, bornite Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	esagonale rombico cubico	Alabastro, gessoso CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O Selenite CaSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	monoclino
Antimonite, stibite Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	rombico	Ktenasite (Cu,Zn) <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	
Galena PbS	cubico	Epsomite MgSO <sub>4</sub> • 7H <sub>2</sub> O	microcristalli
Blenda o sfalerite ZnS	cubico	Fibroferrite FeSO <sub>4</sub> (OH) • 5H <sub>2</sub> O	rombico
Argentite o acantite Ag <sub>2</sub> S	rombico cubico	Kainite KCl • MgSO <sub>4</sub> • 3H <sub>2</sub> O	
Cinabro HgS	trigonale	Jarosit KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	trigonale
Bismutinite Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	rombico	Alunite KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> Allume di potassio KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 12(H <sub>2</sub> O)	trigonale
Solfo-selenio SeS		Brocantite Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	monoclino
Greenockite CdS	esagonale	Polialite K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	triclino
Meneghinite 4PbS•Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Plumosite Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	rombico rombico	Copiapite (Fe,Cu,Zn,Mg)Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> • 20H <sub>2</sub> O	triclino
Molibdenite MoS <sub>2</sub>	esagonale	Ferricopianite Fe <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O(OH) • 20H <sub>2</sub> O	triclino
Millerite NiS	trigonale	Linarite PbCuSO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	
*La pirrotite Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> (pirite magnetica) ha una struttura diversa e non appartiene al gruppo della pirite			

La **galena** è un *solfuro di piombo*, il nome deriva dal greco γαλήνη = mare calmo. Descritto per la prima volta da Plinio il Vecchio come minerale di piombo.

Spesso la galena contiene percentuali rilevanti di argento, per questa ragione è noto anche come piombo argentifero. È il principale minerale utile per l'estrazione di piombo e contenendo argentite costituisce il minerale principale da cui si estrae il piombo e l'argento. I principali giacimenti si trovano in Sardegna (Iglesiente).

La **blenda** o **sfalerite** dal greco σφαλερός (*sfalerós*, ingannatore) è il minerale da cui si estrae industrialmente lo zinco; il minerale è un solfuro di zinco di formula  $(Zn, Fe)S$ . Il nome greco gli è stato attribuito in quanto il minerale estratto veniva scambiato dai minatori, per galena. I tedeschi la chiamano *Zinkblende*.

La **pirite**, dal greco *pyr*, è un solfuro particolarissimo con lucentezza metallica, già noto ai tempi delle popolazioni **Incas, del Perù** ed **Aztechi del Messico** meridionale. Questo solfuro veniva spesso utilizzato per la creazioni di specchi, il blocco di cristallo veniva levigato da un lato che diventava quello riflettente mentre l'altro lato restava grezzo e convesso e si incidevano alcuni particolari disegni simbolici. Considerata una pietra potente dagli speciali poteri magici, spesso veniva utilizzata dagli sciamani Indiani del Nord America in medicina o nelle cerimonie di divinazione. La formula generale per i solfuri è  $AS_2$  (A = Au, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Ru). La pirite rappresenta un gruppo di minerali cristallini che da essa prende il nome essendo il minerale più comune del gruppo. La formula generale è  $AX_2$  (X = As, Bi, S, Sb, Se, Te) [8].

### Proprietà chimiche

Lo **zolfo** appartiene al VI° gruppo degli elementi secondo la classificazione di Mendeleev e Meyer (1869), ha numero atomico 16 e peso atomico 32.062

Gli stati di ossidazione più comuni sono: -2, +2, +4, +6.

Lo zolfo, simbolo chimico **S**, è un non-metallo che si trova in natura principalmente nelle **solfare** e nelle **solfatore**, in forma di zolfo cristallino o zolfo amorfo, spesso insieme a minerali caratteristici (*celestina*  $SrSO_4$ , *baritina*  $BaSO_4$ , *aragonite*  $CaCO_3$ ).

I **solfuri** sono composti chimici in cui lo zolfo è combinato con elementi metallici e semimetallici. Essi presentano spesso lucentezza metallica, sono teneri e con elevato peso specifico. Alcuni hanno lucentezza non metallica o sono più duri. Cristalli ben formati e con elevato grado di simmetria costituiscono la regola. Molti solfuri in polvere, come la pirite, hanno un odore sulfureo quando sono polverizzati. I solfuri sono suscettibili di degradazione e molti si disciolgono prontamente in acqua; questi minerali disciolti posso-

no in seguito essere ridepositati, il che crea ricchi depositi secondari di minerale grezzo. I **solfuri** si classificano in base al rapporto tra il metallo o il semimetallo e lo zolfo, il rapporto tra Metallo e Zolfo è 2:1 o 1:1. I più comuni sono la **pirite** (solfuro di ferro,  $\text{FeS}_2$ ), la **calcopirite** (solfuro di rame e ferro) e la **galena** (solfuro di piombo,  $\text{PbS}$ ). Tra i solfuri (come *minerali grezzi*) sono importanti, dal punto di vista economico, per l'estrazione dei metalli: la **sfalerite** (solfuro di zinco,  $\text{ZnS}$ ), il cinabro (solfuro di mercurio,  $\text{HgS}$ ) e la molibdenite (solfuro di molibdeno,  $\text{MoS}_2$ ).

La pirite è il solfuro più comune, non è un minerale grezzo del ferro, ma può essere ossidato per produrre l'acido solforico. Legati ai solfuri sono i rari **solfosali**, nei quali un elemento metallico è legato allo zolfo e a un semimetallo come l'antimonio, l'arsenico o il bismuto. La caratteristica peculiare dei solfosali, come i solfiti, è di essere minerali teneri, pesanti e friabili.

