

RICERCHE SPETTROFOTOMETRICHE SUL « BLÙ EGIZIANO » *

I colori blù minerali impiegati nell'epoca romana erano, quasi esclusivamente, forniti da composti del rame. Si preparavano, sembra, per fusione a partire da limatura oppure da ossido di rame, da carbonati od ossidi di sodio e di calcio, da sabbia silicea.

I più rinomati di essi erano il « Blù Egiziano » e la « Fritta di Alessandria ». Proprio ad Alessandria di Egitto, infatti, sorse e si perfezionò la produzione dei pigmenti blù a base di rame, che, solo più tardi, furono fabbricati anche in Italia.

Ecco come Vitruvio (VII, 9) descrive la preparazione della Fritta: « La preparazione del blù fu, inizialmente, inventata ad Alessandria e, successivamente, Nestorius ne ha impiantata una fabbrica a Pozzuoli. L'invenzione è ammirevole: si macinano insieme della sabbia e del *natri flore* (sodio carbonato), si aggiunge della limatura di rame, si annaffia il tutto con un po' d'acqua in modo da farne una pasta. Si suddivide la pasta in diverse palle, che si lasciano seccare. Infine si scalda in vaso di terra sopra un fornello, di modo che, per la violenza del fuoco, la massa entri in fusione trasformandosi in una sostanza vetrosa di colore blù ».

Il Blù Egiziano possiede pregevoli caratteristiche di brillantezza, solidità e resistenza: residui in ottimo stato di conservazione furono ritrovati ed esaminati da H. Davy, nelle decorazioni del soffitto e sulle pareti delle camere dei Bagni di Tito. A Pompei, durante uno scavo eseguito nel maggio del 1814, fu scoperto un piccolo vaso contenente un colore blù pallido, che risultò essere una mescolanza di carbonato di calcio e di Fritta di Alessandria.

* Esprimo i miei più vivi ringraziamenti al Prof. Giorgio Piccardi per i preziosi consigli fornitimi.

Le ottime qualità sopraricordate hanno spinto diversi sperimentatori a tentare la riproduzione dei pigmenti Egiziani. Ricordo il tentativo di B. V. Ivanov e Colleghi (1) che partirono da rame, ossido di rame, carbonato o acetato di rame, mescolati con carbonato di calce, silice, carbonato alcalino, e quello di Schippa e Torraca (2). Più di recente, presso l'Istituto Chimico per Materiali Ceramici di Bologna, la Dott.ssa Laura Nicolini ha preparato, partendo da miscele di silice, ossido di calcio ed ossido di rame, alcuni pigmenti le cui caratteristiche sembrano molto simili a quelle del Blu Egiziano.

Su questi pigmenti e su alcuni campioni di Blu originale furono eseguiti, presso il nostro Istituto, dei controlli comparativi spettrofotometrici. La corrispondenza delle curve di colore ottenute risultò effettivamente molto buona.

Successivamente, nell'Aprile del 1961, la Sovrintendenza alle Antichità d'Etruria ci affidò, per l'esame, alcuni frammenti prelevati da un piccolo vaso di materiale vetroso blu, che era stato ritrovato nella « Tomba della Montagnola » di Quinto Fiorentino. L'origine di questa tomba, scoperta nella primavera del 1959 dai Dott.ri Giuseppe Toderi e Fiorenza Vannel, sembra risalire al VII secolo a.C., cioè al così detto periodo « orientalizzante ». L'esame dei frammenti rivelò che la colorazione del vasetto era dovuta ad un pigmento a base di rame, silice, ossido di calcio, cioè ad un pigmento del tipo del Blu Egiziano.

Secondo i ricordati Schippa e Torraca, il Blu Egiziano avrebbe, approssimativamente, una composizione $4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CaO}$ e formerebbe un composto dimetrico, appartenente al sistema tetragonale. Niente di più preciso, attualmente, si sa della struttura di questi pigmenti: neanche numerosi esami Roentgenografici hanno dato risultati esaurienti (3). Per questa ragione, in collaborazione con la Dott.ssa Nicolini, ritenni interessante insistere nelle ricerche spettrofotometriche, confrontando le caratteristiche spettrali dei pigmenti con quelle di alcuni composti di

(1) B. V. IVANOV, A. I. ZVETKOV, I. M. SHUMILO, articolo recensito da *Chem. Z. Blatt.* I, 1940, p. 1479.

(2) G. SCHIPPA, G. TORRACA, *Rassegna Chimica* VI, Nov.-Dic. 1957.

(3) L. NICOLINI, M. SANTINI, *Boll. Ist. Cent. Restauro* XXXIV-XXXV, 1958, p. 59.

rame, sperando di poter ottenere qualche dato indicativo sulla composizione e sulla struttura dei pigmenti medesimi.

