

MUSIS
Museo della Scienza e dell'Informazione Scientifica

CONSORZIO SCUOLA LAVORO

I.T.I.S. "FERMI" - ROMA

cristalli in natura

cristalli in laboratorio



MUSIS
Museo della Scienza e dell'Informazione Scientifica
CONSORZIO SCUOLA LAVORO
I.T.I.S. "Fermi" - ROMA

**cristalli in
natura
cristalli in
laboratorio**

a cura di
MICHELE DEBEGNACH

1997



Miniera Giumentaro (ENNA)
Veduta del pozzo principale
Foto Carlini, 1994

catalogo della mostra
**cristalli in
natura**
**cristalli in
laboratorio**

MUSIS
CONSORZIO SCUOLA LAVORO
I.T.I.S. "Fermi" - Roma
17-22 aprile 1997

a cura del prof. *Michele Debegnach*

con la collaborazione dei proff. *Mauro Berretti e Serafino Vacca*

© 1997 I diritti di traduzione, riproduzione e adattamento totale o parziale e con qualsiasi mezzo sono riservati per tutti i Paesi

impaginazione e grafica: STUDIO 22 S.R.L. - NAPOLI
tel. /fax: 00039(0)823 979434 • e-mail: studied @ mbox.tin.it

stampa: GRAFICHE SOMMA S.R.L. - CASTELLAMMARE DI STABIA (NAPOLI)

in prima di copertina: Miniera Floristella (ENNA)
Antiche calcarelle (forni di fusione) - Foto Carlini, 1980

finito di stampare nel mese di settembre 1997

Introduzione

Quando MUSIS comparve nel territorio romano lo fece con una mostra sui Colori della Natura. In quella mostra articolata in tre sezioni: farfalle, coloranti naturali, minerali - questi ultimi furono un po' sacrificati per le difficoltà all'ultimo momento insorte per la conservazione di alcuni di questi minerali nella fase ostensiva.

Eppure il pubblico mostrò di gradire moltissimo quell'esposizione tanto che mi ripromisi di ritornare con maggiore incisività sull'argomento. Questo è avvenuto negli anni in differenti occasioni mai con la stessa ampiezza e la completezza di oggi con questa mostra dell'Istituto Fermi. Gli aspetti scientifici, strutturali, chimici dei minerali vengono trattati cercando di integrare la didattica con l'informazione, la storia con la cultura sulla tematica affascinante stimolando al tempo stesso anche una serie di esperienze di laboratorio sui cristalli che, nell'ideale progetto di Tecnolandia (esperienza scientifica per i cittadini, laboratori aperti), dovrebbero consentire ai non addetti di osservare, eseguire, analizzare e comprendere l'affascinante mondo dei minerali.

prof. Luigi Campanella



CATANIA - Deposito dello zolfo raffinato pronto per la distribuzione
Foto 1955 circa - Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna

Premessa didattica

L'approccio tradizionale ai legami chimici è stato per lungo tempo quello di introdurre i legami polari con le esperienze di deviazione di getti di solventi in fili sottili, sottoposti ai campi elettrici ottenuti per strofinio prima di una bacchetta di vetro e successivamente di una di ebanite.

Facevano seguito le esperienze sulla conducibilità delle soluzioni che consentivano di passare agli ioni e quindi al legame ionico.

Questa collaudata sequenza è entrata recentemente in crisi, in coincidenza anche con una più allargata presa di coscienza ambientale che ha fatto il suo ingresso anche nei laboratori scolastici facendo decadere l'idea che il chimico in quanto tale godesse di una speciale immunità nei confronti dei prodotti manipolati in laboratorio. Il primo segnale è stato il passaggio da litri a centimetri cubici nella quantità dei solventi impiegati che erano finalmente riconosciuti anche come tossici (metanolo) e cancerogeni (benzene).

Poi si sono cominciati a cercare altri solventi più sicuri per la salute degli operatori.

Ma a questo punto perchè non provare a cambiare tutto, percorso compreso?

La coltivazione dei cristalli ci è sembrata in effetti una di queste possibilità, in quanto unisce il fascino della loro bellezza e della magia della loro nascita a numerosi e ricchi spunti teorici nello stesso campo dei legami chimici.

Il gioco d'equilibrio tra dimensione e carica elettrostatica degli ioni (coltivazione dei cristalli di NaCl , CuSO_4 , allume) spiega infatti in modo interessante e convincente il motivo per cui i cristalli crescono con quelle forme geometriche sempre uguali.

