Rendiconti
Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie e Rendiconti di Chimica, Fisica, Matematica e Scienze Naturali
139° (2021), Vol. II, fasc. 3, pp. 195-209
ISSN 0392-4130 • ISBN 978-88-98075-48-5

Nel centenario della «regola di Zambonini» (1922-2022)

ANNIBALE MOTTANA

Uno dei XL
E.mail: annibalemottana86@gmail.com

Abstract – The "Zambonini Rule" points out the role of valency in making atom substitutions possible to produce "isomorphous series" viz. "mixed crystals" specifically for plagioclases. It generated a significant debate in USA as soon as H.S. Washington (1923) translated into English the original Italian article and commented it. However, neither E.T. Wherry's alternate atom volume compensation rule, nor R.W.G. Wyckoff's subtle crystallographic considerations could negatively affect its validity. Nevertheless, Zambonini's name disappeared from the list of best known crystal-chemists because his rule had been published as a slender note in Italian (1922), a little-known language, whereas the works incorporating his rule later published by V.M. Goldschmidt (1927) appeared in German, the language of international science at that time.

Keywords: Isomorphism, Mixed Crystals, Valency, Albite-Anorthite, Plagioclases, Feldspars

Riassunto – La "regola di Zambonini", che mette in risalto l'importanza dell'equilibrio delle valenze nelle sostituzioni che generano le "serie isomorfe" o "cristalli misti", in particolare nei plagioclasi, è richiamata e discussa riproponendo il dibattito nato negli Stati Uniti a partire dalla sua traduzione in inglese fatta da H.S. Washington (1923). Né la regola alternativa della compensazione dei volumi atomici proposta da E.T. Wherry (1923), né le disquisizioni cristallografiche di R.W.G. Wyckoff (1923) poterono annullarne il valore. A far scomparire il nome di Ferruccio Zambonini dall'elenco dei più noti cristallochimici internazionali provvide il fatto che la sua regola era comparsa in un'esile pubblicazione in italiano (1922) e poté essere incorporata senza contestazione nella massa di dati e argomentazioni prodotte pochi anni dopo in tedesco da V.M. Goldschmidt (1927).

Parole chiave: Isomorfismo, cristalli misti, valenza, albite-anortite, plagioclasi, feldspati

Introduzione

L'Associazione Mineralogica Internazionale (IMA) ha proclamato il 2022 "Anno della Mineralogia", giustificando tale decisione con il bicentenario dalla morte di uno dei padri della Mineralogia moderna: René Just Haüy (1° giugno 1822). Tuttavia, non sembra opportuno basare una celebrazione internazionale sulla commemorazione di un solo uomo (anche se questi ebbe un impatto significativo nello sviluppo della materia) e trascurare di ricordare che il pro-

gresso è frutto di un lavoro collettivo. Esistono altre ricorrenze che hanno portato a sviluppi inaspettati la ricerca sui minerali: sia essa quella teorica (come l'ideazione di un nuovo strumento e/o di una nuova legge) sia quella pratica (come l'individuazione di giacimenti minerari o di minerali nuovi con elementi costitutivi inconsueti che hanno portato un contributo allo sviluppo della società, magari molti anni dopo). In Italia, paese ben noto da millenni, non c'è molto da ricordare sotto l'aspetto pratico, ma c'è un risultato teorico di ampio respiro che merita un ricordo maggiore di quanto non sia attualmente praticato.

Nella ricerca scientifica, pubblicare subito un risultato o un'idea, anche se sviluppata in modo ancora approssimativo, è la prima precauzione da prendere se si vuole ottenerne il riconoscimento come scopritore o innovatore. Talvolta, non basta neppure questa precauzione a garantirsi il riconoscimento universale, che è il requisito che porta poi alla fama. Il problema è tanto più delicato e sentito quando il risultato innovativo è pubblicato in una lingua minoritaria rispetto a quella che è considerata la lingua veicolare del momento: il francese nel Settecento e nel primo Ottocento anche ben dopo il congresso di Vienna; il tedesco nel secondo Ottocento e fino quasi alla seconda guerra mondiale; l'inglese e/o l'anglo-americano da allora in poi. La regola non scritta sulla priorità, che nella scienza garantisce la sopravvivenza del nome e della fama, ammette – ovviamente – eccezioni, ma si tratta di casi rari e comporta notevoli sforzi (spesso inani) per chi vuole che essa sia applicata nella sua pienezza.

Ferruccio Zambonini: vita e attività scientifica

Questa eccezione favorevole non toccò a Ferruccio Zambonini (Roma, 17 dicembre 1880 – Napoli, 12 gennaio 1932; Fig. 1), il maggiore mineralista italiano del primo Novecento. Fu forse a causa della sua morte prematura che gli impedì di far valere le sue ragioni di priorità o forse per aver fatto una scelta politica che lo rese inviso alla società scientifica del secondo dopoguerra, tutta tesa a dimenticare il recente passato trascorso sotto il regime fascista. Quale che sia la ragione effettiva, dopo un breve periodo di notorietà internazionale egli fu dimenticato. Il suo contributo innovativo rimase schiacciato sotto il peso dell'autorità di un competitore che si esprimeva in una lingua meglio conosciuta e – bisogna riconoscerlo – aveva vedute molto più ampie. Va notato, tuttavia, che anche costui si scontrò contro una vita non sempre facile perché fu perseguitato in Germania durante gli anni del nazismo a causa del motivo, inaccettabile, di essere ebreo. Si tratta di Victor Moritz Goldschmidt.[1]

Divenuto in età ancor giovanile titolare di Mineralogia all'Università di Kristiania,[2] Goldschmidt fu autore/coautore di una serie di fondamentali saggi mineralogico-petrologici [1] in tedesco, la sua lingua madre,[3] che fu dominante nella scienza fino alla fine della precaria tregua tra le due guerre mondiali.[4] In tali lavori egli fece propria, probabilmente in buona fede,[5] l'idea di Zambo-

[1] Geochimico di nazionalità norvegese, ma svizzero di nascita (Zurigo, 27 gennaio 1888 – Oslo, 20 marzo 1947). Egli pubblicò in tedesco una serie sui fondamenti della distribuzione degli elementi, in gran parte compiuta con vari collaboratori [1], con risultati che, ripubblicati in una nota sommaria ma esplicativa [2], gli procurarono la prestigiosa cattedra di Gottinga, che dovette a malincuore abbandonare per tornare a Oslo. Fu poi costretto a fuggire dalla Norvegia a causa dell'invasione nazista e, mentre era in Inghilterra, curò la traduzione inglese di un grande trattato revisionato (*Geochemistry*, pubblicato nel 1954) che egli lasciò non finito, ma che raccoglie tutte le sue idee, anche quelle inedite al momento della sua morte: fu completato grazie alla disponibilità di allievi, in particolare di Brian Mason [3]. Goldschmidt è considerato il padre della Cristallochimica e della Geochimica moderne.

[2] La Norvegia non era allora un paese del tutto indipendente, ma costituiva un regno in unione personale con la Svezia. Quando il paese raggiunse la piena indipendenza (1905), Kristiania, che aveva assunto questo nome nel 1624 in onore del re danese Cristiano IV che l'aveva fatta ricostruire dopo un devastante incendio, nel 1924 riprese l'antico nome autoctono di Oslo.

[3] Goldschmidt era un ebreo non osservante, come lo furono il padre, Heinrich Jakob Goldschmidt (Praga, 4 dicembre 1857 – Oslo, 20 settembre 1937), un buon chimico-fisico di origine boema, e la madre. Egli crebbe in una famiglia che voleva integrarsi nella società dominante senza perdere il senso della propria eredità culturale e in cui il buon tedesco (e mai lo *jüdisch* o *yiddish*) era la lingua corrente. Conobbe quanto bastava il norvegese e l'inglese, ma quando si trattò di esprimere con chiarezza il proprio pensiero scientifico usò sempre il tedesco letterario.

[4] Le pubblicazioni di Goldschmidt apparvero (in tedesco) prevalentemente su una rivista accademica norvegese del tutto locale [1], ma ciò non impedì che raggiungessero rapidamente una grande diffusione internazionale, proprio perché il tedesco era allora una lingua conosciuta da ogni esperto della materia. In realtà, ciò che veramente rese popolare il suo pensiero a tutto il mondo scientifico fu il suo trattato non finito in inglese [3], che traduce e condensa con poche innovazioni i suoi testi in tedesco, ma che esprime tutto in modo fluido e coordinato e nella lingua che stava diventando rapidamente universale. È a questo trattato che va attribuita anche la diffusione mondiale della Geochimica, disciplina-ponte ora dominante soprattutto sulla Geosfera, e non ai suoi lavori originali in tedesco né, tanto meno, a quelli in russo di V.I. Vernadskij o di A.E. Fersman, che furono i capiscuola della Geochimica delle rocce sedimentarie e della Biosfera.

[5] Goldschmidt non conosceva l'italiano più di quanto Zambonini conoscesse il norvegese. Zambonini, però, conosceva piuttosto bene il tedesco.

nini, ma la rese quasi secondaria perché la inserì in un contesto più vasto e più aderente all'indirizzo generale verso il quale tendevano le scienze della Terra: la Geochimica. Invano scrisse di Zambonini il suo allievo Guido Carobbi ([4], p. 442):[6]

> «[Egli infatti, per] primo introdusse il concetto di diametro atomico per spiegare alcuni casi di isomorfismo, in particolare con la vicinanza di raggi ionici del calcio col sodio e dell'alluminio col silicio fu possibile rendersi conto delle ragioni della ben nota miscibilità allo stato solido, in tutte le proporzioni fra albite e anortite».

Carobbi scrisse il vero in un periodo in cui l'Italia e gli italiani non godevano del rispetto internazionale a causa del regime che si erano dati e delle alleanze che questo regime stava stipulando, mentre gli scienziati ebrei godevano di sempre maggior credito non solo per il loro indubbio valore, ma proprio perché erano perseguitati. Non sorprende quindi se Carobbi (e anche Zambonini) non fu letto dagli stranieri, mentre tutti leggevano gli scritti di Goldschmidt.

