

RICERCHE CHIMICHE SULLE MONETE DEL TESORO DI POPULONIA

Già agli inizi del 1941 il prof. A. Minto propose di studiare dal punto di vista chimico, le monete del tesoro rivenuto nel 1939 a Populonia in località detta « la Porcareccia »; per un complesso di cause la ricerca è stata più volte abbandonata e ripresa, sì che solo oggi è possibile riferirne i risultati.

Con il prof. Scamuzzi, che ha descritto e classificato i tipi monetali del tesoro (1), furono esaminate, prima del restauro, tutte le seicentoventisette monete d'argento, allo scopo di procedere alla scelta di un certo numero da sottoporre ad analisi. Delle monete, poche conservavano l'aspetto metallico, mentre la massima parte erano più o meno coperte da patine assai diverse; molte erano dalla patina addirittura deformate.

Basandosi sul diverso aspetto delle patine, furono scelte quaranta monete raggruppandole nei seguenti tipi:

- I - N. 3 didramme quasi completamente prive di patina;
- II - N. 3 didramme con zone di patina verde;
- III - N. 7 didramme completamente coperte di patina granulosa verde;
- IV - N. 5 didramme con zone di patina rossastra e forti rigonfiamenti;
- V - N. 2 didramme con spessa patina grigio piombo granulare e rigonfiamenti;
- VI - N. 4 didramme con patina grigio piombo granulare e zone di patina verde;
- VII - N. 6 didramme con patina grigio piombo granulare con rigonfiamenti e zone non intaccate;
- VIII - N. 5 didramme con zone di patina grigio piombo lucida;

(1) E. SCAMUZZI, *Tesoro di monete antiche rinvenute in Populonia*, in *St. Etr.* XV, 1941, pag. 141 sg.

- IX - N. 3 didramme con zone di patina grigio piombo e zone di patina verde scura;
- X - N. 1 didramma con ramatura nel verso e zone di patina grigio piombo lucida nel recto;
- XI - N. 1 didramma con patina rossastra e zone di patina verde.

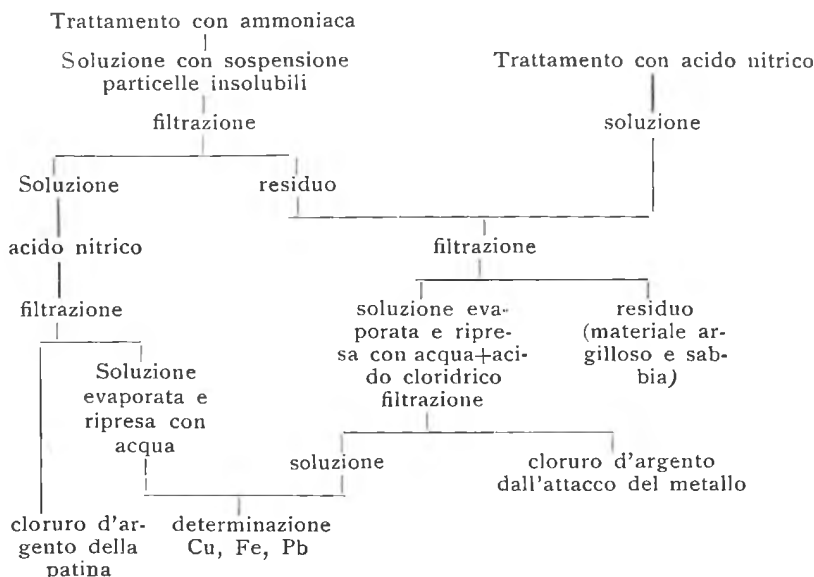
Il programma della ricerca era di effettuare l'analisi della patina di ciascun gruppo di monete e di procedere quindi allo studio del metallo di ciascuna moneta, allo scopo di rilevare eventuali relazioni fra patina e composizione del metallo, nonchè fra questa e tipi monetali.

Constatato che le patine grigio piombo erano costituite essenzialmente da cloruro d'argento mineralizzato, le monete sono state bollite prolungatamente, gruppo per gruppo, in ammoniaca concentrata; con questo trattamento si ottiene la dissoluzione del cloruro d'argento, mentre solo piccola parte delle patine cupriche passa in soluzione e la patina granulosa non viene per niente attaccata.

La soluzione ammoniacale ottenuta, addizionata di un eccesso di ammoniaca per disciogliere eventuali particelle di cloruro di argento distaccatesi meccanicamente, è stata filtrata per separare la sospensione insolubile e trattata con eccesso di acido nitrico. Il cloruro d'argento riprecipitato è stato filtrato quantitativamente, lavato e ridisciolto in ammoniaca; riprecipitato con acido nitrico è stato infine filtrato per crogiolo a setto poroso tarato, seccato e pesato. Le soluzioni riunite vengono evaporate e riprese con acqua.

