



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

137° (2019), Vol. XLIII, Parte II, Tomo II, pp. 155-163

IACOPO CIABATTI *

Nascita e declino del metodo della densità per il saggio dei metalli preziosi in oreficeria

Summary – For many centuries specific gravity method has been used as jewellery assay, however its user-unfriendly features have prevented an extensive use. More recently, the discovery of new elements with specific gravity values close to the gold one have further restricted its application to specific *ad hoc* circumstances.

Keywords: Archimedes, precious metals, balance, specific gravity.

Riassunto – Nell’ambito dell’oreficeria, per molti secoli il metodo della densità è stato utilizzato come mezzo di analisi nonostante la valenza poco pratica ne abbia impedito una sua definita affermazione. In età contemporanea, le scoperte di nuovi elementi con valori di densità simili a quella dell’oro hanno ulteriormente ridimensionato la sua applicazione limitandolo a circostanze specifiche che, solo recentemente, si sono comunque rivelate essere inadeguate.

Parole chiave: Archimede, metalli preziosi, bilancia, peso specifico.

L’invenzione della bilancia è per molti attribuibile alla necessità di pesare i metalli preziosi al fine di regolare i rapporti sociali e commerciali. Il suo sviluppo porta con sé l’esigenza di stabilire sistemi di riferimento riconosciuti da tutti e validi ovunque. Da un punto di vista storico, la presunta uniformità della massa dei semi di carrubo (in arabo *qīrāṭ*) ha costituito *conditio sine qua non* per il suo utilizzo come unità di riferimento del peso in oreficeria. A tal riguardo, un recente studio ha rivelato come, in realtà, la variabilità in peso di questi semi non sia così eccezionale bensì in linea con quella di tante altre specie vegetali [19].

Sebbene la bilancia nasca come un semplice strumento per la quantificazione della materia, con il passare del tempo acquisisce un ruolo più nobile diventando

* TCAIPrecious Metals Refining, Capolona, Arezzo. E-mail: i.ciabatti@tcaspa.com

un mezzo di indagine della Natura. Nell'ambito dell'oreficeria la troviamo coinvolta sia nel saggio della coppellazione [5] che nel metodo della densità, due tecniche di analisi che trovano il loro fondamento nelle peculiari proprietà chimico-fisiche dell'oro quali la riluttanza all'ossidazione e l'elevato peso specifico.

Origini dell'analisi

Il metodo della densità, noto anche come il metodo di Archimede in onore al fondamentale contributo dell'inventore greco, è una tecnica di analisi utilizzata per determinare la composizione di misti bimetallici¹ o, più semplicemente, per individuare eventuali adulterazioni su prodotti contenenti metalli preziosi. Le migliori condizioni di applicabilità si riscontrano nel caso in cui elementi di studio presentano elevate differenze di peso specifico. In antichità, questo significava coinvolgere sistematicamente l'oro il quale presenta una densità² di 19,3 g/cm³, valore nettamente superiore a quello di altri metalli conosciuti³.

Sulla base di questo metodo, si diffuse la pratica di verificare l'adulterazione delle monete, di cui è noto il volume, attraverso semplici misure del loro peso. Tale metodo era particolarmente adeguato nel caso si sospettasse la presenza di adulterazioni quali placcature in concomitanza con l'interesse di utilizzare un saggio che non fosse di natura distruttiva. Tuttavia, di fronte ad un oggetto con forma irregolare, la difficoltà di stabilirne il volume attraverso semplici formule geometriche impediva che la metodologia di analisi potesse ridursi ad una semplice pesata. Il binomio peso e volume, il cui rapporto è appunto il peso specifico, doveva quindi essere determinato sperimentalmente caso per caso.

La messa a punto di questa nuova metodologia è tradizionalmente ascrivibile al filosofo greco Archimede il quale scoprì il principio per cui un corpo immerso in un fluido riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del volume del fluido spostato. Dal principio di Archimede deriva il concetto di peso specifico esprimibile come rapporto tra il peso del corpo, misurato in aria, e il suo volume in relazione al peso dell'acqua spostata⁴. Archimede comunque non definì mai il concetto di peso specifico. Dovettero passare molti secoli prima di arrivare alla razionalizzazione di questa nuova grandezza fisica.