Tuttavia, bisogna distinguere nettamente ciò che Goldschmidt fece a Oslo negli anni '20 da ciò che egli fece negli anni '30, quando divenne titolare di cattedra e direttore in un dipartimento mineralogico di grande importanza per la Scienza internazionale come quello dell'università tedesca di Gottinga (dove quasi tutti gli altri direttori di dipartimento erano o sarebbero presto diventati premi Nobel: *e.g.*, D. Hilbert, L. Landau, A. Windaus, R. Zsigmondy, M. Born, G. Tammann, ecc.). Come docente e guida di un gruppo di ricercatori ben più vasto di quello di Mineralogia (quello che per la sua posizione accademica egli doveva anzitutto coordinare), egli era talmente apprezzato dagli organi accademici dell'università che il suo allontanamento dall'insegnamento, in quanto ebreo, fu artatamente ritardato di due anni rispetto alle leggi del governo centrale, perché agli scienziati nazisti locali fu fatto intendere che il suo contributo poteva essere utile al loro progetto (tenuto accuratamente segreto) di sviluppare una bomba nucleare. Poi gli scienziati nazisti si accorsero che non era così,

Fig. 1. Ferruccio Zambonini, professore di Chimica generale e Rettore dell'Università di Napoli (open source).

che i suoi lavori erano orientati più allo studio dell'ambiente e allora se ne liberarono, senza infierire ma semplicemente rimandandolo a Oslo, che fu ben felice di riprenderlo nei suoi ruoli. Quando i nazisti occuparono la Norvegia, Goldschmidt fuggì prima in Svezia e poi in Gran Bretagna. Poté tornare a Oslo solo nel 1945, malato di cancro e un anno prima di morire per i postumi di una operazione.

Ma lasciamo alla storia vicende penose che sono dovute a motivazioni totalmente estranee alla scienza, anche se furono tali da provocarne ritardi allo sviluppo.

Vediamo, piuttosto, quale fu il *cursus* di Ferruccio Zambonini (Fig. 1). Cresciuto nella scuola mineralogico-petrografica romana di Giovanni Struever,[7] il giovane

[6] Nato a Pistoia il 20 ottobre 1900 e morto a Firenze il 16 gennaio 1983, Carobbi fu allievo di Zambonini all'Università di Napoli, dove si laureò in Chimica. Divenne poi titolare di Mineralogia all'Università di Firenze. Fu uno dei più influenti scienziati della sua epoca, tanto che il testo da lui redatto (parzialmente in collaborazione con C. Cipriani) è tuttora usato come testo introduttivo alla materia nella maggior parte delle università italiane. La sua testimonianza [4] risale agli anni finali del regime fascista e pertanto può apparire affetta da nazionalismo, ma è validissima dal punto di vista dello sviluppo della Mineralogia.

[7] Nato in Germania (Braunschweig, 23 gennaio 1842 – Roma, 21 febbraio 1915) e lì laureato con una tesi paleontologica, si trasferì in Italia nel 1864 su richiesta di Q. Sella che lo volle come suo sostituto nell'insegnamento della mineralogia alla Scuola d'Applicazione di Torino. Diventato cittadino italiano nel 1872, nel 1873 fu nominato titolare della cattedra di Mineralogia alla Facoltà di Scienze dell'Università di Roma (rinnovata secondo la legge Casati), direttore del Museo di Mineralogia e incaricato di Chimica alla Scuola d'Applicazione (poi Facoltà di Ingegneria). Si interessò di minerali ostensivi e di Cristallografia morfologica, ma, soprattutto,

Zambonini si laureò nel 1903 in Scienze Naturali, non senza aver già pubblicato negli anni precedenti una ventina di articoli descrittivi di minerali laziali e piemontesi, di alcuni dei quali gli stesso effettuò la traduzione in francese e/o in tedesco così da poter figurare sulla scena internazionale.

Negli anni d'inizio secolo, ancora studente, si interessò soprattutto di zeoliti e di altri silicati idrati che lo portarono a riconoscere la possibile esistenza nei reticoli cristallini di acqua priva di legami stabili ("acqua zeolitica") [5]: un fenomeno cui egli non seppe dare adeguata importanza, allora, ma che è attualmente molto studiato perché ha una rilevanza fondamentale per certe applicazioni industriali. Nei primi due anni che seguirono la laurea fu assunto come collaboratore alla cattedra di Chimica docimastica della Scuola d'Applicazione (divenuta poi il Politecnico) di Torino: una destinazione sicuramente suggerita da Struever, che voleva che il suo pupillo approfondisse le proprie conoscenze in Fisica e Chimica.

Quelli erano gli anni di massimo fulgore della scienza tedesca: la scoperta dei raggi X da parte di Wilhelm Conrad Röntgen (1895), l'intuizione della trasmissione discreta dell'energia da parte di Max Planck (1901: quanti) e la sua applicazione nella teoria della relatività ristretta da parte di Albert Einstein (1905: fotoni) hanno forgiato la comprensione moderna di come sia costituita la materia. Purtroppo Zambonini, che pur conosceva il tedesco, non seppe approfittare di queste nozioni o, forse, non volle farlo, perché la sua passione per i minerali lo portava piuttosto a un altro tipo di ricerca, solidamente incentrato sulla caratterizzazione dei costituenti materiali della Terra. Stranamente, per uno scienziato che voleva studiare i componenti solidi della Terra, egli non seppe neppure approfittare dei primi lavori di V.M. Goldschmidt: quelli, antecedenti la prima guerra mondiale, tramite i quali egli fondava la Cristallochimica su basi quantitative, partendo dall'applicazione alle rocce di contatto dell'area di Kristiania della regola delle fasi concepita da J.W. Gibbs.[8] Forse li considerò troppo petrologici: un settore in cui la sua venerazione per Struever, il suo maestro, veniva decisamente meno.

Dopo due anni trascorsi a Torino, Zambonini passò all'Università di Napoli, dove fu assunto come assistente di ruolo di Mineralogia da Eugenio Scacchi.[9] Egli vi arrivò con l'intento di eseguire lo studio chimico delle specie vesuviane, specialmente di quelle che per le loro minute dimensioni, forse perché prodotti di sublimazione, erano ancora oggetto di discussione (Fig. 2). Egli mise a punto il suo programma con un primo abbozzo talmente ben concepito che, presentato a un concorso, lo portò a raggiungere, non ancora trentenne, la cattedra di Mineralogia a Sassari (1909). Due anni dopo, mentre era ancora intento al completamento della prima stesura della sua grande memoria [6], egli si trasferì alla cattedra di Palermo (1911) e qui completò il suo lavoro [7], almeno per il momento.[10] Tuttavia, dopo altri due anni, dovette se non interromperlo del tutto, almeno posporre ad altri tempi le sue analisi sui minerali vesuviani perché fu chiamato alla cattedra di Mineralogia dell'Università di Torino (1913) come successore di Giorgio Spezia.[11] La sua, dunque, fu una carriera fulminante, che sembrava allora essersi conclusa, perché Torino era, all'epoca, una sede prestigiosa e ambitissima.

---

contribuì molto alla Petrografia, materia di cui è il riconosciuto introduttore in Italia assieme ad Alfonso Cossa.

[8] Josiah Willard Gibbs (New Haven, 11 febbraio 1839 – 28 aprile 1903) applicò i metodi matematici nello studio delle reazioni chimiche, formulando così la "regola delle fasi", di cui poté dare dimostrazioni solo tramite reazioni tra gas. II suo ponderoso saggio, pubblicato nel 1875 su una rivista scientifica locale, rimase praticamente sconosciuto in Europa finché non fu ripreso da V.M. Goldschmidt.

[9] Figlio di Arcangelo Scacchi (Gravina in Puglia, 9 febbraio 1810 – Napoli, 11 ottobre 1893), che fu il massimo mineralista italiano del secondo Ottocento, ma che aveva anche un carattere difficile che lo portava a allontanare gli allievi e gli assistenti, Eugenio Scacchi (Napoli 8 ottobre 1854 – 8 febbraio 1929) fu costretto dal padre ad abbandonare la propria posizione di professore d'Ingegneria all'università di Genova (1890), per diventarne l'assistente, l'incaricato del corso e, infine, il successore alla cattedra di Mineralogia e alla direzione del Museo (1° febbraio 1891), il tutto tramite una serie di passi e secondo una procedura piuttosto eterodossi. Anche lui non ebbe allievi di particolare valore, nonostante un carattere bonario che gli faceva mettere a disposizione dei ricercatori il tesoro di campioni e di appunti lasciatogli dal padre, cosicché la scuola mineralogica napoletana dovette subire, quando E. Scacchi andò in pensione, una brusca riorganizzazione di cui si fece carico E. Quercigh.

[10] Nel 1910 pubblicò con il titolo *Mineralogia Vesuviana* un testo sulla mineralogia vesuviana [6], nel quale sono raccolti e commentati i dati disponibili su 167 specie note e sicure a quel tempo. Nel 1912 il lavoro fu completato con la pubblicazione della *Appendice della Mineralogia Vesuviana* [7] portando le specie descritte a 230 e, infine, nel 1935, a cura del successore di E. Scacchi, Emanuele Quercigh, fu pubblicata un'edizione postuma completata con i tutti dati raccolti dopo il 1912, ma che Zambonini non poté pubblicare per via della morte [8].

[11] Giorgio Spezia (Piedimulera, 8 giugno 1842 – Torino, 10 novembre 1911) fu uno dei massimi mineralisti del periodo a cavallo tra Ottocento e Novecento e, soprattutto, fu colui che portò importanti contributi – internazionalmente riconosciuti – alla mineralogia sperimentale: le misure di solubilità e di sintesi in umido del quarzo eseguite da Spezia sono tuttora un riferimento fondamentale per lo sviluppo di questa disciplina.