Da qui si può passare ad affrontare i vari legami chimici, motivati dalla necessità di spiegare che cosa possa essere responsabile della regolarità delle particelle dentro cristalli non ionici e cioè, nel caso nostro, dentro quelli di saccarosio (legami intermolecolari) e dentro quelli metallici di silicio (legami covalenti).

La scelta delle sostanze da cristallizzare (sale da cucina, zucchero) ha permesso l'uso da parte degli studenti di materiali assolutamente innocui, ma non per questo meno interessanti né sotto il profilo manipolativo né sotto quello teorico.

Tuttavia, in un secondo tempo, abbiamo di proposito scelto di introdurre gradualmente l'uso di sostanze (debolmente) tossiche e che presentavano qualche problema (corrosione) con lo scopo di adde-



strare alle tecniche di sicurezza e abituare alle attenzioni necessarie per il controllo degli effetti indesiderati delle sostanze chimiche.

La collocazione rispetto al programma ministeriale è risultata flessibile in quanto per le classi prime si è posto l'accen-

to sugli aspetti particellari delle cristallizzazioni, mentre per le classi seconde si è preferito dedicarsi alla interpretazione della disposizione delle particelle e alle loro interazioni trattando così il concetto di legame chimico e dettagliandone i vari tipi.

BIBLIOGRAFIA

- JOEL E. AREM, *Man-Made Crystals*, Smithsonian Institution Press, Washington DC, 1973
 D.P. GRIGORYE'V, *Ontogeny of Minerals*, S. Monson, Jerusalem
 HELENE METZGER, *La genese de la science de cristaux*, Alber Blanchard ed., Paris, 1969
 GUIDO CAROBBI, *Mineralogia con elementi di petrografia e geochimica*, Sansoni, Firenze, 1951
 GIUSEPPE LOTTI, *Tecnologia delle costruzioni*, La Sovrana, Fermo, 1987
 JURIJ I. SOLOV'EV, *L'evoluzione del pensiero chimico*, Mondadori, 1976
 GALEN W. EWING, *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, 1960

Comincia il lavoro con gli studenti: gli obiettivi

Le abilità manuali richieste e le possibilità di approfondimento sia teorico che pratico sono molto ampie, per cui la coltivazione dei cristalli può essere adattata a livelli diversi di apprendimento e quindi a classi diverse.

Questo ci ha permesso di lavorare contemporaneamente sia con classi prime che con classi seconde.

Si è presa insieme con gli studenti la decisione di organizzare una Mostra nella quale esporre il risultato del nostro lavoro ed il lavoro è partito subito, fino da settembre, perché era bene avere molto tempo davanti per potere con calma ripetere più volte i tentativi fino ad imparare a fare le cose per bene.

L'obiettivo che ci siamo posti dal punto di vista pratico è stato quello di riuscire a preparare dei cristalli singoli, isolati, privi per quanto possibile di imperfezioni e di dimensioni le più grandi possibili compatibilmente con il tempo a disposizione.

Ogni studente avrebbe avuto a disposizione delle indicazioni di massima sulle tecniche da adottare, una serie di consigli operativi, ma poi avrebbe dovuto affrontare (e risolvere) da solo tutta una serie di problemi sperimentali. Un dettagliato diario del lavoro eseguito doveva permettere di comunicare ai compagni i problemi e le eventuali soluzioni adottate.

Sul versante invece didattico l'obiettivo è stato da un lato quello di attivare una serie di abilità (osservare, tenere un quaderno di lavoro, individuare problematiche e costruire risposte), dall'altro quello di rendere evidente a tutti il concetto portante di come i cristalli crescano spontaneamente in forme geometriche fisse.

È sembrato più coerente con questo obiettivo proporsi di ottenere monocristalli, ma niente ha impedito di lasciare anche la libertà "creativa" di coltivare aggregati cristallini (sono molto belli), che hanno comunque confermato questa proprietà di conservazione di una forma geometrica fissa.

Questo lavoro si è svolto comunque a lato del Programma che intanto avrebbe proseguito il suo percorso sugli altri argomenti previsti.

Lo stile di lavoro e la curiosità hanno fatto nascere spontaneamente negli studenti domande di vario genere e così sono andati per esempio a cercare le citazioni degli antichi scoprendo che questi avevano espresso poi punti di vista vicini a opinioni o idee confusamente proposte dagli studenti stessi, come l'impressione che un cristallo potesse "vivere" o che la spiegazione del suo accrescersi fosse da ricercarsi in un ambito forse più prossimo alla magia che alla scienza.