¹ Il misto bimetallico può essere costituito da una lega bimetallica o da due unità metalliche disposte in segregazione di fase. La distinzione tra i due casi è fondamentale ai fini dell'analisi come verrà evidenziato successivamente in questo contributo.

² Sebbene la densità e il peso specifico siano due grandezze fisiche distinte, i loro valori si uguagliano numericamente laddove le misure ponderali vengano eseguite con un'accelerazione gravitazionale pari a 9,81 m/s². In questo testo questi due termini vengono quindi utilizzati senza distinzioni.

³ Ad esempio nel caso del rame e dell'argento, due metalli diffusamente utilizzati in lega con l'oro, i valori della densità sono rispettivamente 8,9 e 10,5 g/cm³.

⁴ Le differenti spinte di Archimede subite da corpi immersi in un determinato fluido si manifestano in ragione dei loro differenti pesi specifici e quindi delle loro composizioni.

Sebbene non certo, l'intuizione del principio avvenne nel tentativo di verificare una presunta adulterazione ai danni del re Gerone di Siracusa il quale aveva commissionato una corona votiva d'oro. Secondo quanto riportato da Marco Vitruvio Pollione (80 a.C.-15 d.C. circa) nel IX libro del *De Architectura*, Archimede trovò la soluzione del problema mentre si immergeva in una vasca da bagno, notando come da questa traboccasse una quantità d'acqua equivalente al volume del proprio corpo. Per smascherare la truffa, quindi, Archimede misurò il volume di acqua stramazzata fuori da un catino riempito di liquido fino all'orlo dopo l'aggiunta della corona ripetendo il medesimo esperimento con un ugual peso di oro e di argento [8]. Il maggior volume di acqua spostato dalla corona rispetto a quanto rilevato nel caso del campione d'oro fu l'inequivocabile prova dell'avvenuta adulterazione. Questo metodo idrostatico è di tipo quantitativo poiché coinvolge la *misura*, probabilmente volumetrica, delle entità equivalenti d'acqua spostate⁵.

La ricostruzione storica riportata da Vitruvio non trovò mai un largo consenso a causa della scarsa accuratezza del metodo proposto. Sempre in età antica, altri due contributi fondamentali per lo sviluppo del metodo della densità avvennero per opera di Menelao di Alessandria (70 - 140 d.C. circa) e un certo Mantia, figlio adottivo dell'imperatore Tiberio [14]. In età medievale e rinascimentale, la conoscenza dei loro contributi rimarrà viva nel mondo arabo attraverso le opere conservatrici di matematici e fisici, a differenza di quanto avverrà in Occidente. Per quanto concerne Mantia, a lui si deve la realizzazione di una bilancia a fulcro mobile in cui entrambi i due piatti, precedentemente in equilibrio in aria, vengono immersi in acqua. L'equilibrio, perturbato per effetto della differente spinta idrostatica subita dal campione rispetto a quella dei gravi monometallici di riferimento, viene ripristinato mediante lo spostamento del fulcro. Tale spostamento costituisce la misura della differente spinta di Archimede e quindi delle differenti densità dei campioni.

Sviluppo in età Medievale

Ritornando all'aneddoto della corona di Gerone, in linea di principio, Archimede avrebbe potuto quantificare i volumi di liquido spostati semplicemente pesandoli e, in questo senso non vi è dubbio che, in antichità, le misure ponderali erano più accurate rispetto a quelle volumetriche. In effetti Prisciano di Cesarea, nel suo lavoro *Institutio de arte grammatica* riportante l'anonima opera *Carmen de ponderibus et mensuris*, descrive due metodi per la determinazione della composizione di misti metallici basati su semplici misure di peso.