Fig. 2. Il giovane Zambonini, prima ancora di diventare assistente di Eugenio Scacchi al Museo di Mineralogia dell'Università di Napoli, in visita al Vesuvio in eruzione nel 1906 (open source).

I bruschi trasferimenti di sede e i cambiamenti di argomento di ricerca non impedirono a Zambonini di farsi conoscere nell'ambiente ristretto dei mineralisti e in quello, più vasto, dei geologi. Soprattutto, gli permisero di influire su alcuni studenti di notevole caratura. A Torino, in particolare, egli ebbe la possibilità, durante gli anni della prima guerra mondiale, di selezionare vari capaci collaboratori così da creare una scuola del tutto indipendente da quella ereditata da G. Spezia, che pure egli lasciava continuare senza interferirvi e che produsse risultati di indubbio valore.[12] Tra i suoi allievi torinesi si deve assolutamente citare Carlo Perrier,[13] ancorché questi fosse già laureato in Chimica quando si legò fortemente a lui divenendone l'assistente fino al 1921.[14] A Torino Zambonini studiò soprattutto minerali delle Alpi occidentali, come aveva già fatto nel suo primo biennio trascorso lì. Aveva a disposizione la grande raccolta accademica iniziata dai Savoia, arricchita da Q. Sella e ulteriormente potenziata dai successivi curatori, grazie anche ai reperti estratti dai trafori allora in corso d'esecuzione. È ristudiando queste serie di esemplari, già studiati (in parte) per oltre un secolo da grandi mineralisti come R.J. Haüy, E. Borson, V. Barelli, Q. Sella, G. Struever e A. Sismonda con strumenti via via sempre più raffinati e precisi, ma sempre secondo il metodo cristallografico-morfologico combinato con l'analisi chimica. Egli studiò, in particolare, gli epidoti ed è tramite essi che poté intuire quella interdipendenza tra grandezza ed energia del sito che può definirsi, semplificando: "regola di Zambonini".

Per arrivare a questo risultato, tuttavia, la Fisica doveva svilupparsi ulteriormente e lo fece, sia con la scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei reticoli cristallini, effettuata da Max von Laue,[15] sia con la determinazione delle proprietà atomiche dei singoli elementi che, intuita sotto l'aspetto teorico e qualitativo da Niels Bohr,[16] divenne una quantità individualmente misurabile tramite gli esperimenti di riflessione e assorbimento dei raggi X di ricercatori britannici quali W. Lawrence Bragg,[17] W. Henry

[12] Fu allievo di G. Spezia e, per la parte più avanzata della sua preparazione, di Paul von Groth e di V.M. Goldschmidt, Gabriele Lincio (Varzo, 1874 – Genova, 1938) che descrisse il giacimento di autunite di Lurisia: all'epoca l'unico giacimento uranifero italiano di notevole pregio.

[13] Nato a Torino il 7 luglio 1886 e morto a Genova il 22 maggio 1948. Malgrado abbia svolto molta parte della sua ricerca in campo mineralogico-petrografico, è ricordato soprattutto per aver effettuato l'analisi chimica dell'elemento 43 (1937), il primo elemento artificiale scoperto da lui e da E. Segré e denominato "tecneto" nel 1947.

[14] Perrier, nel periodo dei torbidi successivi alla fine della prima guerra mondiale, vinse per concorso il ruolo di direttore del Laboratorio chimico-petrografico dell'Ufficio Geologico di Roma, per proseguire poi la carriera come professore di Mineralogia nelle università di Messina, Palermo e Genova.

[15] Fisico e matematico nato a Pfaffendorf, presso Coblenza, il 9 ottobre 1879 e morto a Berlino (ovest) il 24 aprile 1960. Allievo di M. Planck, amico di A. Einstein e collaboratore di A. Sommerfeld, ideò un esperimento che fece eseguire a. W. Friedrich e P. Knipping tramite il quale si dimostrò la natura atomica dei cristalli e la possibilità di farli diffrangere i raggi X. Scrisse intanto il primo libro sulla relatività. Nel 1914 ricevette il Premio Nobel. Si adoperò da allora in poi a favore dello sviluppo della scienza tedesca, sia durante il periodo nazista sia, soprattutto, dopo la seconda guerra mondiale.

[16] Fisico danese (Copenaghen, 7 ottobre 1885 – 18 novembre 1962). Ideò nel 1912 un modello quantistico della struttura dell'atomo d'idrogeno che, ampliato e perfezionato da A. Sommerfeld nel 1916, rappresenta tuttora la struttura atomica essenziale. Premio Nobel nel 1922.

[17] Fisico e cristallografo, nato ad Adelaide (Australia) il 31 marzo 1890 e morto a Ipswich (Inghilterra) il 1° luglio 1971. Era ancora studente all'università di Cambridge quando (1912) ideò una spiegazione semplificata della diffrazione dei raggi X che permise la misura della distanza interatomica dei cristalli e, tramite il numero di Avogadro, la determinazione approssimata del diametro degli atomi. Fondò una importante scuola di cristallografia inorganica e organica e condivise col padre (q.v.) il Premio Nobel 1915.

Bragg[18] e Henry G.J. Moseley.[19] A loro va il merito di aver risolto il problema dei rapporti tra forma e composizione, lasciato in sospeso da Jöns Jakob Berzelius, che aveva dato origine a due procedimenti per studiare i minerali (e più in generale qualsiasi sostanza allo stato solido): la Cristallografia (per la forma) e la Chimica (per la composizione elementare).

L'isomorfismo prima della regola di Zambonini

La Chimica mineralogica ha un'origine antica, ma rimase per lungo tempo una pratica solamente qualitativa[20] fino a che non intervenne la scuola svedese: a conti fatti, dopo una lunga gestazione essa ebbe uno straordinario progresso all'inizio dell'Ottocento e, principalmente, per la vastissima capacità di intuizione di Berzelius,[21] che a buon diritto è considerato il padre comune della Chimica e della Mineralogia chimica moderne. Fu poi un suo allievo, Eilhard Mitscherlich,[22] colui che, partendo da affermazioni nebulose del maestro sui rapporti tra composizione chimica e forma esterna delle sostanze e analizzando con le metodologie chimiche in umido, lente ma quantitative, sviluppate dallo stesso Berzelius, due serie di fosfati e fosfiti, arseniati e arseniti, diede la conferma sperimentale che fosfati e arseniati cristallizzano nella stessa forma: da queste due serie di dati nacque la teoria dell'isomorfismo. Mitscherlich, anzitutto, la comunicò in tedesco alla Accademia di Berlino nel dicembre 1819 [9]. Dopo due altri anni di studi, confortato dai risultati sperimentali da lui stesso ottenuti nel laboratorio chimico dello stesso Berzelius e da misure cristallografiche di precisione lì effettuate col goniometro a riflessione di W.H. Wollaston,[23] la precisò meglio [10]:[24]

« J'ai appelé *isomorphes* les élémens (*sic*!) qui appartiennent à un même groupe, pour exprimer cette qualité des élémens avec un terme technique. […] le même nombre d'atomes combinés de la même manière produit la même forme cristalline; et la même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes, et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes».

Ho chiamato isomorfi gli elementi che appartengono al medesimo gruppo, per esprimere questa qualità elementare con un termine tecnico. […] lo stesso numero di atomi combinati nella stessa maniera produce la stessa forma cristallina; e la stessa forma cristallina è indipendente dalla natura chimica degli atomi e non è determinata da altro che dal numero e dalla posizione relativa degli atomi.

Dopo di allora e per circa un secolo i mineralisti chimici si concentrarono sul determinare sperimentalmente quale potesse essere l'estensione dell'isomorfismo tra due o più estremi composizionali, ovviamente facendo sempre riferimento a serie binarie o, al massimo ternarie, così da definire "soluzioni solide complete" e "cristalli misti" per quei gruppi di sostanze la cui formula si differenzia solo per la presenza di uno ione alternativo a un altro e che mantengono tutti la stessa forma morfologica (o almeno presentano la stessa classe di simmetria cristallina) [11]. Questo indirizzo, sul cui valore insiste il grande trattato che Paul von Groth pubblicò in quattro edizioni progressivamente affinate e ampliate [12], è quello

[18] Fisico inglese, nato a Westward presso Wigton nel Cumberland il 2 luglio 1862 e morto a Londra il 12 marzo 1942. Subito dopo la laurea (1886) fu nominato professore all'Università di Adelaide (Australia) e vi rimase fino al 1908, quando tornò in Inghilterra all'Università di Leeds, dove utilizzò parte del proprio laboratorio per costruire strumenti che permettessero gli esperimenti suggeriti dal figlio. Così ottennero il Premio Nobel insieme (1915).

[19] Fisico inglese, nato a Weymouth il 23 novembre 1887 e morto a Gallipoli il 10 agosto 1915. Scoprì la relazione matematica empirica che esprime la dipendenza della frequenza dei raggi X emessi da un elemento chimico dal suo numero atomico, dando così una base oggettiva alla tavola di D. Mendeleev.

[20] In parte da riferire anche come Alchimia, con tutte le cautele lessicali e di contenuto che questo nome si trascina dietro.

[21] Ultimo, e probabilmente il più grande, della scuola di chimici svedesi che durante il Settecento e il primo Ottocento avevano scoperto una serie di elementi nuovi, nacque a Väversunda (Östergötland) il 20 agosto 1779 e morì il 7 agosto 1848 a Stoccolma. Fra i suoi risultati fondamentali la "legge delle proporzioni definite", la notazione chimica tramite simboli e numeri e l'introduzione di numerosi neologismi che diventarono i prototipi per una serie di branche della Chimica (tra cui l'elettrochimica, grazie a una pila di Volta che nel 1800 Berzelius si costruì da solo sulla base della sola descrizione e che usò per numerosi esperimenti che gli fecero considerare la materia costituita di cationi e anioni).