I **solfati** contengono l'anione solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Essi tendono ad essere da trasparenti a traslucidi, teneri, e molti sono fragili. I solfati si formano comunemente come evaporiti, negli ambienti sottoposti a forte evaporazione dove acque molto saline evaporano lentamente permettendo la formazione di solfati e alogenuri sulla superficie dei sedimenti; alternativamente, i solfati si possono trovare nei sistemi di condotti idrotermali associati ai solfiti, o come prodotti di ossidazione dei solfiti (triossolfato -2)  $\text{SO}_3^{2-}$ . Lo ione solfito composto di zolfo e ossigeno è un anione in cui lo stato di ossidazione è rispettivamente +4 e -2. I solfati possono essere suddivisi in minerali anidri e idrati. Il solfato idrato di gran lunga più comune è il gesso (solfato di calcio idrato,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). L'equivalente anidro del gesso è l'anidrite (solfato di calcio,  $\text{CaSO}_4$ ). Altri solfati da ricordare sono quelli del gruppo della barite, che ha la formula generale  $\text{XSO}_4$ : gli esempi includono la barite (solfato di bario,  $\text{BaSO}_4$ ), la celestina (solfato di stronzio,  $\text{SrSO}_4$ ) e l'anglesite (solfato di piombo,  $\text{PbSO}_4$ ).

I **solfiti**: gli ioni solfito sono anioni  $\text{SO}_3^{2-}$  composti di zolfo (stato di ossidazione +4) e ossigeno (stato di ossidazione -2). I solfiti sono utilizzati come additivi chimici nei cibi e come conservanti. Si trovano inoltre sotto varie forme:

**anidride solforosa**  $\text{SO}_2$  (IUPAC - diossido di zolfo), in alternativa, ossido solforoso o biossido di zolfo o ossido di zolfo (IV) è un gas incolore e solubile in acqua.

combustione in presenza di aria  $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$

combustione di acido solfidrico in aria  $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

arrostitimento di solfuri metallici (pirite)  $2 \text{FeS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{FeO}$

**bisolfito di potassio**  $\text{KHSO}_3$  (IUPAC -idrogenosolfito di potassio), in alternativa, bisolfito potassico, solfito acido di potassio, sulle etichette come additivo alimentare (**E228**).



In **tossicologia** la *Acceptable Daily Intake* (**ADI**) è pari a 0,7 mg per Kg di peso corporeo.

In chimica **solfosale** (*solfo-sale*) è un nome generico di sali che contengono zolfo al posto dell'ossigeno, molti solfosali si trovano in natura come minerali (per es., i solfoarseniati); si trovano anche composti chiamati (*ossi-solfosali*), in essi l'ossigeno non viene completamente sostituito dallo zolfo. I solfosali appartengono ad una categoria di minerali dello zolfo non ossidati e *diversi strutturalmente dai solfuri*. I solfosali possono essere considerati dei solfuri doppi in cui alcuni semimetalli (As, Sb e Bi) sostituiscono i metalli. Esempi di solfosali sono l'**enargite** ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), la **pirargirite** ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), **stephanite** ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ), **proustite** ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ).

**Paul Heinrich von Groth** (1843- 1927) riunisce i solfosali in **5 classi**, riferendosi alle solfoanidridi, come segue:

- 1. Solfoferriti e solfosali affini.** Comprendono **4 gruppi**, in cui sono inclusi fra gli altri, la *calcopirite*, l'*erubescite*, le *piriti d'argento*.
- 2. Solfoarseniti, solfoantimoniti, solfobismutiti.** Sono suddivisi in **17 gruppi**, secondo il rapporto fra il numero delle molecole di solfoanidride ( $\text{As}_2\text{S}_3$  o  $\text{GeS}_2$ ) e quelle di solfobase ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ). Tale rapporto varia da meno di 1:1 fino a 1:12 nella *poliargirite*  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 12\text{Ag}_2\text{S}$ .
- 3. Solfoarseniati, solfoantimoniati, solfovanadati.** Sono riuniti in un **1 gruppo**, in cui figura il solfosale di vanadio, la *sulvanite*  $\text{VS}(\text{SCu})_3$ .
- 4. Solfostannati e solfogeramanati.** Vi sono compresi due gruppi: nel primo si ha la stannina  $\text{SnS}_4 \cdot \text{FeCu}_2$ , e nel secondo l'*argirodite*, cubica,  $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$ .
- 5. Combinazioni di solfostannati e solfoantimoniti.**

### Gli isotopi

Gli isotopi sono nuclidi di un medesimo elemento chimico (con lo stesso numero atomico **Z**) che differiscono per il numero dei neutroni **N** (ad esempio  $^{32}_{16}\text{S}$ ,  $^{33}_{16}\text{S}$ ,  $^{34}_{16}\text{S}$ ).

Il termine *isotopo* deriva dal greco *ἴσος* e *τόπος* che significa “*stesso posto*”, tutti gli isotopi dello stesso elemento occupano lo stesso posto nella stessa casella della tavola periodica in quanto hanno lo stesso numero atomico [9]



Sono noti in natura gli isotopi:  $^{17}\text{S}$ ,  $^{18}\text{S}$  e  $^{20}\text{S}$  con le percentuali relative espresse in atomi: 95.0% ( $^{16}\text{S}$ ), 0.8% ( $^{17}\text{S}$ ), 4.2% ( $^{18}\text{S}$ ), 0.014% ( $^{20}\text{S}$ ).