⁵ Sulla base di questo esperimento, un generico misto bimetallico (A-B) immerso in acqua sposta un volume (V_C) compreso tra quello dei due estremi di riferimento forniti dai rispettivi campioni metallici puri (V_A e V_B) di ugual peso. Attraverso calcoli basati su semplici proporzioni si risale al peso dei contributi dei due metalli P_A e P_B in relazione al peso totale del campione (P_C):

$$P_A = P_C \frac{V_C - V_B}{V_A - V_B} \qquad P_B = P_C \frac{V_A - V_C}{V_A - V_B}$$

Uno dei due metodi consiste nella misura dei differenti valori di peso mostrati da volumi uguali d'oro e d'argento [6]. Nel testo è implicito il concetto di peso specifico sebbene non si faccia uso del termine. Nonostante venga definito un metodo «*volumetrico*» la procedura differisce in maniera sostanziale da quella descritta da Vitruvio. Mediante questo approccio le maggiori criticità dell'affidabilità dell'analisi risiedono nella misura dei volumi del campione e dei riferimenti. Tale problema viene aggirato coinvolgendo oggetti con volumi noti come nel caso di verghe. Infatti, questa metodologia trova una sistematica applicazione a partire dal XIV secolo d.C. per il controllo delle leghe stagno-piombo in cui generalmente non si richiedeva una elevata accuratezza di analisi a differenza di quanto non avvenisse per i metalli preziosi. A Londra, le adulterazioni di queste leghe venivano controllate dalla Corporazione dei Peltrai (*Guild of Pewterers*) [18]. Il saggio veniva condotto colando metallo fuso in una staffa di dimensioni note e comparando il peso della verga ricavata con quelle ottenute a partire da leghe di nota composizione.

Il secondo metodo proposto da Prisciano, più versatile, consiste nel confronto del calo del peso per effetto della pressione idrostatica [9]: «... *prese una libbra d'oro e una d'argento e le pose nei piatti d'una bilancia, nei quali naturalmente si facevano equilibrio; li immerse poi nell'acqua, ma siccome in questa per il traboccar dell'oro si perdeva l'equilibrio, per ristabilirlo aggiunse un certo peso all'argento, per esempio tre dracme, dal che rilevò che una libbra e tre dramme d'argento corrispondevano ad una libbra d'oro nell'acqua*».

Le masse d'oro e d'argento pesate in aria si fanno equilibrio, ma nell'acqua rivelano le differenze esistenti; esse sono meno gravi che in aria in proporzione alla relazione tra il loro peso specifico e quello dell'acqua. Considerando che una libbra antica corrisponde a 75 dracme, stando alla descrizione di Prisciano, la differenza di peso in acqua tra l'oro e l'argento è pari a 1/25 del peso originale⁶.

Data la semplicità della sua esecuzione, nell'ambito dell'oreficeria, ci si sarebbe aspettati una rapida diffusione come una valida alternativa al trattamento di coppellazione. In realtà, l'utilizzo del metodo di Archimede come analisi quantitativa comincia ad affermarsi solo attorno VI secolo d.C. [7]. A partire da questo secolo,

⁶ Più semplicemente, sulla base di questa descrizione, nel caso di un misto oro-argento, il peso di argento (P_{Ag}) viene così calcolato:

$$P_{Ag} = 25 (\pi_{Au} - \pi_C)$$

dove π_C e π_{Au} sono rispettivamente il peso in acqua del campione e del suo riferimento in oro puro. L'analisi matematica che si basa sul principio di Archimede porta alla seguente equazione:

$$P_{Ag} = \left\{ \frac{\rho_{Au} \rho_{Ag}}{\rho_{Au} - \rho_{Ag}} \frac{1}{\rho_{H2O}} \right\} (\pi_{Au} - \pi_C)$$

Utilizzando i moderni valori dei pesi specifici dell'oro (ρ_{Au}) e dell'argento (ρ_{Ag}) la costante dentro la parentesi graffa acquisisce un valore pari a 23, valore che si concorda bene con la cifra riportata da Prisciano.

la descrizione del saggio compare in svariati manoscritti, molti dei quali trovano ispirazione nell'opera *Carmen de ponderibus*. Da rilevare, l'anonima opera *Liber Archimedis de insidentibus in humidum* scritta tra il XII e il XIII secolo in cui, a parere di alcuni storici⁷, compare per la prima volta il concetto del peso specifico.