[22] Mitscherlich nacque il 7 gennaio 1794 a Neuende (ora parte di Wilhelmshaven) in una famiglia di scienziati, talché ebbe difficoltà a scegliere di scegliere tra Storia, lingua persiana e, infine, dedicarsi alla Chimica dove operò come analista nel laboratorio. Nel 1821 ebbe il primo incarico d'insegnamento e nel 1825 la cattedra all'Accademia di Berlino. Morì a Schöneberg presso Berlino il 28 agosto 1863.

[23] William Hyde Wollaston (Dereham, 6 agosto 1766 – Chislehurst, 22 dicembre 1828) fu un chimico e fisico inglese, noto non solo per aver scoperto due elementi, ma per aver congegnato numerosi strumenti che gli servivano per dimostrare le leggi soprattutto fisiche che insegnava al pubblico.

[24] La prima pubblicazione è in svedese, ma cito qui la traduzione in francese, nella quale mancano, comunque, i calcoli cristallografici di supporto (che si ritrovano invece nella traduzione in tedesco). È forse quest'ultima il testo originalmente scritto da Mitscherlich, ma era prassi comune, nei laboratori svedesi, di pubblicare anzitutto nella propria lingua e far poi seguire, più o meno contemporaneamente, le versioni francese e tedesca. Tutte le traduzioni virgolettate e/o in corsivo sono mie.

stesso che fu seguito da V.M. Goldschmidt (Fig. 3) nei lavori pubblicati mentre era prima docente poi professore all'Università di Kristiania [1], ed è anche quello seguito da F. Zambonini nei suoi studi sui minerali piemontesi. Egli non poté fare molto di più che esaminare la serie epidoto-clinozoisite, alla quale dedicò ben quattro pubblicazioni tutte concentrate nello stesso anno[25] [13].

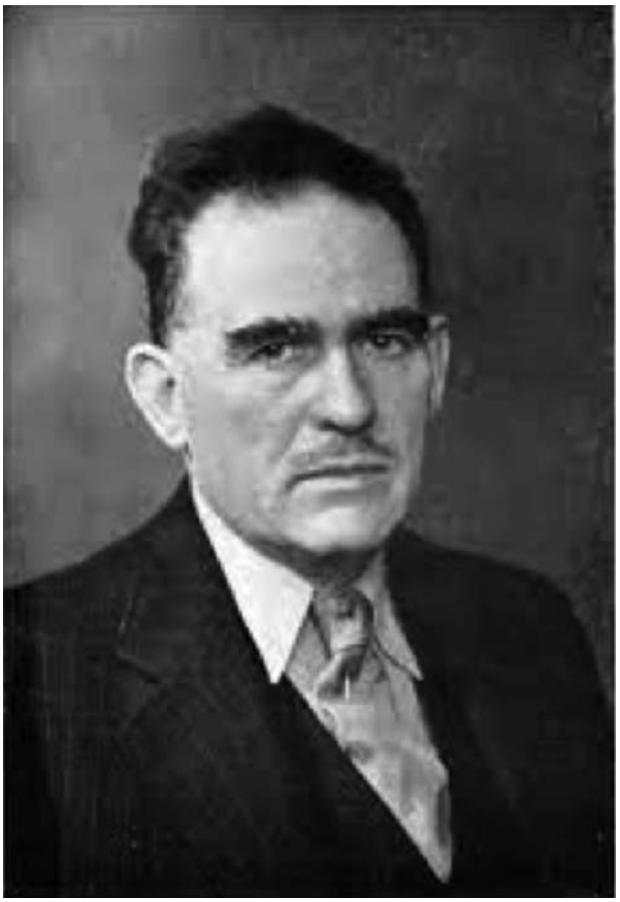

Fig. 3. Victor Moritz Goldschmidt (open source).

Il metodo da lui seguito presenta già qualche indizio di innovatività: egli non operò solo tramite la misura degli angoli interfacciali (cristallografia morfologica), che era preferita dai più perché permetteva il disegno di bellissimi modelli di cristalli, ma associò a questa le misure di cristallografia ottica, più onerosa perché distrugge il cristallo per farne una lamina sottile. I suoi risultati sugli epidoti si basano sostanzialmente sulla misura del variare dell'angolo e del piano degli assi ottici col tenore di ferro ferrico in sostituzione dell'alluminio. Malgrado l'apparente semplicità metodologica, Zambonini fu in grado di riconoscere che esistono non una ma due serie isomorfe, una delle quali definì "normale" e l'altra "anomala"[26]. Il diverso comportamento ottico osservato dipende, a suo parere, dalla stereoisomeria del ferro che, nel poliedro di coordinazione in cui sostituisce l'alluminio, può essere legato o all'ossigeno dell'ossidrile oppure a un ossigeno qualsiasi del reticolo (cfr. [13] *Nota III* p. 167).

Dopo questo lavoro, egli passò ad altri cristalli misti, caratterizzati da sostituzioni solide eterovalenti che sono funzione delle dimensioni dei raggi ionici piuttosto che della composizione chimica globale del minerale. Qui entra in gioco la "regola di Zambonini" [14].

La regola di Zambonini: impatto internazionale

Malgrado la lunga guerra e nonostante la perdita di uno dei suoi membri[27] il gruppo inglese non aveva cessato di studiare i minerali coi raggi X utilizzando il diffrattometro a riflessione ideato e materialmente costruito da W.H. Bragg nel 1913 [15]. La metodologia originalmente ideata da Laue e utilizzata dal gruppo tedesco si era, infatti, dimostrata ottima per raccogliere tutti i principali effetti di diffrazione e riconoscere i principali elementi di simmetria, ma inadatta, per le ridotte intensità ed energie dei raggi X utilizzati, per determinare le strutture anche dei minerali più semplici. Riducendo, tramite il diffrattometro, le informazioni sperimentali alla semplice riflessione di piani reticolari paralleli determinata ruotando il cristallo secondo un asse ortogonale e prendendo varie arbitrarie assunzioni W.L. Bragg riuscì a risolvere le strutture di NaCl e KCl e, successivamente, della pirite e del diamante. Era intuitivo che le distanze interplanari misurate sui tre piani di sfaldatura (tra loro ortogonali) degli aloidi erano, in prima approssimazione, la somma dei raggi dell'anione e del catione (considerati ancora come atomi, ossia come sfere chiuse) cosicché, conoscendo il rapporto tra le masse atomiche, si

[25] In realtà, le pubblicazioni furono cinque, poiché Zambonini stesso dichiara ([13] – Nota I p. 80 nota 3) di aver tratto spunto per le quattro che formano la serie del 1921 da un lavoro che aveva concluso nel 1918 sull'epidoto di Chiampernotto, ma che era stato "pubblicato [nel 1920] con grave ritardo causa lo stato di guerra".

[26] Non è impossibile che per questo risultato egli abbia potuto giovarsi dell'aiuto di G. Lincio, che nella sua qualità di direttore del laboratorio sperimentale della ditta Leitz di Wetzlar aveva disegnato nel 1906-09 il microscopio da ricerca usato a Torino e nelle principali università europee. Non ho però trovato documenti originali a supporto di questa mia congettura.

[27] H.G.J. Moseley era caduto in un'azione di guerra durante l'infausta campagna di Gallipoli (10 agosto 1915).

potevano ricavare i diametri atomici dei singoli elementi del primo e del nono gruppo della tavola periodica.

Fu questo il contributo fondamentale di W.L. Bragg [16] (Fig. 4) di cui si avvalse Zambonini[28] per le ricerche che lo portarono a stabilire la sua "regola", anche se, quasi contemporaneamente, fu pubblicato un elenco di diametri atomici più preciso da parte del gruppo tedesco [17] dal quale, in poco tempo, fu possibile passare ai raggi ionici [18], ossia ai costituenti che meglio degli atomi caratterizzano un cristallo relativamente semplice per composizione e struttura, che sia tenuto insieme da un legame ionico.

Fino al 1921, i "cristalli misti" o "soluzioni solide isomorfe" studiati dai mineralisti coinvolgevano tutti la sostituzione di due o al massimo di tre atomi. Zambonini stesso aveva fatto così, considerando solo l'isomorfismo di Al e Fe trivalente negli epidoti [13], ma intanto si era reso conto che, se si vogliono spiegare certe anomalie nelle relazioni tra composizione e proprietà ottiche, non si può trascurare l'ancora ignoto fattore "tipo di legame",[29] ossia come reagisce l'intorno dell'atomo che è sostituito e tutto il resto della struttura.

Come gli vennero in mente queste «proficue idee sulla struttura della materia» ([19] p. 7) non è mai stato appurato con certezza. Egli afferma che l'idea gli venne dalla lettura di un passo di Groth [12², p. 275], in cui il "geniale"[30] cristallochimico tedesco ipotizza che nell'isomorfismo le sostituzioni avvengono per atomi e non per gruppi di atomi, per cui:

> « […] nei cristalli misti di albite e di anortite non può parlarsi di un gruppo di atomi che ne rimpiazza un altro, ma, invece, di un atomo di alluminio che prende il posto di uno di silicio, di un atomo di calcio che si sostituisce ad uno di sodio ([14] p. 298)».[31]

L'idea sull'isomorfismo albite-anortite fu interamente sviluppata da Zambonini a Torino e presentata all'Accademia dei Lincei nella seduta del 23 aprile 1922 come *Nota I* [14], indicando così di volerla presto ulteriormente approfondire. La sua esposizione della nuova teoria parte dall'affermazione sperimentale di Norman L. Bowen[32] [20] che i due composti albite e anortite possiedono una miscibilità completa alla temperatura del *solidus*[33] e la sviluppa per le condizioni della superficie terrestre. Essa innova l'isomorfismo considerandolo come un processo che avviene su scala atomica e, poiché riguarda i feldspati, ossia un gruppo di minerali che costituisce all'incirca il 60% in volume di tutte le terre emerse, non può essere lasciata cadere nell'indifferenza o ignorata del tutto.