### Fasi e strutture polimorfe dello zolfo

In natura sono presenti due fasi polimorfe:  $\alpha$  e  $\beta$

La fase  $\alpha$  cristallizza nella classe bpiramidale del sistema rombico.

La fase  $\beta$  cristallizza nella classe prismatica del sistema monoclinico.

### Strutture polimorfe

L'anello formato da otto atomi di zolfo disposti a corona ( $\text{S}_8$ ), è presente sia nella fase rombica  $\alpha$ , sia in quella monoclina  $\beta$ .

L'anello costituito da sei atomi di zolfo ( $\text{S}_6$ ) ha una simmetria ditrigonale.

La catena ad elica è presente nelle forme fibrose.

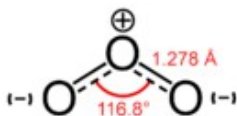
Durante il riscaldamento avviene la rottura degli anelli ottagonali che determina un aumento della viscosità legato alla struttura elicoidale della catena degli atomi di zolfo. In atmosfera normale si ha il passaggio dalla fase rombica a quella monoclina a  $119^\circ\text{C}$ .

In laboratorio sono state accertate altre tre fasi polimorfe ( $\delta$ ,  $\epsilon$ , X) ed una amorfa.

### Forme allotropiche

Esistono più di 30 forme allotropiche dello zolfo; le principali sono:  $\alpha$ -zolfo;  $\beta$ -zolfo (ciclo- $\text{S}_8$ ) covalente molecolare, monoclinico; zolfo plastico, catene polimeriche  $(-\text{S}-\text{S}-)_n$

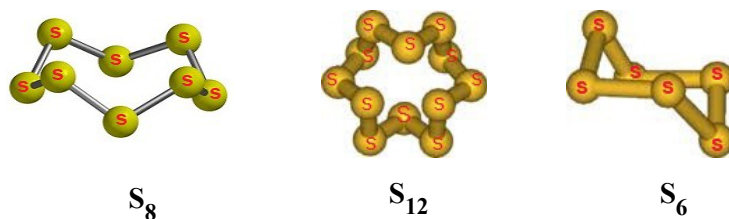
Lo zolfo gassoso esiste con due forme allotropiche, la prima è costituita da una molecola biatomica e viene detta dizolfo ( $\text{S}_2$ ); la seconda con molecola triatomica è detta trizolfo ( $\text{S}_3$ ) e la struttura molecolare è simile all' struttura dell'ozono ( $\text{O}_3$ ).



Lo zolfo naturale contiene principalmente cicloottazolfo ( $\text{S}_8$ ), assieme ad una piccola percentuale di cicloeptazolfo ( $\text{S}_7$ ) e una percentuale ancora più bassa di cicloesazolfo ( $\text{S}_6$ ).

Gli atomi dello zolfo cristallino sono riuniti in anelli di 8 atomi; la struttura del cicloottazolfo ( $\text{S}_8$ ) si rappresenta graficamente come due lettere W affiancate, unite per le estremità, in cui gli atomi di zolfo occupano i vertici delle W.

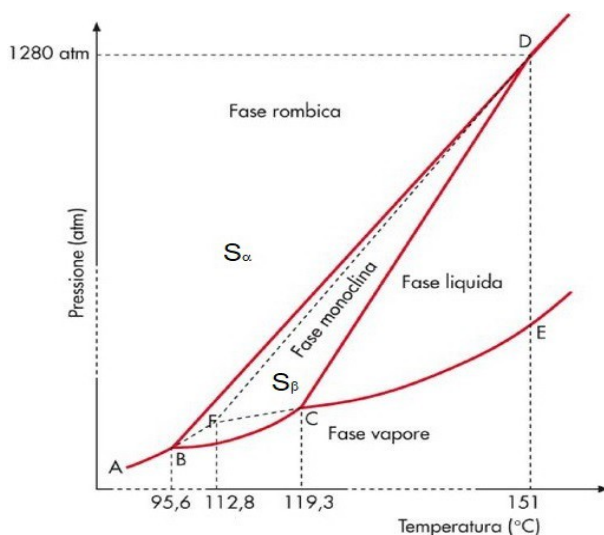
Dai dati sperimentali è emerso che le molecole  $\text{S}_8$ ,  $\text{S}_{12}$  e  $\text{S}_6$  sono le **più**



**stabili**, nello stesso ordine rappresentato in figura, probabilmente per ragioni di simmetria e per l'assenza di interazioni tra atomi vicini. Sono state inoltre create in laboratorio le forme allotropiche  $S_{12}$  e  $S_{18}$ .

Il **cicloottazolfo** può assumere i seguenti polimorfi:

- **zolfo  $\alpha$**  (o **zolfo ortorombico** o **zolfo rombico**): sotto tale forma lo zolfo mostra il suo caratteristico colore giallo, è opaco e fragile; questa forma si può preparare per cristallizzazione da una soluzione di zolfo in solfuro di carbonio ( $CS_2$ ); è stabile al di sotto dei  $96\text{ }^\circ C$ ;
- **zolfo  $\beta$**  (o **zolfo monoclinico**): i cristalli sono a forma di ago, cerosi e fragili, sempre di colore giallo; lo zolfo monoclinico si può preparare per cristallizzazione da zolfo fuso, ed è stabile fra  $96\text{ }^\circ C$  e  $119\text{ }^\circ C$ . (Figura 1)