Le monete provenienti dal trattamento con ammoniaca sono state successivamente immerse, una per una, in soluzione tiepida di acido nitrico di media concentrazione fino a scomparsa di ogni traccia di patina. Con la soluzione nitrica ottenuta si tratta a caldo il residuo insolubile in ammoniaca e si filtra; il residuo è costituito da materiale argilloso e da sabbia inglobati nella patina. La soluzione nitrica, evaporata e ripresa con acqua, è stata addizionata di acido cloridrico; la piccola quantità di cloruro d'argento che precipita, viene filtrata ed allontanata in quanto non proveniente dalla patina, bensì dall'attacco nitrico sul metallo delle monete. Sulla soluzione, unita a quella provenienti dal trattamento ammoniacale, si procede al dosaggio ponderale del ferro ed alle determinazioni elettrolitiche del rame e del piombo. Il procedi-

mento seguito per le determinazioni sulle patine è riassunto nel seguente schema :



Dopo aver asportata la patina, su alcune monete di ciascun gruppo si procede alla determinazione quantitativa dell'argento e del rame; su tutte le monete si effettua la determinazione del peso specifico e l'analisi spettroscopica.

Per il dosaggio dell'argento e del rame, mediante una fine punta da trapano si preleva dalle monete una piccola quantità del metallo in trucioli. Circa 0,3 grammi di metallo, sgrassato con etere etilico e seccato in stufa, sono pesati esattamente e trattati a bagno maria con 10 cm³ di acido nitrico al 50% in palloncino tarato da 50 cm³. Rimangono indissolte tracce imponderabili di oro e le soluzioni di alcuni campioni sono debolmente opalescenti per presenza di stagno. Dopo raffreddamento si porta a volume con acqua distillata.

Per il dosaggio dell'argento si prelevano dal palloncino, 10 cm³ di soluzione e si portano in un bicchiere da 100 cm³ diluendo con 40 cm³ di acqua distillata. Si titola potenziometricamente con soluzione N/20 di cloruro di potassio usando un elettrodo di ioduro d'argento. Come elettrodo di confronto è stato impiegato un elettrodo a solfato mercurioso anzichè a calomelano, per evitare la diffusione dello ione cloro nella soluzione da titolare.

N° progressivo	TIPO MONETALE (*)	Stato di conservazione	Peso in grammi prima dell'attacco	M E T A L L O		P A T I N A										
				Analisi chimica	Analisi spettroscopica	% materiale estraneo (argilla e sabbia) sul peso totale delle monete		% sali metallici sul peso totale delle monete		Composizione della patina metallica						
				Ag %	Cu %	Pb	Bi	Sb	Sn	Fe (X)	Au	AgCl %	CuO %	Fe2O3 %	PbO %	
1	I - Didramme quasi completamente prive di patina.	B In basso C3	8,28	10,45	97,0	1,8	1,2	xxxx	x	xxx (X)	x	—	—	—	—	—
2	A In basso	C4	8,23	10,47	96,8	2,2	1,0	xxx	x	xx	x	—	—	—	—	—
3	A in basso	C4	8,16	10,47	97,0	2,4	0,6	xxx	x	xx	x	—	—	—	—	—
4	B In basso	C4	8,43	10,45				xxx	x	x	x	0,35	0,24	8,8	71,5	19,7
5	C In basso	C4	8,32	10,45				xxx	x	x	x	0,35	0,24	8,8	71,5	19,7
6	B	C4	8,57	10,45				xxx	x	x	x	0,35	0,24	8,8	71,5	19,7
7	C In basso	C4	8,47	10,21	88,6	7,6	3,8	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
8	A In basso	C4	8,57	9,32	89,3	7,8	2,9	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
9	B In basso	C4	8,23	9,56	89,3	7,8	2,9	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
10	B In basso	C3	8,07	9,21	19,8	78,1	2,1	xxx	x	x	x	2,71	2,74	37,4	61,1	1,8
11	A In basso	C3	8,40	10,18				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
12	C In basso	C3	8,53	10,26	91,1	8,2	0,7	xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
13	C In basso	C3	8,50	10,13				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
14	C In basso a d.	C4	8,37	10,36	95,5	2,6	1,5	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
15	A In basso	C4	8,41	10,38				xxx	x	x	x	3,96	0,6	28,5	34,4	34,6
16	A In basso	C3	8,36	10,25				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
17	D	C3	8,40	10,27	95,2	2,8	2,0	xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
18	B In basso	C3	7,42	10,40				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
19	D	C4	10,90	10,36	94,7	4,2	1,1	xxxx	x	x	x	0,29	44,8	96,7	1,3	1,8
20	A	C4	9,89	10,31				xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
21	A In basso	C4	9,00	10,17	92,6	5,5	1,9	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
22	A	C4	8,91	10,32				xxx	x	x	x	4,12	17,06	93,4	5,44	1,1
23	A In basso	C4	8,67	9,54	92,2	5,3	2,5	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
24	A In basso	C4	8,57	9,16				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
25	A	C4	8,56	10,36	93,7	5,2	1,1	xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
26	A In basso	C4	8,05	10,33				xxx	x	x	x	2,02	4,58	94,4	1,9	3,5
27	A In basso	C4	8,27	10,28	92,1	6,0	1,9	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—
28	Non identificabile	C4	9,06	10,21				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
29	R/2 caduceti contrapp	C4	8,64	10,30				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
30	B	C4	8,46	10,35				xx	x	x	x	—	—	—	—	—
31	B In basso	C4	7,67	10,29				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
32	B In basso	C3	8,03	10,37	95,8	3,7	0,5	xxx	x	x	x	0,34	1,34	93,0	4,8	2,0
33	A In basso	C3	8,49	10,27	93,7	4,9	1,4	xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
34	A In basso	C4	8,48	10,38				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
35	A In basso	C3	6,79	8,72				xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
36	B In basso	C3	8,41	10,11				xxx	x	x	x	1,64	0,85	4,1	86,3	9,5
37	B In basso	C3	8,42	10,19	90,6	8,7	0,7	xxx	x	x	x	—	—	—	—	—
38	B In basso	C4	8,39	10,22	90,3	9,2	0,5	xxx	x	x	x	0,29	0,43	4,4	95,6	tracce
39	Senza impronta	—	7,38					xxx	x	x	x	0,32	30,7	69,2	—	—
40	B	C4	8,46	10,33	92,7	6,7	0,6	xxx	x	x	x	10,91	0,32	30,7	69,2	—