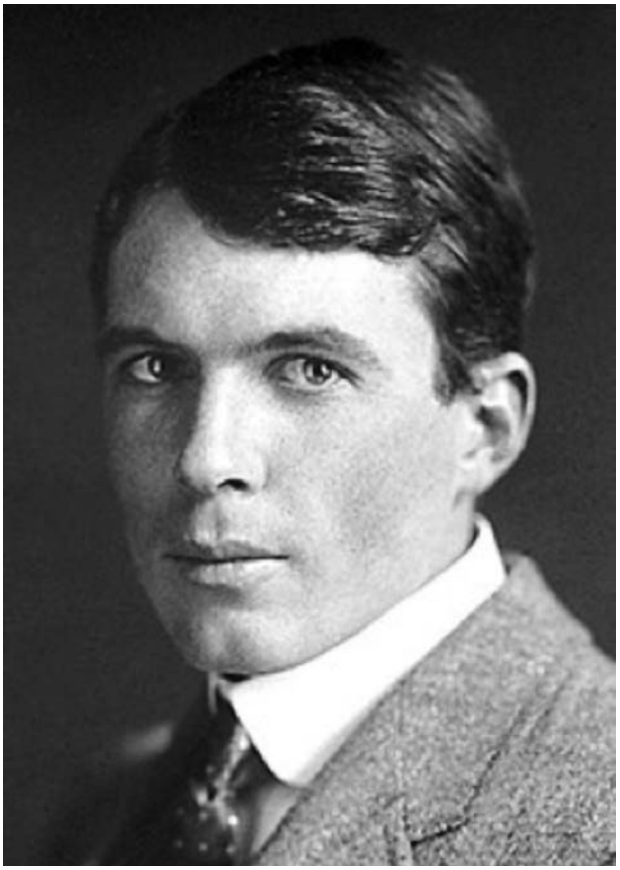

Fig. 4. William Laurence Bragg (open source).

[28] Lo afferma lui stesso, anche se in una nota (3) poco visibile nel primo saggio che scrisse sull'isomorfismo dell'albite con l'anortite [14] – *Nota I* p. 298.

[29] Fino alla fine degli anni '20 la differenza tra legame atomico, covalente e ionico non era conosciuta. Nonostante le ipotesi proposte da grandi scienziati, sia chimici sia fisici, a razionalizzare il tutto dovette intervenire Linus Pauling, ma il suo fondamentale testo sulla natura del legame chimico è del 1939 [19].

[30] La definizione è di Zambonini, ma si adatta bene all'uso innovativo che Groth fa della sua sterminata cultura.

[31] La traduzione di questo brano dal tedesco è di Zambonini.

[32] Petrologo canadese naturalizzato statunitense, nato a Kingston il 21 giugno 1887 e morto a Washington il 11 settembre 1956. Grande operatore sperimentale, è noto soprattutto per aver studiato l'evoluzione delle rocce ignee a pressione atmosferica su fusi basaltici (1928) e l'origine del granito a moderata pressione idrotermale (1958, con O.F. Tuttle).

[33] Propriamente, Zambonini scrive "allo stato solido" ([14] p. 295, ma la sua affermazione va intesa come "allo stato del *solidus*" perché queste erano le condizioni sperimentali del lavoro di Bowen, anche se gli esperimenti erano da lui verificati tramite il metodo del "*quenching*" (= raffreddamento brusco).

Il ragionamento di Zambonini è terso e il suo linguaggio chiaro: egli parte dai diametri atomici[34] degli elementi caratterizzanti i due minerali albite e anortite, presi a coppie ed espressi in Å come aveva fatto W.L. Bragg [16]: 2,35 e 2,70 per Si e Al, rispettivamente. La differenza è esigua e, a parere di Zambonini: «dello stesso ordine di grandezza di quelle che si hanno fra atomi sicuramente vicarianti» ([14] p. 298). Condizioni ancora più favorevoli si osservano nel caso dei diametri atomici di Na e Ca: 3,55 e 3,40 Å, rispettivamente. Qui egli fa rilevare che, nel passare da albite ad anortite, la differenza delle somme dei quattro diametri atomici è 0,20 Å:[35] un valore trascurabile, trattandosi di composti con 13 atomi.

Fin qui non c'è ancora nulla di innovativo: già T. Hiortdahl aveva affermato che «perché la forma cristallina non subisca modificazioni profonde, dovrà rimanere inalterata la somma delle valenze». Questa frase fu tradotta dal tedesco direttamente da Zambonini, cui aggiunge di suo, in italiano: «ed il numero degli atomi (o dei radicali)» ([14] p. 299). Da ciò, passando attraverso una citazione di J.D. Dana[36] sul caso olivina-trifilite, in cui Li (3,0 Å) sostituisce Mg (2,85 Å), Zambonini arriva ad aderire alla "teoria della valenza detta dell'ottetto, proposta da Langmuir[37]" che afferma:

«$e = 8n - 2p$ in cui e è il numero degli elettroni totali utili presenti nella molecola, n il numero delle molecole e p quello delle coppie di elettroni tenute in comune dagli ottetti stessi» ([14] p. 300).

Se $p = 0$, come nei silicati, secondo Langmuir due composti sono isomorfi, o piuttosto (come corregge Zambonini) «presenteranno semplicemente relazioni cristallografiche quando in essi si avrà lo stesso numero sia di atomi che di elettroni utili $e = 8n$» ([14] p. 300). Appare evidente, da queste considerazioni, che né Langmuir né Zambonini avevano ancora chiara la differenza tra una molecola e un cristallo in quanto solido tridimensionale indefinito e che non tenevano conto della distribuzione a strati degli elettroni, che non sono tutti omogenei, ma presentano energie diverse se sono o non sono nel livello di valenza. Tuttavia, Zambonini ha chiarissimo il concetto di valenza e fonda su di esso l'intera sua teoria, in cui diventa fondamentale l'uguaglianza delle cariche totali in caso di sostituzione di atomi tra loro eterovalenti.

Secondo una testimonianza offerta da Henry S. Washington (Fig. 5) ([25] p. 81), nel maggio 1922 Zambonini si sentiva talmente sicuro della sua teoria da poter illustrargliela estesamente a voce: a un interlocutore molto interessato e di altissima caratura internazionale.[38] Fu probabilmente da questa conversazione estemporanea, sul treno da Roma a Napoli, che l'ancor giovane professore italiano (aveva allora 32 anni) pensò di dare maggior supporto al suo pensiero facendo più estesi riferimenti a coloro che lo avevano preceduto nel proporre dati o teorie sui plagioclasi non solo dal punto di vista cristallochimico, ma anche petrologico. In altre parole, non si basò solo su teorie fisiche e/o chimiche, ben sapendo che la teoria è suscettibile non solo di contestazione, ma che la scienza procede anzi tramite la "falsifi-

[34] Nelle sue considerazioni Zambonini parte sempre da atomi, non da ioni, benché all'epoca già si sapesse che certi elementi possono avere più di una valenza. In particolare, il suo secondo esempio, sull'isomorfismo diopside-acmite, il Fe è dato (senza spiegazioni) come trivalente, ma la sua dimensione è il diametro atomico che è 2,80 Å, da sostituire al Mg che è divalente e ha un diametro atomico pari a 2,85 Å.

[35] Precisamente: 3,55 + 2,70 + 2,35*3 = 13,30 Å contro 3,40 + 2,70*2 + 2,35*2 = 13,50 Å. Si noti come Zambonini non tenga conto dell'ossigeno, il cui diametro atomico non era ancora stato determinato, ma prenda in considerazione solo i 5 atomi metallici presenti nella struttura, considerando l'ossigeno sempre presente in quantità tale da dare nell'insieme 13 atomi. Che l'ossigeno sia sempre disponibile in eccesso nella formazione dei silicati fu un postulato di Berzelius che sopravvisse a lungo tra gli studiosi della Geosfera.

[36] James Dwight Dana (Utica, NY. 12 febbraio 1813 – New Haven, Conn. 14 aprile 1895), considerato il massimo naturalista americano del suo secolo, fu autore di un *System of Mineralogy* (1837) e di un *Manual of Mineralogy* (1848) continuati fino a noi e aggiornati alla X-XIII edizione. Propriamente, Dana parla di "*Homoeomorfism*" [21, titolo] che Zambonini traduce con "isogonismo" ([14] p. 300 nota 1).

[37] Irving Langmuir (Brooklyn, NY. 31 gennaio 1881 – Woods Hole, Mass. 16 agosto 1957), premio Nobel per la Chimica 1932 "per le sue scoperte ed i suoi studi sulla chimica delle superfici", motivazione in realtà piuttosto restrittiva per i suoi contributi teorici e tecnici sulla mobilità degli elettroni negli atomi, nelle molecole e più in generale nei solidi. Zambonini cita [22] e [23], ma la teoria dell'ottetto è più chiaramente (e più concisamente) sviluppata in [24], che Zambonini evidentemente non conosceva perché, essendo apparsa su altra rivista molto autorevole (e perciò attentamente giudicata dai revisori), non gli era ancora pervenuta.

[38] H.S. Washington (Newark, 15 gennaio 1867 – Washington, 7 gennaio 1934), ricercatore e poi direttore del Geophysical Laboratory della Carnegie Institution Washington, era notissimo per aver standardizzato il procedimento chimico di analisi delle rocce e per aver concepito (assieme con W. Cross, J.P. Iddings e L.W. Pirsson) una "norma" per la classificazione delle rocce ignee (CIPW) che è basata sul loro chimismo e non sui minerali che contengono ("modo"). La CIPW fu la prima norma ed è quella ancora più utilizzata dai petrologi. In Italia, egli si interessò di rocce vulcaniche e definì per primo le rocce ignee di "stirpe mediterranea", caratterizzate da un alto contenuto di potassio rispetto a quelle alcali-calciche normali.