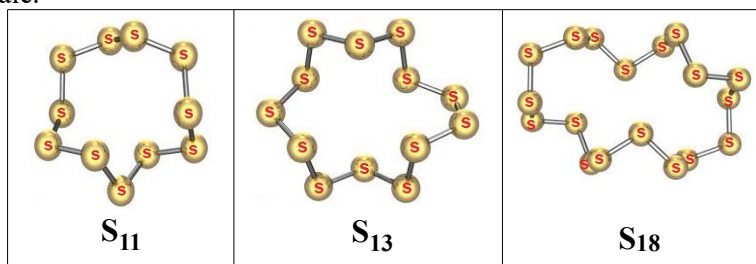
**Figura 1.** B = punto triplo di coesistenza delle fasi  $S_\alpha$ - $S_\beta$ -vapore ( $p$  0.01 mm Hg;  $T$   $95.6^\circ C$ ); C = punto triplo di coesistenza delle fasi  $S_\beta$ -liquido-vapore ( $p$  0.025 mm Hg;  $T$   $119.3^\circ C$ ); D = punto triplo di coesistenza delle fasi  $S_\alpha$ - $S_\beta$ -liquido ( $p$  1280 atm;  $T$   $151^\circ C$ ); F = punto metastabile (1 atm,  $T$   $112.8^\circ C$ ); AB = curva corrispondente alla sublimazione di  $S_\alpha$ ; BC = curva corrispondente alla sublimazione di  $S_\beta$ ; CE = curva corrispondente all'evaporazione dello zolfo liquido; BD = curva corrispondente alla transizione solido-solido  $S_\alpha$ - $S_\beta$ ; CD = curva corrispondente alla fusione-soldificazione di  $S_\beta$ . [10]

- **zolfo  $\gamma$** : presente in natura nella **rosickýite** (un minerale raro scoperto dal mineralogista ceco Vojtěch Rosický). La **rosickýite** è un minerale composto da un allotropo dello zolfo, non è stabile a temperatura ambiente e si trasforma nell'allotropo stabile zolfo  $\alpha$  (forma comune dello zolfo nativo).
- **zolfo amorfo** non contiene cristalli, in questo stato lo zolfo è duro, scuro ed elastico; questo stato si ottiene per rapido raffreddamento dello zolfo fuso ed è instabile, trasformandosi lentamente in zolfo rombico; la cristallografia a raggi X mostra che tale forma amorfa potrebbe avere forma elicoidale con 8 atomi per anello; anche lo zolfo colloidale e i fiori di zolfo sono forme amorfe che cristallizzano lentamente, sebbene queste due forme consistano di miscele di cristalli rombici e zolfo amorfo.

Dei **18 isotopi** dello zolfo quattro sono stabili:  $^{32}\text{S}$  (95,02%),  $^{33}\text{S}$  (0,75%),  $^{34}\text{S}$  (4,21%), e  $^{36}\text{S}$  (0,02%). L'isotopo  $^{35}\text{S}$  è sintetico gli isotopi radioattivi dello zolfo sono tutti a emivita breve. Lo **zolfo-35** si forma dall'impatto dei raggi cosmici nell'alta atmosfera con atomi di  $^{40}\text{Ar}$  ed ha una emivita di 87 giorni.

Isotopo	Presenza in Natura	Tempo di Dimezzamento	Modalità di Decadimento	Prodotto del Decadimento	Utilizzo Pratico
$^{32}\text{S}$	95,02%	Stabile con 16 neutroni			Si
$^{33}\text{S}$	0,75%	Stabile con 17 neutroni			Si
$^{34}\text{S}$	4,21%	Stabile con 18 neutroni			Si
$^{35}\text{S}$	sintetico	87,32 giorni	$\beta^-$	$^{35}\text{Cl}$	
$^{36}\text{S}$	0,02%	Stabile con 20 neutroni			
	<b>PN</b>	<b>TD (Emivita)</b>	<b>MD</b>	<b>PD</b>	<b>UP</b>

Quando i minerali a base di solfuro precipitano, il ripartirsi degli isotopi tra le fasi liquida e solida può provocare lievi variazioni nel tenore di  $^{34}\text{S}$  di minerali aventi origine simile; queste variazioni possono dare un'indicazione della temperatura cui è avvenuta la precipitazione. Le differenze nel contenuto di  $^{13}\text{C}$  e  $^{34}\text{S}$  di carbonati e solfuri permettono di risalire al pH ed alla durata (breve) dell'ossigeno del fluido da cui ha avuto origine il minerale.



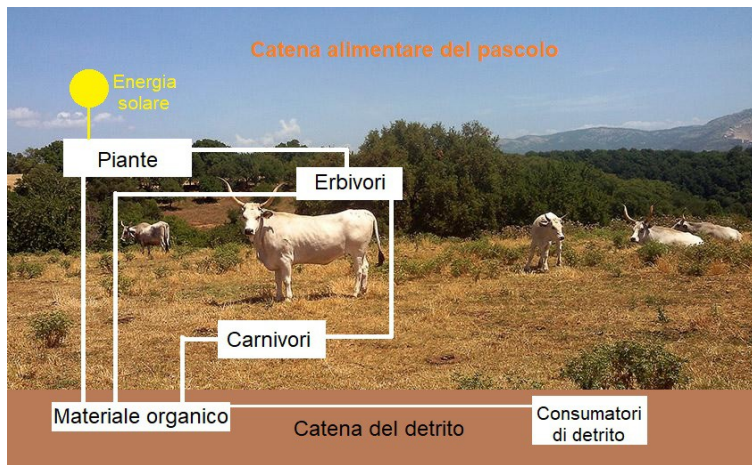
### Il ciclo biologico dello zolfo

Lo zolfo è un minerale presente sotto forma di solfuri e solfati in molti altri minerali, si ritrova di frequente puro allo stato nativo nelle regioni con vulcani attivi e sorgenti calde. È un elemento essenziale per tutti gli esseri viventi.