Gli esami spettrofotometrici furono effettuati impiegando i normali metodi spettrofotometrici di riflessione su polveri. Cia-

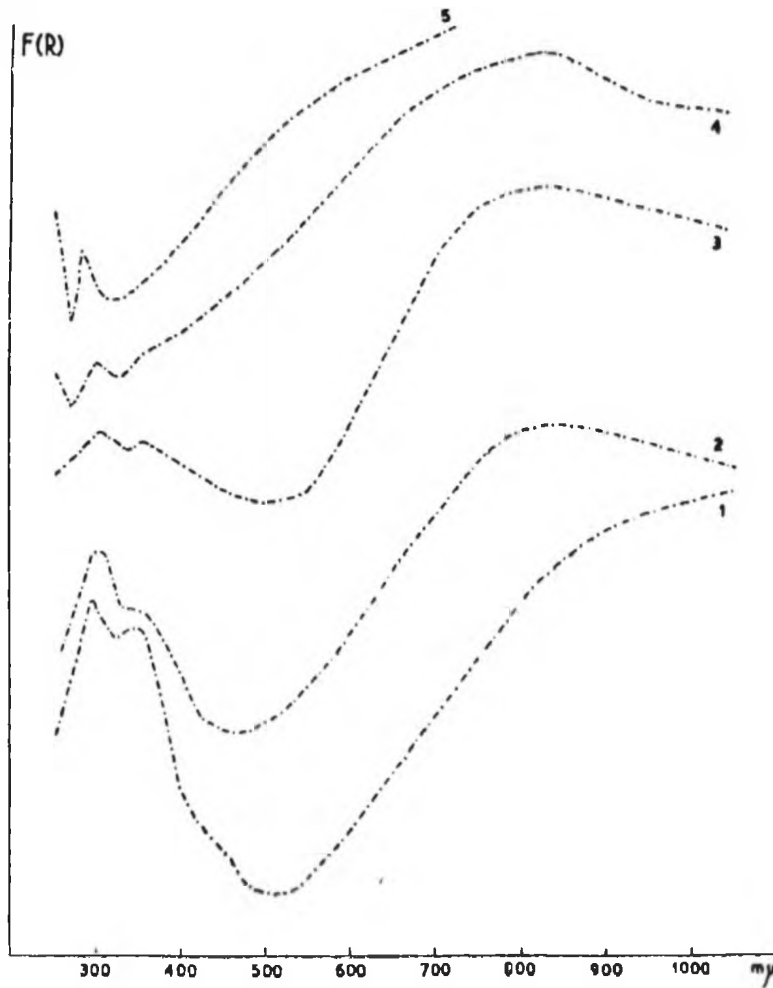


fig. 1. - 1. Dioplasio; 2. Crisocolla; 3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4. Pigmento; 5. CuO .

scun campione fu miscelato e macinato a lungo con ossido di magnesio in polvere, allo scopo di ottenere una maggior definizione delle curve di colore. Per la misura dell'assorbimento si

tenne conto della funzione di riflessione $F(R)$ secondo Kubelka e Munk (4).

I pigmenti esaminati avevano una colorazione blu intensa, simile a quella del solfato e di altri sali idrati di rame, con tonalità leggermente più cupa. Il loro spettro è riportato alla *fig.* 1 (curva 4).

Tra i silicati di rame naturali, presentano colorazioni simili la Crisocolla (metasilicato di rame diidrato), il Dioplasio (metasilicato monoidrato) e la Cuprorivaite, menzionata come minerale vesuviano dal Minguzzi nel 1938.

Le curve di colore dei due primi minerali sono riportate nella *fig.* 1, unitamente a quelle dei pigmenti, del solfato di rame eptaidrato e dell'ossido rameico. Tra gli spettri di questi composti, solo quello del solfato di rame (in cristalli) è menzionato nella letteratura.

Tra i vari spettri ottenuti esistono alcune similitudini significative. La curva di assorbimento dei silicati di rame naturali ripete fedelmente, dal punto di vista qualitativo, l'andamento di quella del solfato di rame idrato. La curva dei pigmenti risulta, in certo qual modo, formata dalla sovrapposizione di quella dell'ossido e del solfato. Sembra pertanto giustificato avanzare qualche ipotesi orientativa sulla relativa costituzione di questi prodotti.

Il solfato di rame eptaidrato possiede una struttura ottaedrica irregolare (5). Ciascun atomo di rame è coordinato planarmente da quattro atomi di ossigeno, appartenenti ad altrettante molecole di acqua, e da due atomi di ossigeno, appartenenti ad anioni SO_4^{2-} , disposti sui vertici inferiori e superiori dell'ottaedro irregolare. Le caratteristiche spettrali di colore sembrano dovute al — tetraacquoione — con la sua coordinazione quaternaria planare. Il solfato di rame anidro è infatti incolore.