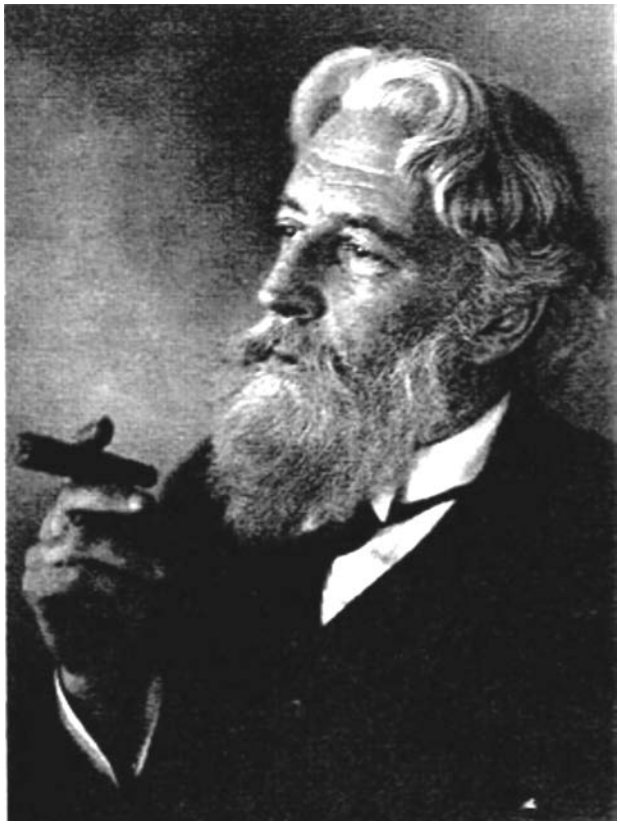

Fig. 5. Henry Stephen Washington (open source).

cazione",[39] ed elencò una serie di dati oggettivi che si riscontrano in natura, come un mineralista è tenuto anzitutto a fare.

La sua *Nota II*, presentata il 7 maggio 1922 [26], oltre a ricordare di nuovo le teorie già menzionate nella *Nota I*, indicandole come dovute a «precursori» cristallochimici del calibro di G. Tschermak[40] in aggiunta ai già citati stralci di T. Hiortdahl,[41] P. von Groth e I. Langmuir e ai dati cristallografici di W.L. Bragg (dati sui quali – ripeto – egli basa il suo ragionamento e imposta la sua "regola"), paga un tributo di riconoscenza a T.S. Hunt[42] che nel 1854 e 1855 pubblicò un gran numero di analisi di feldspati naturali in cui CaO varia da 7,73 a 14,24%, con gli alcali che diminuiscono in proporzione, delineando così tutta la serie dei plagioclasi e la loro individuazione rispetto all'intero gruppo dei feldspati.

L'anno seguente, H.S. Washington mantenne la promessa fatta in treno a Zambonini di far conoscere in USA la nuova teoria e ne pubblicò in inglese un estratto sull'*American Mineralogist*, con alcuni stralci da lui tradotti dell'articolo originale [20], e da lui stesso commentato. Si premurò, però, di non interferire con la pubblicazione, già pianificata da tempo, di uno studio di E.T. Wherry[43] sullo stesso argomento [27]. Inoltre, fece seguire il suo testo da un articolo di R.W.G. Wyckoff,[44] il più brillante cristallografo americano, in cui sono prese in considerazione, confrontate e discusse le due teorie [28].

L'interpretazione di E.T. Wherry era particolarmente importante, perché egli era in quell'anno 1923 il Presidente della Società Americana di Mineralogia (MSA) e, nell'indirizzo che presentava alla seduta inaugurale annuale, esponeva tutto il sapere più aggiornato su un argomento di grande importanza per la conoscenza della costituzione della Terra. Wherry non solo espose le sue idee, che avranno risonanza in tutta la società scientifica

[39] Questo è il termine usato dal fisico ed epistemologo austriaco, naturalizzato britannico, Karl Raimund Popper (Vienna, 28 luglio 1902 – Kenley, Londra, 17 settembre 1994) per indicare il processo logico e/o sperimentale per cui un dato scientifico è riconosciuto erroneo o male interpretato e se ne propone un altro, che potrà eventualmente essere falsificato anch'esso tramite lavoro ulteriore.

[40] Gustav Tschermak von Seysenegg (Littau presso Olmütz, ora Litovel vicino a Olomouc, Repubblica Ceca, 19 aprile 1836 – Vienna, 4 maggio 1927) fu un mineralista moravo di lingua tedesca, professore all'università di Vienna e autore di un importante trattato didattico sui minerali e sulle meteoriti. Fu il primo a considerare i plagioclasi una serie continua di "cristalli misti" formati da albite e anortite.

[41] Thorstein Hallager Hiortdahl (Bergen, 4 maggio 1839 – Oslo, 29 Ottobre 1925), norvegese, fu professore di chimica e rettore dell'Università di Kristiania e esercitò notevole influenza politica. È autore del concetto di "isomorfismo parziale", avendo osservato che esistono sostanze che, pur non avendo formule chimiche dello stesso tipo, ma solo una uguale somma di valenze principali, hanno forme molto simili tra loro.

[42] Thomas Sterry Hunt (Norwich, Conn. 5 settembre 1826 – New York, 12 Febbraio 1892) fu chimico, geologo e mineralista che fondò la geologia del Canada (creando i nomi delle maggiori unità) prima di diventare professore al Massachussets Institute of Technology. Le sue vedute geologiche furono contestate perché facevano affidamento anzitutto sul chimismo delle rocce, senza tener conto della tettonica, e la sua chimica considerata debole perché non prendeva in considerazione gli atomi e riteneva la materia composta solo di molecole.

[43] Edgar Theodore Wherry (Philadelphia, Penn. 10 Settembre 1885 – 14 maggio 1982) fu mineralista, studioso del suolo e botanico. A quarant'anni abbandonò la Mineralogia dopo essere stato Presidente della Società Mineralogica Americana e si buttò interamente allo studio delle felci, di cui classificò 107 specie.

[44] Ralph Walter Graystone Wyckoff (Geneva, NY 9 agosto 1897 – Tucson, AZ 3 novembre 1994) fu il primo grande cristallografo americano, creatore dei calcoli delle posizioni teoriche degli atomi secondo i gruppi spaziali da cui si svilupparono le *International Tables for X-ray Crystallography* (1935). Fu anche inventore di una tecnica per riprendere immagini tridimensionali al microscopio elettronico, e le sue applicazioni di questo metodo lo portarono a passare a una cattedra di Microbiologia.

americana, ma si dimostra un ricercatore molto corretto. Essendo stato informato da Washington il 29 dicembre 1922 delle idee differenti già pubblicate da Zambonini, segnala in una nota in calce (nella p. 1 del n. 1 del volume 8, uscito nel 1923) che l'argomento sarà ripreso e studiato quanto prima da un revisore futuro (che sarà, appunto, Wyckoff, nominato presumibilmente di comune accordo da Wherry e da Washington, che sarà il presidente della MSA nel 1924, succedendo appunto a Wherry). La frase che conclude la nota presidenziale di Wherry è un bell'esempio di "*fair play*", ossia di un'etica comportamentale non sempre praticata tra scienziati in concorrenza tra loro ([27, p. 8):

«Independent arrival at a given viewpoint enhances the probability of its essential correctness»

l'arrivare a conclusioni uguali in modo indipendente aumenta la probabilità di essere nel giusto

Il giudizio di Wyckoff (Fig. 6) invece, è un bell'esempio di cauta valutazione bilanciata [28], contenente una piccola manifestazione di critica che gli permette di suggerire un ulteriore miglioramento. Egli riconosce che nessuno dei due contendenti propone una teoria che soddisfa pienamente «il rapporto che esiste tra isomorfismo e ordinamento degli atomi che lo studio cristallografico ai raggi X ha fino ad allora rivelato» ([28] p. 86). Bisogna, perciò, distinguere tra strutture cristalline omeotassiche[45] e isomorfe. La teoria di Wherry implica che le sostituzioni avvengano atomo per atomo a volume costante senza nessun cambiamento delle caratteristiche cristallografiche, ma ciò non risulta provato dallo studio strutturale, anche perché non c'è nessuna prova che i raggi atomici rimangano sempre gli stessi ([28] p. 88), anzi, ci sono dati che mostrano che né l'omeotassi né l'isomorfismo siano dovuti primariamente alle "dimensioni" effettive degli atomi ([28] Tabella 1 p. 89). A dimostrazione di ciò osserva che, se è vero che nell'anortite [$CaAl_2Si_2O_8$] 1Na può sostituire 1Ca creando la serie anortite-albite (purché 1Al sia sostituito da 1Si), non c'è nessuna evidenza che avvenga lo stesso fenomeno nella serie dei granati in cui è ben nota la grossularia [$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$]. Wyckoff attribuisce questa impossibilità al fatto che nella grossularia, cubica, le posizioni degli atomi sono strutturalmente fisse, mente nell'anortite, triclina, non ci sono restrizioni al loro movimento. In sostanza, dà ragione alla teoria di Zambonini, che faceva prevalere il concetto che gli atomi non hanno posizioni definite e legami sempre uguali, ma attribuisce la possibilità di dare serie isomorfe alla libertà che la più bassa simmetria cristallina concede agli atomi.

Fig. 6. Ralph W.G. Wickhoff (open source).

A questo punto Wyckoff non esita a offrire una sua spiegazione del perché esiste l'intera serie albite-anortite ([28] p. 91):

« […] these mixed crystals should be constituted somewhat as if they were composed of an intimate mixing of albite and anorthite groupings of atoms. Geometrically it might be pictured much as if one unit cell had the albite arrangement while neighboring ones might be possessed of that of anorthite. […] in a real crystal some of the atoms of one unit cell will always be shared by those of neighboring cells».