Il ciclo biologico dello zolfo è, come importanza, alla pari di quello del carbonio e dell'azoto, il carbonio viene fissato attraverso la fotosintesi ed è uno dei tre gradini fondamentali per la sintesi globale delle proteine; le altre due tappe coinvolgono l'azoto e lo zolfo.

Gli ecosistemi forestali assorbono lo zolfo sotto forma di **solfato** che proviene in massima parte dall'atmosfera a cui si somma il solfato che deriva dal dilavamento dei minerali. Le piante, quindi, assorbono lo zolfo sotto forma di solfato (*biochimica del ciclo dello zolfo*) e lo usano in alcuni amminoacidi sotto forma di ioni solfidrici mediante una riduzione assimilativa.

Lo **zolfo organico** (zolfo inorganico trasformato in organico) entra nelle catene del pascolo e del detrito (flussi di energia e produttività).



Nella catena del detrito avviene la regressione delle proteine (proteolisi) ad amminoacidi ad opera dei decompositori e lo zolfo viene liberato come acido solfidrico.

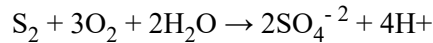
Negli ambienti anaerobi (paludi, fondi di laghi eutrofici, fanghi di estuari) parte dell'acido solfidrico (continua a muoversi all'interno di un sottociclo che si svolge tra i *solfobatteri anaerobi fotosintetici* e *batteri che attuano la respirazione anaerobica*).

Alcuni batteri fotosintetici ossidano l'acido solfidrico a molecola  $S_2$  o ione  $SO_4^{-2}$



altri come il *Desulfovibrio* usano come ossidante il solfato invece dell'ossigeno, producendo nuovamente acido solfidrico mediante una riduzione disassimilativa o desulfurizzazione.

Solfobatteri anaerobi fotosintetici possono anche ossidare parzialmente acido solfidrico a zolfo elementare; questo tende a depositarsi nei sedimenti e partecipa così a cicli aperiodici di lunga durata.



## Il ciclo dello zolfo

La composizione isotopica dello zolfo permette di risalirne alle fonti, naturali o artificiali. Lo zolfo arricchito di un particolare isotopo viene usato come tracciante in studi idrologici. Anche una differenza nelle abbondanze naturali può essere a volte sufficiente per studi del genere.

Noto già in tempi antichi, veniva usato già dal IX secolo a.C. come medicina, come facciamo ancora noi oggi.

Nell'industria ha ampio impiego per la produzione di medicinali, anidride solforosa, fiammiferi, esplosivi e anche antiparassitari.

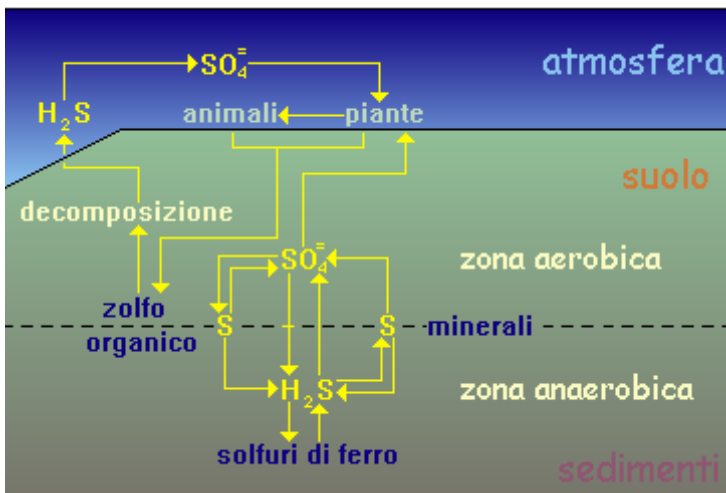
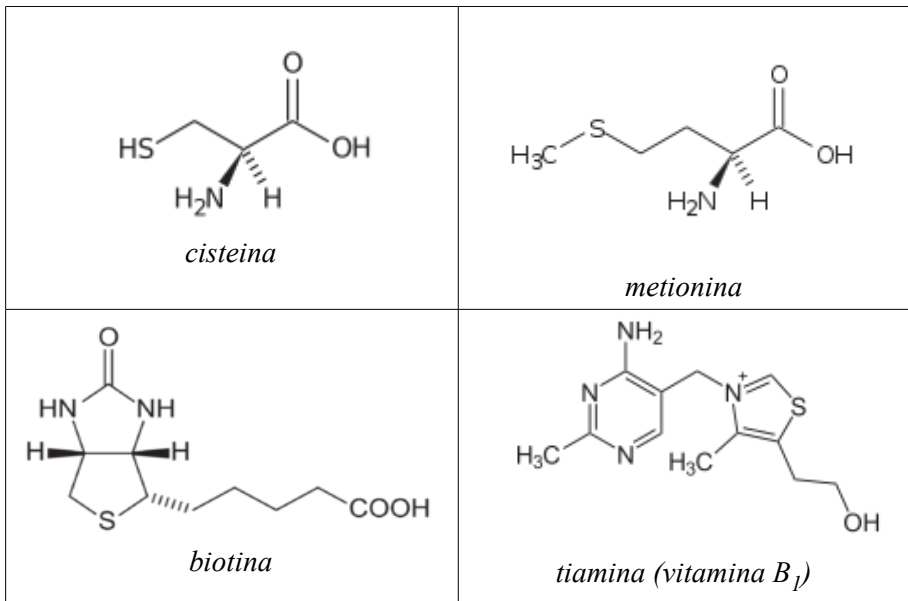