Si sono voluti aprire componenti circuitali per vedere il "chip" e si sono cercate le notizie sulle tecniche usate per preparare industrialmente i cristalli di silicio usati per la microelettronica.

Per rispondere alla domanda su cosa fossero capaci di fare con i cristalli nei laboratori scientifici seriamente attrezzati siamo andati a chiederlo ai professori di Mineralogia dell'Università "La Sapienza" e ci hanno spiegato le loro tecniche di coltivazione e ci hanno mostrato degli enormi cristalli ottenuti (quarzi da bomba idrotermale, allumi di cromo per evaporazione di soluzioni sature).

Abbiamo scoperto dei veri appassionati e degli esperti nell'arte di coltivare i cristalli andando al Gruppo Mineralogico Romano.

Ed è stato così che abbiamo avuto anche l'imprevista e fortunata opportunità di

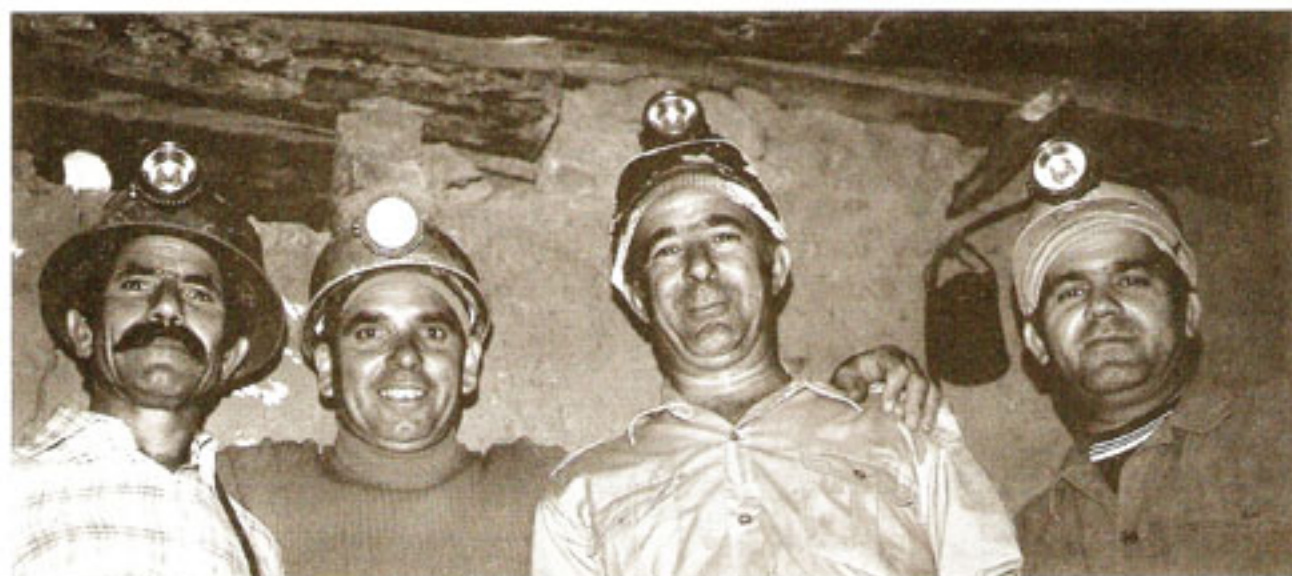
conoscere un anziano minatore di solfara siciliano che ci ha offerto di buon grado di disporre di una originale documentazione fotografica sulla vita degli uomini che all'inizio di questi secolo estraevano lo zolfo in Italia, in condizioni di lavoro pesantissime.

Tra questi c'era anche lui: "Lo zolfo è bellissimo, ma tirarlo fuori non è lavoro da cristiani" diceva mostrando le foto.

Si è trattato di una testimonianza di grande interesse per tutti, insegnanti e studenti, in cui per un momento si è vista venire meno la separazione tra una tradizionale "astrazione" delle cose tipica della scuola e l'articolata e complessa rete di livelli e interconnessioni che invece nella realtà legano e condizionano scienza e società.

Quando siamo arrivati verso la metà del II quadrimestre tutto il lavoro fatto è rientrato a pieno titolo nel programma curricolare per le classi prime, permettendo di trattare in modo sistematico l'argomento dei legami a partire da una preziosa mole di sicure informazioni sperimentali.