[…] questi cristalli misti dovrebbero essere costituiti all'incirca come un'intima mescolanza di atomi con disposizione tipo albite e anortite. Geometricamente potrebbero essere raffigurati come se una cella unitaria avesse la disposizione atomica tipo albite mentre quelle vicine avessero la disposizione tipo anortite. […] nei cristalli reali alcuni atomi di una cella unitaria saranno sempre partecipi da quelli delle celle vicine.

In sostanza, secondo Wyckoff: una "soluzione solida" o "cristallo misto" non sarebbe altro se non un mosaico tridimensionale di unità di diversa composizione, con la sola costrizione che gli spigoli rimangano a contatto tra loro: una visione già proposta dai filosofi antichi e riproposta di tanto in tanto, a intervalli di tempo variabile, ma

[45] "*Homeotaxial*" è un nuovo termine suggerito a Wyckoff da Washington per indicare due cristalli che hanno strutture sufficientemente simili per ordinamento di atomi, così che possano dare un isomorfismo così come esso è inteso di solito ([28] p. 86).

mai accettata perché i dati finora esistenti non dimostrano né l'impilamento costante né la dimensione costante degli atomi.

Conclusioni

Se vogliamo concludere l'intera discussione con un giudizio indipendente, non sembra esserci espressione più idonea di quella usata da H.S. Washington nel trarre le fila degli aspetti fisici e chimici della questione descritti da vari scienziati e, in particolare, del suo commento su una frase di Wyckoff che, apparentemente, ha poco a che fare con i plagioclasi ([25] p. 85):

« […] Such structure as zinc sulphide departs so far from being closely packed arrangements of atoms that some sort of directional character to the forces of combination between their atoms seems necessary to account for their existence as stable groupings. […] These "directional forces," as appears from the preceding discussion by Wyckoff, are what he terms "valency bondings", so that it would appear that the X-ray study of crystal structure favors Zambonini's view, which implies control by valency, rather than Wherry's simpler, purely spatial one. […] It would appear that Barlow and Pope were the first, or among the first, as far back as 1906,[46] to suggest that isomorphism depended on the replacement of atoms of similar size, as well as on like valency».

[…] Una struttura come quella del solfuro di zinco è tanto diversa dall'essere una disposizione strettamente impilata di atomi che sembra necessario ammettere che esista un qualche tipo di carattere direzionale per le forze tra due atomi per spiegare l'esistenza di gruppi stabili. […] Queste "forze direzionali", come appare dalla discussione di Wyckoff che precede, sono quelle che egli chiama "legami di valenza", cosicché sembrerebbe che lo studio della struttura eseguito ai raggi X sia in favore dell'opinione di Zambonini, che implica il controllo tramite la valenza, più di quella di Wherry, che è più semplice ma è puramente spaziale. […] Sembrerebbe che Barlow e Pope furono I primi, o tra I primi, nel lontano 1906, a suggerire che l'isomorfismo dipende dalla sostituzione tra atomi tanto di dimensioni simili quanto di simile valenza.

Il commento di Washington, quindi, che sembrava concludersi a favore di Zambonini, chiude con "*in cauda venenum*". L'antico proverbio è forse una reazione involontaria di Washington, che – pur essendo amico di Zambonini e dell'Italia, come risulta dai suoi lavori – aveva difficoltà ad ammettere che un giovane naturalista, che lasciava la cattedra di Mineralogia di un'università di pregio per trasferirsi su una cattedra di una materia che non era la sua in un'università dove probabilmente egli stesso non avrebbe esitato ad andare, pur di avere a disposizione un laboratorio chimico-fisico naturale come il Vesuvio! Che un giovane naturalista italiano – dico – dimostrasse di saperne di più di un coetaneo chimico americano, che era già arrivato al massimo della carriera a quarant'anni. Meglio, allora, ricordare le benemerenze acquisite per intuito da due strani personaggi britannici: un dilettante e un tecnico, anche se entrambi di notevolissimo ingegno.

Non c'è da sorprendersi, dunque, se la regola di Zambonini, che già era rimasta indifesa dagli scienziati nazionali ed era ora posta in discussione, seppure benevolmente, da scienziati internazionali di fama, fu trascurata al punto di subire un ostracismo internazionale nei paesi che si affidavano soprattutto alla scienza tedesca. A questa desolante conclusione è giunto anche, pochi anni fa, Giovanni Ferraris ([19] p. 17):

Tali condizioni, tuttora ritenute fondamentali, sono note in Italia come regole di Zambonini. Purtroppo a livello internazionale il riferimento al mineralogista italiano si è perso durante il processo di sistematizzazione dell'argomento e normalmente le regole in oggetto sono attribuite a Victor Moritz Goldschmidt (1888-1847); eppure un ampio estratto dell'originario articolo in italiano era stato prontamente pubblicato in inglese.

Ferraris, valente cristallografo, non fa altro che ribadire l'inutilità di pubblicare un'idea scientifica innovativa in una lingua poco conosciuta (ma in questo caso, per dirla tutta, non si trattava solo dell'italiano, ma anche dell'anglo-americano in cui era stata tradotta e approfonditamente discussa!). La traduzione di H.S. Washington, infatti, e i commenti che essa suscitò comparvero in quella che attualmente è la più influente rivista mineralogica mondiale, in cui aspirano a pubblicare tutti i ricercatori, giovani o meno giovani, ma che allora era una dignitosa rivista nazionale! Indirettamente, questo fatto segnala anche la caducità delle lingue, soprattutto nella letteratura scientifica: negli anni '20 l'inglese scritto da un americano contava ancora piuttosto poco (mentre già godeva di grande successo un qualsiasi studio sui raggi X se diffuso dai Bragg nella stessa lingua su una rivista accademica locale) e il tedesco la faceva da padrone. Non a caso grandissimi scienziati americani come gli stessi Henry S. Washington, Norman L. Bowen, Irving Langmuir, Linus Pauling e, per aggiungere giusto un nome tra tanti, J. Donald Hanawalt andavano a frequentare scuole superiori idonee per ottenere dottorati in Ger-

[46] Non ho potuto consultare questo articolo, che cito comunque in bibliografia ([29]). William Barlow (Islington, 8 agosto 1845 – Great Stanmore, 28 febbraio 1934) fu un cristallografo dilettante, ma capace di calcolare in modo indipendente i 230 gruppi spaziali e di sviluppare una teoria sull'impilamento di atomi nei cristalli che influenzò W.L. Bragg. William Jackson Pope (Hoxton, 31 marzo 1870 – Cambridge, 17 ottobre 1939) fu chimico e cristallografo con particolare attenzione per le sostanze otticamente attive.

mania e pubblicavano i primi loro risultati importanti in tedesco.

Poi la fortuna cambiò decisamente il suo corso: vuoi perché l'emigrazione forzata (per ragioni razziali e/o politiche) dei maggiori scienziati tedeschi privò questo paese dei suoi cervelli migliori, vuoi perché la Mineralogia passò in secondo piano rispetto alla Geochimica, perché le maggiori concentrazioni di minerali d'interesse strategico e/o tecnologico erano rinvenute nel cosiddetto "terzo mondo" in cui quasi nessuno parlava tedesco, la diffusione e l'impatto culturale di questa lingua diminuì drasticamente, tanto che sono ora gli scienziati tedeschi a pubblicare in inglese, se vogliono emergere.

Tuttavia, non muoiono i lavori di primario interesse scientifico: quelli che fanno fare un grande balzo avanti alla scienza. Forse sono pochi coloro che leggono il "*Sidereus Nuncius*" nel Latino originale oppure il "*Saggiatore*" in italiano, ma le traduzioni dei lavori di Galileo in tutte le lingue sono innumerevoli e lo stesso avviene per il "*De Magnete*" di William Gilbert oppure per i "*Principia*" di Isaac Newton o ancora il "*Lärboki Kemien*" di J.J. Berzelius nell'originale in svedese e, addirittura, il "*Potres od 8. X. 1909*" di Andrija Mohorovičić nell'originale in croato. Non è soltanto l'idea originale che conta, ma conta il contenuto che presenta di impulsi che essa apporta alla "scienza normale", per dirla come Thomas S. Kuhn,[47] e che provoca, magari, un drastico cambiamento di teoria. Un testo in russo di A.E. Fersman o di V.I. Vernadskij[48] forse non sarà mai letto da un geochimico occidentale, ma le idee che contiene gli perverranno attraverso le innumerevoli vie indirette e misteriose che hanno portato l'umanità dalle tenebre dell'età della pietra alla luminosa "età dell'informatica" e potranno, forse, comportare anch'esse un cambiamento di paradigma.

[47] Thomas Samuel Kuhn (Cincinnati, Ohio, 18 luglio 1922 – Cambridge, Mass. 17 giugno 1996) è stato un fisico, storico e filosofo della scienza. Di fondamentale importanza è il suo testo di epistemologia in cui si profila lo sviluppo graduale della scienza normale interrotto da improvvisi scatti in avanti che comportano un cambiamento di paradigma.

[48] Come già accennato, Aleksandr Evgen'evi Fersman (nato a San Pietroburgo l'8 novembre 1883 e morto a Soči il 20 maggio 1945), fu il padre della Geochimica russa, assieme al più anziano, ma coetaneo nella carriera, Vladimir Ivanovič Vernadskij (nato a San Pietroburgo il 12 marzo 1863 e morto a Mosca il 6 gennaio 1945). La sterminata URSS poteva ben permettersi due scuole contemporanee che ne mettessero in vista la natura geochimica.

Appendice

In questo articolo è stata richiamata soprattutto l'attività di F. Zambonini fino al 1922, ma che fece egli dopo? Il suo profilo non sarebbe concluso se non facesse un breve accenno a ciò.