Figura 2. Rappresentazione schematica del ciclo dello zolfo

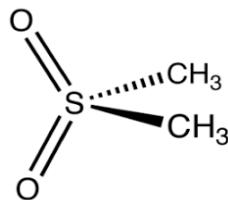
## Gli esseri viventi e lo zolfo

Lo zolfo è uno dei componenti fondamentali dell'organismo umano e di tutti gli esseri viventi; rappresenta l'elemento essenziale per la costruzione del tessuto connettivo. E' presente in due amminoacidi la *cisteina* C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S e la *metionina* C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S, e di conseguenza in molte proteine,

e in alcune vitamine come la **biotina**  $C_{10}H_{16}N_2O_3S$  e la **tiamina** (vitamina **B<sub>1</sub>**)  $C_{12}H_{17}N_4OS$ . di coenzimi, dell'insulina, del **glutathione**  $C_{10}H_{17}N_3O_6S$ , è un tripeptide tra i più potenti ed importanti fra gli antiossidanti prodotti dall'organismo. Lo zolfo è indispensabile per la formazione di **cartilagini, peli, capelli e unghie**, partecipa inoltre alla formazione di alcuni acidi biliari.



Il **metil sulfenil metano (MSM)**  $(CH_3)_2SO_2$  è tra i farmaci fondamentali nell'ambito delle terapie contro **artriti, artrosi, dolori ossei, tendinei e muscolari**. E' una forma di zolfo biologicamente attivo, in pratica è lo *zolfo organico* come si trova nel mare, nel suolo e nell'atmosfera, nella sua forma naturale. La **cheratina**, proteina presente nelle *unghie* e nei *capelli*, è ricca di zolfo. L'Msm è contenuto soprattutto nei **cibi di origine animale e nella verdura fresca**. Il latte crudo ne contiene il maggior quantitativo, ma lo zolfo organico tende a **volatilizzarsi per effetto del calore**.



Metil sulfenil metano

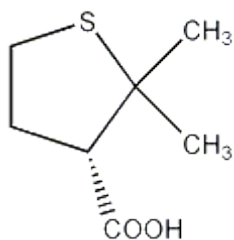
Per abbondanza è il **terzo minerale presente nel corpo umano**, dopo calcio e fosforo e svolge importantissime funzioni curative per il nostro organismo. Lo zolfo è contenuto sia in due amminoacidi essenziali (cisteina e metionina), che in altri amminoacidi (*omocisteina* e *taurina*) così come in alcuni enzimi molto importanti. Questo lo rende un elemento **indispensabile alla vita di qualsiasi cellula**.

È un minerale con **valenza curativa**, e la sua carenza determina dolore e **infiammazioni**, spesso associati a **patologie muscolari e scheletriche**.

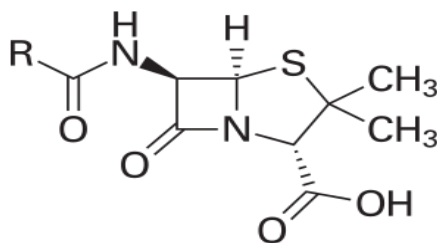
E' fondamentale per la funzione biologica degli enzimi. Ha un'**azione battericida**.

Contro la **micosi** si utilizza una Crema solfosalicilica a base di zolfo.

Lo zolfo è presente nella struttura chimica della **penicillina**. Le penicilline sono degli antibiotici<sup>4</sup> isolati dai prodotti del metabolismo di alcune specie di funghi del genere *Penicillium* tra cui il più conosciuto è il *Penicillium Chrysogenum*.



Anello tiazolidinico



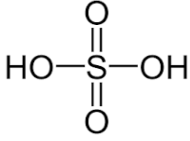
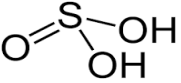
Struttura della penicillina

Il *Penicillium chrysogenum* è un fungo produttore di un antibiotico. E' caratterizzato da un micelio con conidiofori ramificati all'apice, i cui rami portano catene di conidi che hanno l'aspetto di "pennello" (in latino *penicillium*, da cui il nome penicilline).

4. Il termine indica farmaci in grado di rallentare o fermare la proliferazione dei **batteri**. Gli antibiotici si distinguono in **batteriostatici** se bloccano la riproduzione dei batteri impedendone la scissione e **battericidi** se uccidono direttamente il microrganismo. Possono essere di **origine naturale** (*antibiotico in senso stretto*) o di **sintesi** (chemioterapico).

**Impiego**

Lo zolfo è alla base di molti processi industriali tra i quali i più importanti sono, fuor di dubbio, la produzione di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e di acido solforoso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ).

Struttura formula e nomenclatura IUPAC	Produzione reazioni
 <p>acido tetraossosolfurico (VI)</p>	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ (reazione fortemente esotermica) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ (ossidazione) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (idratazione) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (acido solforico fumante)* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (idratazione)**
<p>*L'acido solforico fumante o <b>oleum</b> si ottiene aggiungendo il 30% di anidride solforica all'acido solforico.            ** Aggiungendo acqua all'oleum si riforma acido solforico (reazione fortemente esotermica)</p>	
 <p>Acido triossisolfurico (IV)</p>	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$

Lo zolfo può formare dei sali come il solfato di rame(II) ( $\text{CuSO}_4$ ) per l'utilizzo in agricoltura, può ossidare elementi riducenti come ferro (Fe) e zinco (Zn) e può essere riscaldato con il solfato di rame ottenendo il solfuro di rame(II) ( $\text{CuS}$ ). Altri impieghi sono la produzione di *polvere da sparo* e la *vulcanizzazione della gomma*. Si usa anche come fungicida e nella manifattura di fertilizzanti azotati:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . I solfiti si usano per sbiancare la carta e come conservanti nella frutta secca; altri usi sono nelle teste dei fiammiferi e nei fuochi d'artificio; il tiosolfato di sodio o di ammonio si usa in fotografia come fissante per pellicole o stampe fotografiche.

