

RICERCHE CHIMICHE SOPRA UN VASO DI BRONZO DI VULCI

L'oggetto di questo studio è un vaso ritrovato nella zona di Vulci (Acrocasano) lungo la Radicata; è di forma snella, ad anfora, e presenta le tracce della saldatura di una sola ansa, ritrovata staccata dal vaso stesso. L'ansa presenta un'allargatura a disco alla saldatura superiore, quindi si inizia sottile, si ingrossa nella curvatura, si assottiglia di nuovo e termina alla saldatura inferiore con una allargatura a motivo decorativo con volute; al centro della parte allargata presenta un dorso assai rilevato che potrebbe rappresentare uno scarabeo. La patina dell'ansa è malachitica, bellissima; quella del vaso è anche malachitica, ma in alcuni punti è granulosa.

Il vaso è in alcune parti assai corrosivo. Nei punti in cui era la saldatura tanto nel vaso, quanto nell'ansa, resta un materiale scaglioso, grigio verdastro che si stacca facilmente.

Abbiamo prelevato alcuni piccoli pezzetti del vaso e li abbiamo ridotti con idrogeno in modo da riportare gli ossidi a metalli, dato che non era possibile avere una quantità sufficiente di metallo pulito allontanando la patina meccanicamente. Trattata con acido nitrico (densità 1,2) una quantità di lega pesata esattamente, si ottiene un residuo di acido metastannico che si filtra e si pesa come ossido stannico. La soluzione filtrata contiene il rame e gli altri eventuali costituenti della lega sotto forma di nitrati; su di essa, portata al volume di 100 cm³, si procede al dosaggio del rame e del piombo col metodo polarografico.

Il piombo si determina unendo 10 cm³ della soluzione nitrica, corrispondente a 2-3 centigrammi di lega, a 10 cm³ di idrossido di potassio al 25% e versando nella soluzione torbida così ottenuta 5 cm³ di cloridrato di idrossilamina al 2%. In questo modo si ottiene, anche a temperatura ordinaria, la completa precipitazione del rame come ossidulo, mentre tutto il piombo rimane in soluzione come piombito potassico. Si aggiungono ancora 2 cm³ di so-

luzione di tilosio all'1% agitando bene e il liquido ottenuto si sottopone direttamente, senza filtrare, alla misura polarografica operando fra 0 e $-0,6$ volta.

Il rame viene dosato in soluzione ammoniacale contenente solfito sodico, allo scopo di eliminare le interferenze delle onde dell'ossigeno atmosferico.

Il ferro e lo zinco risultano assenti. I risultati ottenuti sono i seguenti: rame 82,2% - stagno 16,5% - piombo 0,6%.

Una volta staccato e raccolto accuratamente il residuo della saldatura, l'ansa si rivela di un bronzo giallo scuro, perfettamente omogeneo, di ottima fusione, da cui si preleva, a mezzo di uno speciale trapano forato, un cilindretto di lega. Tra questo, fermato in un morsetto, e l'ansa si accende un arco usando una corrente continua di 100 volta e circa 6 ampères e si effettua uno spettro fra 5000 e 2200 Å con uno spettroscopio Hilger E 37. Dall'esame accurato dello spettro si deduce la presenza dei seguenti elementi: rame, stagno, piombo, ferro, argento, zinco. Il rame, lo stagno ed il piombo compaiono con molte ed intense righe, specialmente il primo. Il ferro con poche righe deboli. L'argento e lo zinco essenzialmente con le loro righe ultime.

Si procede quindi all'analisi quantitativa della lega. Pesato circa un grammo di lega, preventivamente lavata con alcool e con etere, la si tratta con acido nitrico (densità 1-2). Lo stagno passa così ad acido metastannico che viene filtrato e quindi pesato come ossido stannico. Alla soluzione contenente i nitrati di rame, piombo e ferro, si addiziona acido solforico, si porta a secco e si riprende con acqua ed alcool; separato per filtrazione il solfato di piombo che si pesa come tale, si precipita dal filtrato il rame come solfuro. Portato il precipitato in crogiolo di Rose con solfo, si determina il solfuro rameoso dopo essiccamento in corrente d'idrogeno. Il ferro, presente in piccola quantità, è stato determinato nel liquido filtrato dal dosaggio del rame, per precipitazione con ammoniaca e pesato come Fe_2O_3 .