Degno di nota è un altro breve scritto di idrostatica riportato nel libro di istruzioni tecniche intitolato *Mappae Clavicula* [18] in cui si fa utilizzo di una bilancia a due piatti i quali sono entrambi immersi in acqua. Il saggio così descritto non differisce molto da quello proposto da Prisciano se non nella scala di riferimento per cui la differenza di peso tra l'oro e l'argento nell'acqua è pari alla somma di $1/24$ e $1/240$ parte del peso originale.

Le tecniche di analisi fin qui descritte prevedono che la quantificazione della relazione tra la perdita di peso dell'oro e dell'argento venga sperimentalmente condotta immergendo l'intera bilancia (Fig. 1). Un metodo alternativo consiste nell'immergere in acqua solo il piatto contenente il campione mantenendo in aria quello del riferimento. La bilancia fisica di al-Rāzi (X secolo d.C.) ne costituisce uno degli esempi più antichi tra quelli documentati [1]. Inizialmente il campione e il contrappeso si fanno equilibrio in aria, equilibrio che viene a meno quando solo il campione viene immerso nell'acqua. Per ristabilirlo occorre spostare il contrappeso verso il fulcro della bilancia in proporzione alla spinta idrostatica che il campione immerso nell'acqua subisce in ragione della sua composizione. Nel braccio della bilancia sono presenti due estremi di riferimento: uno corrisponde all'oro, più distante dal centro della bilancia ed un altro corrisponde all'argento, più vicino. Un campione incognito misurerà il suo centro di gravità in una posizione intermedia tra i due punti in proporzione alla sua composizione secondo la regola della leva.

L'alternativa a questa tipologia di bilancia prevede l'utilizzo di un particolare tipo di stadera, in cui ancora una volta solo il campione viene immerso in acqua mentre in aria è presente un contrappeso in posizione fissa e un romano che viene fatto scorrere lungo lo stilo per ripristinare l'equilibrio perturbato dalla spinta idrostatica. La bilancia di al-Khāzīnī (XII secolo d.C.) [1] ne costituisce un esempio.

L'intima comprensione in età moderna e il definitivo declino in quella contemporanea

Nei secoli successivi, bilance molto simili a quelle fin qui già descritte, verranno ripresentate e discusse anche da altri studiosi a volte in maniera del tutto indipendente. Non mancano comunque, tra una versione e l'altra, migliorie tecniche e osservazioni acute. Ad esempio, nel XVI secolo Galileo Galilei nella sua opera *La bilancetta*, nell'argomentare riguardo all'utilizzo di una bilancia simile a quella di al-Rāzi, suggerisce una procedura manuale per misurare lo spostamento del contrappeso sviluppando sull'asta un sistema di riferimento costituito da spire

⁷ Recentemente questa ipotesi è stata comunque oggetto di critica [14].



Fig. 1. Nella parte inferiore della xilografia è raffigurato un operatore intento nella determinazione del titolo dell'oro mediante il metodo della densità. Nel caso specifico, il saggio viene condotto con l'ausilio di una bilancia completamente immersa in acqua [2].

di ottone sottili e ben compattate [10]. Il numero dei dislivelli tra le spire veniva quantificato ascoltando il suono che si generava strisciando uno stiletto di acciaio su di esse.

Oltre alle modifiche tecniche legate quindi alla tipologia della bilancia o a parti di questa, altrettanto importante è stata la lenta e non lineare comprensione di tutti quei fattori che influenzano la determinazione del peso specifico e quindi l'esito dell'analisi. Già in età antica, lo stesso Menelao aveva riconosciuto l'importanza della qualità dell'acqua, variabile critica insieme a quella della temperatura come venne successivamente sottolineato da al-Bīrūnī (XI secolo d.C.). Nonostante questa prematura presa di coscienza, alcuni secoli dopo, lo stesso Robert Boyle (1627-1691) non argomenta riguardo alla temperatura ma riconosce l'importanza di sospendere il campione con sottili crini di cavallo e di allontanare le bolle d'aria ad esso adese [14].