Anche nella struttura del Dioplasio esistono atomi esacoordinati. Secondo H. G. Heide (6), l'ordinamento di questo silicato presenta anelli $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{2-}$ sovrapposti gli uni agli altri in modo da formare una specie di tubo, tenuti insieme da ioni rame. Questi si trovano al centro di ottaedri irregolari e sono coordinati planarmente da quattro atomi di ossigeno, appartenenti a

(4) P. KUBELKA, F. MUNK, *Zeit. Techn. Physik* XXI, 1, 1905.

(5) W. HUCKEL, *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*, I, 1950.

(6) H. G. HEIDE, *Naturwiss.* XLI, 1954, p. 402.

tetraedri SiO_4 , e da due atomi di ossigeno, posti sugli altri vertici dell'ottaedro e appartenenti a molecole di acqua disposte, a loro volta, tra gli anelli Si_2O_7 (fig. 2).

La similitudine tra gli spettri del solfato e del dioptasio risulterebbe pertanto giustificata dalla natura della coordinazione del rame, molto simile nei due casi. Le differenze quantitative osservate potrebbero essere dovute alla diversa provenienza degli atomi di ossigeno che determinano la coordinazione planare quaternaria, appartenenti, nel primo caso, a molecole di acqua, nel secondo, a tetraedri SiO_4 .

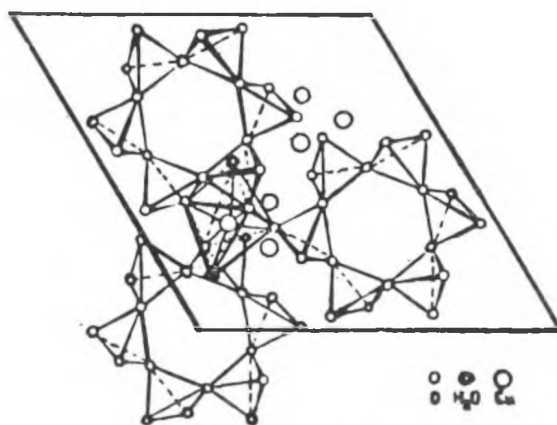


fig. 2. - Struttura del Diopasio secondo H. G. Heide.

Nel caso dei pigmenti sembrerebbe di dover ammettere la presenza di un ugual tipo di coordinazione. Si potrebbe pensare ad una struttura simile a quella del dioptasio od, anche, ad una più semplice, in cui un atomo di rame risulterebbe coordinato da tre atomi di ossigeno provenienti da due diversi tetraedri SiO_4 e da un quarto atomo di ossigeno proveniente da una molecola di acqua (fig. 3).

La similitudine osservata tra lo spettro del CuO e quello dei pigmenti potrebbe essere giustificata ammettendo l'esistenza di anelli in cui l'ossigeno in posizione 4 appartenesse a molecole di CuO . Le valenze rimaste libere verrebbero saturate da ioni calcio, provenienti dall'ossido aggiunto al momento della fusione. Lo stesso calcio potrebbe fungere da elemento modificatore di reticolo. Silice libera e prodotti vetrosi, che secondo A. S. Be-

reshnoi (7), si formerebbero, al di sopra di 600° C, nel sistema CuO - SiO₂, potrebbero costituire, a loro volta una fase omoge-

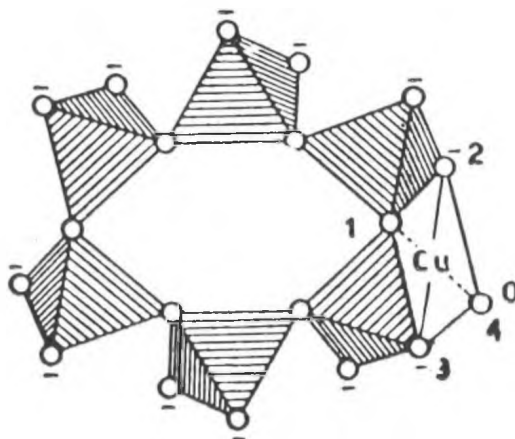


fig. 3. - Struttura possibile per il Pigmento.

nea insieme ai gruppi sopra ricordati e renderebbero conto degli incerti risultati degli esami Roentgenografici.

RENZO BAISTROCCHI

(7) A. S. BERESHNOI, L. I. KARJAKIN, I. J. DUDAWSKI, articolo recensito da *Chem. Z. Blatt.* 1954, p. 7144.