Il **solfuro di rame (I)**  $\text{Cu}_2\text{S}$  di colore-grigio nero, costituente della *calcosina*, si prepara per reazione diretta dei due elementi. Altra preparazione avviene per azione del solfuro di idrogeno sulle soluzioni di sali rameosi o sull'ossido rameoso. E' utilizzato come semiconduttore e nelle



applicazioni fotografiche. Le sue applicazioni includono anche l'uso in celle solari, vernici leggere, elettrodi e alcune varietà di lubrificanti solidi.

Il **solfo di rame (II)**  $\text{CuS}$  si trova come costituente della *covellite*, si ottiene come precipitato nero per azione del solfuro di idrogeno sulle soluzioni acquose dei sali rameici. Trova applicazione nelle celle solari, conduttori superionici, fotorivelatori, elettrodi, dispositivi elettroconduttori conversione fototermica rivestimento protettivo microonde assorbenti onda attiva radio, sensori di gas e polarizzatori radiazione infrarosso.

La cosiddetta "**magnesia**" si usa come lassativo, come esfoliante o nel giardinaggio come concime specifico per suoli carenti di magnesio. La magnesia, sale di magnesio dell'acido solforico, nella sua forma eptaidrata ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) è conosciuto come "**sale inglese**".

La Commissione europea, con l'approvazione a maggioranza degli Stati membri, ha **rinnovato** per un anno l'uso del **solfato di rame** o "**verde-rame**", nelle **coltivazioni biologiche**. Sono ammessi solo pesticidi derivati da fonti naturali. I composti del rame, compreso il solfato di rame, sono autorizzati come **battericidi** e **fungicidi** e impiegati in particolar modo nelle **vigne**, nella produzione di patate, **pomodori** e mele.

Il **verderame**<sup>5</sup> è un anticrittogamico a base di rame, un fungicida rameico con la funzione di combattere e prevenire le infezioni di funghi dannosi per la crescita e lo sviluppo di tutte le piante ornamentali, orticole e da frutto. La sua composizione cambia di volta in volta, in base al prodotto usato.

---

5. In agricoltura, il termine *verderame* detto anche *cuprico*, è usato per indicare la **poltiglia bordolese** che è un miscuglio di calce spenta (idrossido di calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e solfato rameico ( $\text{CuSO}_4$ ).

## Bibliografia

- [1] [https://www.liberliber.it/mediateca/libri/f/franchetti/la\\_sicilia\\_nel\\_1876/pdf/franchetti\\_la\\_sicilia\\_nel\\_1876.pdf](https://www.liberliber.it/mediateca/libri/f/franchetti/la_sicilia_nel_1876/pdf/franchetti_la_sicilia_nel_1876.pdf)
  - [2] Gastone Vuillier. "La Sicilia, impressioni del presente e del passato, Milano 1897"
  - [3] Guy De Maupassant. "Viaggio in Sicilia". Pietro Vittorietti Edizioni, Palermo 1998.
  - [4] <http://www.parcodellozolfodellemarche.gov.it/menu-sinistra/lo-zolfo/cenni-sulle-caratteristiche-chimiche-e-mineralogiche-dello-zolfo/>
  - [5] Vincenzo Consolo. "Di qua dal faro", collana Oscar scrittori moderni, Mondadori, Milano 2001.
  - [6] Giorgio Nebbia. "Nicolas Leblanc (1742-1806)". *Altronovecento. Ambiente Tecnica Società*. Rivista online promossa dalla Fondazione Luigi Micheletti. Brescia, 22 febbraio 2013.
  - [7] <http://www.pionierieni.it/wp/wp-content/uploads/elenco-minerali-e-loro-principali-caratteristiche.pdf>
  - [8] <http://polarizingmicroscopes.com/educational-resources/sulfate-minerals/>
  - [9] [http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Chimica\\_Generale.pdf](http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Chimica_Generale.pdf)
  - [10] [http://www.minerva.unito.it/Informazione/DidatticaFisici/2010/Lezioni\\_35\\_36.pdf](http://www.minerva.unito.it/Informazione/DidatticaFisici/2010/Lezioni_35_36.pdf)
- <http://www.chimica.unibo.it/it/risorse/files/elementi/s>  
<http://www.chimdocet-inorganica.it/file38.htm>



## Federchimica per la scuola

a cura di **Luigi Campanella**  
luigi.campanella@uniroma1.it

Si è svolta a Milano la tappa nazionale dell'European Youth Debating Competition (EYDC, [www.eydc.eu](http://www.eydc.eu)), l'iniziativa che vede protagonisti oltre 500 studenti di Scuole secondarie di II grado provenienti, oltre che dall'Italia, da Francia, Benelux, Germania, Polonia, Spagna e UK. Per il nostro Paese erano 80, da 10 scuole della Lombardia.

*“Rethink, reuse, recycle: how would you shape a sustainable future with plastics and petrochemicals?”.*

Questo il quesito di base, su cui hanno lavorato prima in classe, dopo un lavoro di preparazione al dibattito in inglese, attenendosi a regole ben precise, con proposte su come ridisegnare, riutilizzare e riciclare la plastica e i prodotti della petrolchimica per un futuro sempre più sostenibile.