L'universale validità degli esperimenti sin qui descritti si basa sull'assunto che la densità di un misto costituisca una proprietà additiva e che quindi sia linearmente relazionata a quella dei suoi componenti. Quando gli elementi sono disposti in segregazione di fase tale assunzione si rivela corretta salvo il caso in cui non siano presenti dei vuoti interstiziali. Differentemente, in presenza di una lega, la termodinamica delle miscele descrive questa situazione come un caso ideale dal quale, nella realtà, è sempre presente un discostamento. Tali deviazioni sono generalmente ascrivibili sia alle differenti dimensioni degli atomi che alle differenti interazioni dei legami monometallici, presenti nel metallo puro, rispetto a quelli eterometallici presenti nella lega⁸.

Questa premessa sperimentale, della quale ogni saggiatore dovrebbe essere a conoscenza, venne assodata solo nel XIX secolo. In età contemporanea, la fonte di errore dovuta a questa approssimazione è stata ridotta grazie al supporto di grafici o equazioni sperimentali che mettono in relazione in maniera univoca la densità e la composizione della lega. Eliminata questa fonte di errore, l'accuratezza del saggio per la determinazione del titolo dovrebbe convergere a quella della bilancia allo stesso modo di quanto avviene nell'atto finale del saggio della coppellazione. Ad ogni modo, anche se con l'ausilio delle bilance analitiche moderne è possibile eseguire pesate molto accurate, il metodo della densità trova limitate applicazioni [3]: *«Altro sistema di saggio è quello del peso specifico, ma esso è più scientifico che pratico»*. Lo svantaggio primario di questa tecnica risiede infatti nella necessità di conoscere i componenti del misto e di ridurre la casistica di studio a sistemi bime-

⁸ A conferma di quanto detto, l'andamento della densità delle leghe bimetalliche Au-Cu, in funzione dei suoi componenti, presenta un discostamento più severo rispetto a quanto osservato nel sistema bifasico Au-Ag. Ciò è dovuto al differente valore del raggio atomico del rame rispetto a quelli molto simili tra oro e argento. Ulteriori scostamenti derivano dal fatto che non necessariamente la lega presenta una dislocazione perfettamente casuale degli elementi costituenti e la presenza di ordine può indurre dei cambiamenti del reticolo cristallino [13].

tallici [4]. Inoltre, il campione non deve presentare al suo interno delle inclusioni o leghe per brasatura [12]. Altro elemento di criticità è costituito dalla presenza di aria che in quantità minima è sempre presente. La porosità di una lega è infatti fortemente influenzata dal trattamento metallurgico e meccanico che il campione ha subito [16, 17]. In Italia, tale presa di coscienza è testimoniata dalle ricerche di Giovanni Fabbroni (1752-1822) sull'utilizzo del metodo della densità per il saggio delle monete. I suoi studi infatti rivelarono come la densità fosse influenzata della pressione esercitata sul tondello durante l'atto del conio [8].

Non ultimo, rispetto all'età antica la scoperta di nuovi elementi che presentano densità simili a quelle dell'oro ha ulteriormente limitato l'utilizzo del metodo di Archimede. Negli anni '70 le banche ne compresero per la prima volta il dramma [11, 15] rilevando la presenza di barre d'oro adulterate nei loro depositi. La contraffazione veniva condotta mettendo una «saponetta» di tungsteno sospesa all'interno della staffa su cui veniva successivamente colato oro puro (Fig. 2). L'elevato punto di fusione del tungsteno, circa tre volte superiore a quello dell'oro, scongiura la possibilità che si possa formare una lega la quale sarebbe facilmente rilevabile mediante tecniche di superficie come quella della fluorescenza a raggi (XRF, *X-Ray Fluorescence*). Oggi, l'integrità di un lingotto d'oro viene stabilita attraverso i criteri di *Good Delivery* riconosciuti dalla London Bullion Market Association (LBMA) che fissano una serie di rigorose regole alle quali un raffinatore e il suo metallo prezioso devono conformarsi prima di essere ammessi alle negoziazioni (Fig. 2). La presenza di occlusioni etero-metalliche, come nel caso delle «saponette» di tungsteno nelle barre d'oro, viene comunemente rivelata mediante l'utilizzo di un ecografo ad ultrasuoni [15].