(*) A - Proleme di Gorgone di prospetto.
B - Proleme di Gorgone di rovescio, diademata.

C - Proleme di Gorgone di prospetto, con capelli stilizzati sopra il didramma a piccoli archi.
D - Proleme di Heracles di prospetto.

Per la determinazione del rame si prelevano 25 cm³ della soluzione nitrica e si pongono in una vaschetta da 34 cm³ (spessore 2 cm) di un colorimetro Hellige a cella fotoelettrica; si aggiungono 5 cm³ di ammoniaca concentrata e 4 cm³ di acqua distillata e si colorimetra per confronto con una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento di titolo approssimativamente eguale a quello della soluzione da esaminare. I risultati si estrapolano su di un grafico di taratura effettuato con soluzioni titolate di nitrato rameico contenente nitrato d'argento in quantità tale che il rapporto fra rame ed argento sia pari a quello medio delle monete.

L'analisi spettroscopica è stata effettuata con uno spettroscopio Hilger E, facendo scoccare un arco fra le monete da esaminare ed un filo d'argento spettroscopicamente puro, preparato riducendo con formaldeide una soluzione ammoniacale di cloruro d'argento purificato per numerose, successive precipitazioni; si usa una differenza di potenziale di 60 V. con un'intensità circa 6 A.

I risultati di tutte le ricerche effettuate sono riportati nel quadro riassuntivo. Si può osservare:

1) Il peso specifico si aggira fra 9,5 e 10,5 per la maggior parte delle monete ad eccezione di 4 (n. 8, 10, 25, 36) nelle quali si scende a valori inferiori; 2 di queste sono risultate essere « subaeratae » (2). Nelle altre due, il peso specifico basso deve essere attribuito a soffiatura della lega, a cui è anche da ascrivere la vasta fluttuazione del peso specifico della massima parte delle monete, non in relazione col contenuto d'argento.

2) Le monete prive di patina hanno un contenuto d'argento superiore al 96%.

(2) A. MINTO, « *Populonia* », Ist. di studi Etruschi, 1943, pag. 220. Come è noto si indicano col termine « subaeratae » (Fourrées per i francesi) monete con l'anima di metallo vile (rame, ferro, piombo, stagno) rivestite di una foglia d'argento (o di oro) e sottoposte successivamente all'impressione monetaria (E. BABELON, *Monnaies de la Rep. Romaine*, Paris 1885 vol. I, pag. LIII). Primi esempi di subaeratae sono stati ritrovati in piccola quantità nella numismatica greca ed attribuiti ad opera di falsari o ad emissioni pubbliche in periodi di particolare gravità; a questo proposito dice LENORMANT (*La monnaie dans l'antiquité*, vol. I, pag. 221) « dès qu'il y a dès monnaies, des feussaires ont cherché à les imiter fraudoleusement »! Monete subaeratae furono riconosciute da BIANCHI BANDINELLI (*St. Etr.* IV, 543) anche nel tesoretto di monete populoniesi ritrovato a Montalcino.

3) Le monete che presentano patina ramica, hanno un contenuto in rame che non è inferiore al 6-7%.

4) La patina di cloruro d'argento sembra sia in relazione con la presenza nella lega, di metalli del V gruppo (bismuto ed antimonio), rivelabili spettroscopicamente con notevole intensità nelle monete dal numero 19 al numero 35. Questa constatazione, che, per escludere la casualità, dovrebbe essere confermata dallo studio di più vasto materiale, porterebbe a concludere che i metalli del V gruppo favoriscono l'attacco dell'argento da parte di soluzioni di cloruri, cosa del resto assai plausibile.

5) Nessuna relazione è individuabile fra la composizione della lega e il tipo monetale.

G. SPERONI e L. MORI