Yuri Coppi, dirigente dell'Ufficio Scolastico Territoriale di Milano e città Metropolitana, ha salutato gli studenti con queste parole:

*“Quella di oggi è un'esperienza molto formativa. Il metodo del Debate, che include il lavoro di preparazione in classe, vi permette non solo di cogliere l'importanza di saper sostenere con competenza le vostre convinzioni (oggi in chimica, domani in quello che vorrete), ma anche di allenare la mente a confrontarsi con posizioni diverse. In un'epoca come la nostra vi sarà di grande aiuto. E' un'occasione privilegiata anche per acquisire competenze trasversali e capacità di gestire e rielaborare le informazioni. Complimenti per esservi messi in gioco su un progetto innovativo e creativo: fate tesoro di questi strumenti per cambiare il futuro”.*

*“Pensiero innovativo, creatività, sete di conoscenza e coraggio sono fondamentali per migliorare il mondo in cui viviamo”*, è la dichiarazione di Karl Foerster, Direttore Generale di PlasticsEurope.

Roberto Frassine, Professore al Politecnico di Milano, ha dato il via al dibattito con una breve dichiarazione a favore della petrolchimica e delle materie plastiche, mentre Giorgio Zampetti, Direttore di Legambiente, ha evidenziato alcune problematiche legate ad un cattivo utilizzo dei prodotti in plastica.

Una Giuria, composta da rappresentanti dell'industria, docenti ed esperti di EPCA e PlasticsEurope, ha assistito al dibattito e ha valutato le prestazioni dei ragazzi basandosi oltre che sulla loro preparazione, sulla capacità espressiva e sulla loro abilità di confrontarsi ed interagire.

### **I vincitori:**

1. Alice Soldati – Liceo Scientifico Vittorini di Milano
2. Manuela Abdel Sayed – Liceo Scientifico Vittorini di Milano
3. Elia Giannini – Istituto Tecnico Molinari di Milano
4. Valerio Venezia – Istituto Tecnico Cannizzaro di Rho
5. Stefan Eugeniev Apostolov – Istituto Tecnico Maggiolini di Parabiago
6. Nihad Fadene – Liceo Scientifico Bramante di Magenta

parteciperanno alla finale europea, a **Berlino** il prossimo **7 ottobre**, insieme ai finalisti provenienti da tutti gli altri Paesi, nell'ambito della 53° Assemblea di EPCA.

### ***Diversi i commenti raccolti.***

*Nathalie Debuyst*, responsabile EPCA per Comunicazione ed Education ha sottolineato l'importanza di questo progetto che contribuisce a sviluppare il dialogo tra i giovani offrendo loro la possibilità di acquisire competenze trasversali che li aiuteranno ad inserirsi in un ambiente in rapida evoluzione, indipendentemente dalle posizioni che occuperanno.

*Daniele Petrini*, AD SABIC Italia ha così commentato l'incontro: “Questa splendida iniziativa continua a confermare la voglia di impegno dei nostri giovani nel prepararsi ad un futuro migliore. Come nelle altre edizioni, la forma dibattito è quella che più di ogni altra dimostra le loro potenzialità. Un ringraziamento ai loro insegnanti che li supportano nella preparazione necessaria. E' per me sempre un piacere essere invitato come Presidente Onorario del dibattito”.

EPCA e PlasticsEurope hanno promosso per il quarto anno consecutivo l'European Youth Debating Competition per coinvolgere i giovani europei sulle questioni chiave che la società si trova ad affrontare ed avvicinarli allo studio delle discipline scientifiche (STEM). La tappa italiana del dibattito, per il terzo anno consecutivo, è stata realizzata in collaborazione con l'Ufficio Scolastico Regionale per la Lombardia - Ambito Territoriale di Milano e Città metropolitana.

## **Notizie**

Ho il piacere di comunicarvi che è attiva la pagina web del XVIII Convegno di Storia della Chimica (Roma, 8-10 ottobre 2019), organizzato dal Gruppo di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC) e dall'Accademia dei XL.

Collegandovi al sito del Gruppo ([www.gnfsc.it](http://www.gnfsc.it)) (<http://www.gnfsc.it>) potrete inviare il vostro contributo scientifico e l'iscrizione.

Ricordo che la scadenza per l'invio dei contributi è il 24 giugno 2019, mentre le iscrizioni scadono il 3 settembre 2019.

Il Convegno è patrocinato dalla SCI e i Soci SCI potranno iscriversi a tariffa agevolata.

**Marco Taddia**



AREE SCIENTIFICO–DISCIPLINARI

AREA 01 – Scienze matematiche e informatiche

AREA 02 – Scienze fisiche

AREA 03 – **Scienze chimiche**

AREA 04 – Scienze della terra

AREA 05 – Scienze biologiche

AREA 06 – Scienze mediche

AREA 07 – Scienze agrarie e veterinarie

AREA 08 – Ingegneria civile e architettura

AREA 09 – Ingegneria industriale e dell'informazione

AREA 10 – Scienze dell'antichità, filologico–letterarie e storico–artistiche

AREA 11 – Scienze storiche, filosofiche, pedagogiche e psicologiche

AREA 12 – Scienze giuridiche

AREA 13 – Scienze economiche e statistiche

AREA 14 – Scienze politiche e sociali

AREA 15 – Scienze teologico–religiose

*Il catalogo delle pubblicazioni di Aracne editrice è su*

[www.aracneeditrice.it](http://www.aracneeditrice.it)

Finito di stampare nel mese di luglio del 2019  
dalla tipografia «The Factory S.r.l.»  
00156 Roma – via Tiburtina, 912  
per conto della «Giacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale» di Canterano (RM)