Fig. 2. A sinistra, esempio di adulterazione di una barra d'oro al cui interno è presente una «saponetta» di rame. In questo caso, a differenza di quello con tungsteno, il metodo della densità è in grado di rivelare la truffa. A destra, esempio di lingotto d'oro perfettamente conforme allo standard «*Good Delivery*». Diffusione delle foto acconsentita da TCA S.p.A.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Al-Hassan A.Y., Hill D.R., 1986. *Islamic technology: an illustrated history*, Cambridge University press.
- [2] Armstrong E.V., Lukens H.S., 1939. *Lazarus Ercker and his «Proberbuch». Sir John Pettus and his «Fleta Minor»*. Journal of Chemical Education, 16(12), p. 555. DOI: 10.1021/ed016p553.
- [3] Boselli A., 1980. *Manuale per l'Orefice*. Settima edizione. Editore Ulrico Hoepli Milano, p. 64.
- [4] Caley E.R., 1949. *Validity of the specific gravity method for the determination of the fineness of gold objects*. Ohio Journal of Science, 49, 73-81.
- [5] Ciabatti I., 2015. *Coppellazione: dal Trattamento di Affinazione su Larga Scala alle Origini dell'Analisi Chimica Quantitativa*. Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali, 133° (2015), serie V, Vol. 34, Parte II, Tomo II, pp. 65-173.
- [6] Clagett M., 1972. *La scienza della Meccanica nel Medioevo*. Feltrinelli, Milano.
- [7] Corti C.W., 2001. *Assaying of gold jewellery – Choice of technique*. Gold technology, 32, 20-30.
- [8] Fabbroni G., 1807. *Se la gravità specifica degli ori e degli argenti allegati semplicemente in combinazioni binarie possa servire a determinare il valore?* Memorie di matematica e di fisica della Società italiana delle scienze. 13, 256-288.
- [9] Favaro A., 1923. *Archimede*. Collana Profili, Formiggini, Roma.
- [10] Fermi L., Bernardini G., 1961. *Galileo and the Scientific Revolution*. Basic Books, Inc., New York.
- [11] Habashi F., 2016. *Gold - An Historical Introduction*. Capitolo libro *Gold Ore Processing: Project Development and Operations*. Seconda edizione, Editore M.D. Adams, Elsevier.
- [12] Hughes M.J., Oddy W.A., 1970. *A Reappraisal of the specific gravity method for the analysis of the gold alloys*. Archaeometry, 12, 1-11. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1970.tb00001.x
- [13] Kraut J.C., Stern W.B., 2000. *The Density of Gold-Silver-Copper Alloys and its Calculation from the Chemical Composition*. Gold Bull. 33(2), 52-55. DOI: 10.1007/BF03216580.
- [14] Mottana A., 2017. *Galileo e la Bilancetta. Un Momento Fondamentale nella Storia dell'Idrostatica e del Peso Specifico*, Biblioteca Galileana, vol. 7.
- [15] Nor F.M., Tamuri A.R., Ismail A.K., 2019. *Fake gold: gold purity measurement using non destructive methods*. International Journal of Engineering & Technology, 8, 165-172. DOI: 10.13140/RG.2.2.29388.46727.
- [16] Oddy W.A., 1972. *The analysis of gold coins - A comparison of results obtained by non-destructive methods*. Archaeometry, 14(1), 109-117. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1972.tb00055.x
- [17] Shell J.S., 1966. *Some Factors Influencing Specific Gravity Determinations on Gold Cast Alloys*. Journal Dental Research, March-April, 337-342. DOI: org/10.1177/00220345660450022101.
- [18] Smith C.S., Hawthone J.G., 1974. *Mappae Clavicula: A Little Key to the World of Mediaeval Techniques*. Trans. Am. Philos. Soc., New Series, 65(4), 56. DOI: 10.2307/1006317.
- [19] Turnbull L.A., Santamaria L., Martorell T., Rallo J., Hector A., 2006. *Seed Size Variability: from Carob to Carats*. Biology Letters, 2, 397-400. DOI: 10.1098/rsbl.2006.0476.