I risultati ottenuti sono i seguenti: rame 83,8% - piombo 10,9% - stagno 7,2% - ferro 0,6% - argento e zinco in tracce spettroscopiche.

Abbiamo infine esaminato i residui della saldatura, effettuandone prima un'analisi spettroscopica. Abbiamo poste qualche milligrammo della polvere bagnata con poco acido cloridrico su di un elettrodo positivo di carbonio ed abbiamo acceso l'arco con un

altro elettrodo di carbonio, usando corrente continua a 100 volta. Lo spettro fotografato nella zona comprendente anche l'ultravioletto fra 5000 e 2300 Å con un Hilger E 37 e nella regione del visibile fra 6200 e 4000 Å con un Hilger D 2, contiene moltissime righe del piombo e dello stagno. Il rame è presente con le righe più intense del suo spettro (si tratta, con molta probabilità, di tracce dovute al bronzo del vaso). Sono anche visibili alcune righe del ferro; lo zinco si rivela con debolissima intensità nel tripletto 4818, 4722, 4680 ed in qualche altra riga nell'ultravioletto; si tratta di tracce minime. Appaiono inoltre righe del calcio, del bario, dell'alluminio, del silicio, dovute quasi certamente a materiale estraneo alla lega.

Per effettuare l'analisi polarografica, abbiamo fuso la crosta residuo della saldatura con cianuro di potassio per ridurre gli ossidi a metalli; ripresa con acqua la massa fusa, si ottiene un globuletto metallico di cui si pesano esattamente circa 0,1 g. L'attacco viene fatto con acido cloridrico concentrato; ottenuta una soluzione limpida, si porta a 50 cm³ regolando l'aggiunta di acido cloridrico concentrato e di acqua in modo da ottenere la solubilizzazione completa del cloruro di piombo. Si prelevano 20 cm³ di questa soluzione in un palloncino tarato da 100 cm³, vi si aggiungono g. 2,5 di ipofosfito sodico sciolto in 10 cm³ di acqua ed 1 cm³ di cloruro mercurico e si fa bollire fino a chiarificazione, in ambiente di anidride carbonica. In questo modo si ottiene la completa riduzione dello stagno alla sua forma bivalente, alla quale è necessario fare l'analisi polarografica per ottenere delle onde riproducibili e tali da garantire l'esattezza dei risultati. Dopo raffreddamento si aggiungono 10 cm³ di gelatina al 1,5% e si porta a volume con acqua bollita, mantenendo sempre la soluzione in atmosfera di anidride carbonica. Il polarogramma si fa in ambiente d'idrogeno fra potenziali di -0,3 e -0,7. Si ottiene così un'onda che rappresenta la somma stagno più piombo. Il piombo si determina a parte nella soluzione della lega in ambiente alcalino per idrossido di potassio; l'altezza dell'onda ottenuta, opportunamente corretta in relazione alla diversa concentrazione dei metalli, si sottrae dall'onda somma stagno più piombo e si risale così al contenuto in stagno.

I risultati ottenuti sono: piombo 48,2% - stagno 50,7%.

Esaminando i dati sperimentali conseguiti si può concludere:

1) che i bronzi del vaso e dell'ansa sono nettamente diversi: il primo può esser considerato una lega binaria di rame e stagno;

il secondo, una lega ternaria rame stagno piombo (1). Tale diversità potrebbe essere attribuita alle esigenze del diverso sistema di fabbricazione delle due parti; infatti il vaso, che sembra tirato a battitura, è fatto dalla lega binaria, suscettibile di facile laminatura. Ciò non sarebbe stato possibile con la lega ternaria, particolarmente adatta invece per il getto, metodo con il quale è certamente fabbricata l'ansa;

2) che l'ansa era saldata al vaso con una lega all'incirca in parti uguali di stagno e piombo, la oggi così detta lega tenera da stagnini.

G. Speroni e D. Cozzi

(1) Essendo gli altri elementi accertati in quantità assolutamente minime, si può affermare che provengano dalle impurezze metallurgiche dei costituenti principali.