Nel 1922 Zambonini si trasferì da Torino a Napoli per far godere la figlia inferma del dolce clima napoletano che egli ben ricordava dagli anni trascorsi colà come assistente di E. Scacchi. Per questo accettò di passare da Mineralogia a Chimica generale e di assumersi pesanti impegni accademici, resi ancor più pesanti dal cambiamento di regime imposto al sistema universitario dalla "*Legge Gentile*" (1° ottobre 1922) e dalle diatribe che ne erano seguite. Oltre a insegnare una materia che gli era nuova, anche se ne era ben preparato, egli dovette accettare la nomina a Rettore dell'Università (1923-25) e accollarsi le conseguenti modifiche strutturali e organizzative richieste dalla stessa Legge, benché quella di Napoli non fosse tra le 14 università che avevano subito tagli al bilancio. Anni dopo, causa l'assenza prolungata dalle sue funzioni dal Rettore in carica Arnaldo Bruschettini (impegnato nell'esplicita adesione alle direttive del partito fascista che richiamavano "*la funzione politica dell'Università*"), divenne Prorettore vicario (1928-31) e si dovette assumere sgradevoli compiti come quello di sollecitare i colleghi al giuramento di fedeltà al regime. Intanto scrisse un libro di testo di "*Chimica e mineralogia a uso delle scuole medie (e degli istituti tecnici)*" (1924, 1926[2]). Inoltre, pur essendo egli ufficialmente un chimico, fu nominato Presidente della Società Geologica Italiana (1928-1929), probabilmente riconoscendogli non solo il valore geologico che avevano i suoi lontani studi petrografici sulle rocce gabbriche "a smaragdite" delle Alpi occidentali, ma anche quello di un recente trattato sul "tufo pipernoide della Campania",[49] elaborato mentre ancora era a Torino, che affronta la descrizione di una formazione rocciosa molto estesa sotto una molteplicità di aspetti: geologico, idrologico, petrografico e mineralogico. Se fosse stato superstizioso, probabilmente non l'avrebbe scritto, perché questo stesso argomento era stato trattato da Arcangelo Scacchi (suo predecessore a Napoli e sempre riferimento ideale, più ancora di quanto non lo fosse il suo maestro Johannes Struever) nel 1888-1890, poco prima che gli sopravvenisse la emiparesi che lo rese inabile e lo condusse alla morte.

[49] Il lavoro, di 140 pagine, fu stampato a Roma nel 1919 e inserito come volume 7, parte 2 nelle *Memorie per servire alla descrizione della carta geologica d'Italia*.

Alla lunga, infatti, il lavoro che Zambonini imponeva a se stesso fu troppo e, nonostante il supporto ricevuto da due validissimi allievi destinati a diventare importanti organizzatori nazionali, Vincenzo Caglioti[50] e Guido Carobbi[51], il suo fisico non resse: poco più che cinquantenne egli morì per le conseguenze di un infarto subito in cattedra mentre stava facendo lezione. La figlia, per la cui salute si era trasferito a Napoli, era già morta, ma la moglie sopravvissuta[52] (che era tornata nella casa di famiglia a Montelabbate, nell'Appennino marchigiano, proprio dove passava della "linea gotica") dovette affrontare da sola la guerra ed ebbe perfino una dura esperienza da profuga.

BIBLIOGRAFIA

[1] Goldschmidt, Victor Moritz (1923-26) *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1923. no. 3; **II**. *Beziehungen zwischen den geochemischen Verteilungsgesetzen und dem Bau der Atome*. Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1924, no. 4-5; **III**. [M. Goldschmidt & L. Thomassen]: *Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen*. Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1925, no. 5; **IV**. [V.M. Goldschmidt, F. Ulrich & T. Barth]: *Zur Krystallstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle*. Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1925, no. 7; **VI**. [V.M. Goldschmidt, in base a ricerche compiute con T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde & W. Zachariasen]: *Krystallstrukturen vom Rutiltypus, mit Bemerkungen zur Geochemie zweiwertiger und vierwertiger Elemente,* Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1926, no. 8; **VII**. [V.M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde & W. Zachariasen]: *Geochemische Verteilungsgestze: Die Gesetze der Kristallochemie*, Videnskapsselskapets Skrifter. 1. Math.-naturv. Klasse, 1926, no. 2.

[2] Goldschmidt, Victor Moritz (1926) *Die Gesetze der Krystallochemie*. Naturwissensenschaffen, **14**: 477-485.

[3] Goldschmidt, Victor Moritz (1954) *Geochemistry*. London, Clarendon Press, 730 p.

[4] Carobbi, Guido (XVIII E.F = 1940) *Il contributo italiano al progresso nella mineralogia, negli ultimi cento anni*; pp. 429-451 in AA.VV.: vol. 7° «*Un secolo di progresso scientifico italiano: 1839-1939*». Roma, Società Italiana per il Progresso delle Scienze. Anno 100° dalla 1° riunione degli scienziati italiani.

[5] Zambonini, Ferruccio (1907) *Sulla costituzione delle zeoliti.* Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **18 (1)**: 295-301.

[6] Zambonini, Ferruccio (1910) *Mineralogia Vesuviana*, Atti della R. Accademia di Scienze fisiche e matematiche di Napoli, **14**: 1-386.

[7] Zambonini, Ferruccio (1912) *Appendice della Mineralogia Vesuviana*. Atti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, **15**: 1-51.

[8] Zambonini, Ferruccio (1935) *Mineralogia Vesuviana, II edizione a cura di Emanuele Quercigh*. Rendiconti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, **20**: 1-367.

[9] Mitscherlich, Eilhard (1819) *Über die Kristallization der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist*. Akademie der Wissenschaften Berlin Abhandlungen (1818-1819): 427-437.

[10] Mitscherlich, Eilhard (1822) *Sur la Relation qui existe entre la forme cristalline et les propriétés chimique. IIme Mémoire sur les arséniates et les phosphates*. Annales de Chimie et de Physique, **19**: 350-419.

[11] Melhado, Evan M. (1980) *Mitscherlich discovery of isomorphism*. Historical Studies in the Physical Sciences, **11 (1)**: 87-123.

[12] Groth, Paul von (1876-1905[4]) *Physikalische Krystallographie und Einleitung in die krystallographische Kenntniss der wichtigsten Substanzen*. Leipzig, W. Engelmann (4 edizioni, cresciute via via da x + 527 pp. a un finale xv + 820 pp.).

[13] Zambonini, Ferruccio (1921) *Sui cristalli misti stereoisomeri nella serie clinozoisite-epidoto – Nota I*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **30 (2)**: 80-84; – *Nota II*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **30 (2)**: 117-122; – *Nota III*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **30 (2)**: 162-167; – *Nota IV*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **30 (2)**: 203-208.

[14] Zambonini, Ferruccio (1922) *L'isomorfismo dell'albite con l'anortite – Nota I*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **31 (1)**: 295-301.

[15] Bragg, William Henry & Bragg, William Lawrence (1913) *The reflexion of X rays by crystals*. Proceedings of the Royal Society A., **89**: 277-291.

[16] Bragg, William Lawrence (1920) *Arrangement of atoms in crystals.* Philosophical Magazine, **40**: 169-189.

[17] Landé, Alfred (1920) *Über die Grösse der Atomen*. Zeitschrift für Physik, **1**: 191-197.

[18] Wasastjerna, Jarl Axel (1923) *On the radii of ions*. Acta Societatis Scientiarum Fennicae, Commis. Phys. Math. **38**: 1-25.

[19] Ferraris, Giovanni (2019) *Cristalli misti: proficue idee sulla struttura della materia*. Accademia delle Scienze di Torino, Quaderni, **30**: 7-20.

[20] Bowen, Norman Levi (1913) *Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas.Feldspaten*. Zeitschrift für anorganische Chemie, **82 (1)**: 283-307.

[21] Dana, James Dwight (1854) *On the Homoeomorphism of Mineral Species of the Triclinic System*. American Journal of Science, s. 2, **18**: 35

[22] Langmuir, Irving (1919a) *The arrangement of electrons in atoms and molecules*. Journal of the American Chemical Society, **41(6)**: 868-934.

[50] Nato a Soriano Calabro, nell'attuale provincia di Vibo Valentia, il 26 maggio 1902 e ivi morto il 1° dicembre 1998, fu professore ordinario di Chimica prima a Firenze poi a Roma dal 1937 al 1977. Fu presidente del Consiglio Nazionale delle ricerche dal 1965 al 1972.

[51] Vedi nota 4.

[52] Si tratta della pittrice Jole Guidi (1882-1955) che fino alla fine, oltre trent'anni dopo, firmò i suoi atti ufficiali sempre, orgogliosamente, anche come Zambonini.

[23] Langmuir, Irving (1919b) *Isomorphism, Isosterism and Covalence*. Journal of the American Chemical Society, **41(10)**: 1543-1559.

[24] Langmuir, Irving (1919c) The Structure of Atoms and the Octet Theory of Valence. *Proceedings of the National Academy of Science*, **5(7)**: 252-259.

[25] Zambonini, Ferruccio [Washington, Henry Stephens, traduttore e commentatore] (1923) *The isomorphism of albite and anorthite – Ferruccio Zambonini*, *University of Naples.* American Mineralogist, **8 (5)**: 81-85.

[26] Zambonini, Ferruccio (1922) *Sterry Hunt e la teoria dei plagioclasi – Nota II*. Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, **31 (1)**: 341-346.

[27] Wherry, Edgar Theodore (1923) *Volume isomorphism in the silicates*. American Mineralogist **8 (1):** 1-8.

[28] Wyckoff, Ralph Walter Graystone (1923) *The structure and isomorphism in crystals*. American Mineralogist, **8 (5)**: 85-92.

[29] Barlow, William & Pope, William Jackson (1906) *A development of the atomic theory which correlates chemical and crystalline structure and leads to a demonstration of the nature of valency.* Journal of the Chemical Society, Transactions, **89**: 1665-1744.