Per le classi seconde si è sviluppata invece tutta una serie di approfondimenti che hanno potuto spaziare dal discorso della determinazione delle strutture spaziali delle molecole, allo studio di legami più particolari come quello di coordinazione.



Miniera Giumentaro (ENNA) LIVELLO -380 METRI - Gruppo di minatori
Foto Carlini, 1980

Gli studenti preparano i campioni per la Mostra

Si è cominciato con la coltivazione, a casa, dei cristalli di sale da cucina, una sostanza facilmente disponibile in cucina e che non presenta problemi particolari perché non macchia, non è tossica ed è molto economica.

La semplicità operativa ha permesso di prendere dimestichezza con tecniche di base come la preparazione di una soluzione satura, il riconoscimento delle variabili da tenere sotto controllo come le polveri atmosferiche, la pulizia dei contenitori, la velocità di evaporazione. Si è appreso così il concetto operativo di soluzione satura, si è verificata la costanza della forma (cubica) di questi cristalli in tutte le fasi del processo, si è imparato che la nascita e la crescita dei cristalli sono fenomeni spontanei.

I cristalli di sale da cucina si accrescono però con una lentezza esasperante e non si riesce comunque a far loro decorosamente superare la dimensione di pochi mm per spigolo.

Prima che subentrasse lo sconforto abbiamo cambiato scenario e siamo passati allo zucchero, anche questo disponibile in cucina, più costoso del "sale", più difficile da maneggiare, ma capace di dare (abbiamo mostrato loro dei cristalli già preparati) cristalli di una dimensione soddisfacente (un po' una sfida).

L'attenzione è stata concentrata così su problemi nuovi e di originale interesse perché adesso diventava necessario "inventarsi" tecniche adatte a manipolare soluzioni dense e sciroppose nelle quali i cristalli di zucchero tendevano addirittura a galleggiare e dalle quali a prima vista pareva impossibile ottenere monocristalli, che invece successivamente sono tranquillamente cresciuti fino a 1-2 cm in solo un paio di settimane.

A volte purtroppo splendidi cristalli di zucchero sono stati inesorabilmente e completamente dissolti durante il tentativo di farli ulteriormente crescere. Questo ha insegnato che c'era da affrontare il delicato problema del controllo anche della temperatura.

Non tutti gli studenti riuscivano in questo arduo compito e dopo un numero sufficiente di tentativi abbiamo preferito dare loro il brivido di qualcosa di più "pericoloso" (in laboratorio, sotto il controllo dell'insegnante!), ma di maggiore e sicuro effetto; il solfato di rame, una sostanza che non si trova più in casa e che alla sensibilità alla temperatura già sperimentata con lo zucchero affianca aggressività chimica nei confronti dei recipienti metallici, tossicità e capacità di macchiare la pelle e gli abiti.

Si ottengono facilmente magnifici monocristalli azzurri di solfato di rame, a forma di rombo, che crescono in pochi giorni fino alle dimensioni di 1-2 cm, con grande soddisfazione (finalmente) anche di chi in precedenza era stato incapace di avere risultati accettabili.

Ma il coronamento di tutto è stata la preparazione dei cristalli di allume, molto sensibili alla temperatura e però capaci di crescere in maniera ragguardevole e in tempi brevi dando ottaedri limpidi e trasparenti di qualche cm di spigolo.

I più abili si sono cimentati con cristallizzazioni ancora più rapide (minuti) da eseguire al microscopio, ma anche a livello macroscopico (tiosolfato).

Abbiamo lasciato i germi immersi sul fondo coperti da circa 0.5 cm di soluzione, pulendoli ogni giorno e cambiando loro ogni volta la faccia di appoggio.

Qualche cristallo più grande si ottiene sospendendo i cristallini con un filo di seta in una soluzione satura bollente che viene lasciata raffreddarsi il più lentamente possibile dentro un thermos.

Siamo arrivati a un massimo di 5 mm di spigolo.

I cristalli di "verderame"

FORMULA CHIMICA: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, solfato di rame pentaidrato

I cristalli sono azzurri di forma rombica (sistema triclinico) e possono presentare numerose sfaccettature.

I cristalli sono piuttosto rari in natura perché sono solubili, si possono perciò trovare (calcantite) in paesi a clima asciutto (Cile).

Provengono da alterazione chimica di giacimenti di solfuri e solf'osali metallici.

Il $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ è impiegato come anticrittogamico per curare la peronospora e l'oidio della vite (poltiglia bordolese: miscelazione di solfato di rame, latte di calce, zolfo). È anche un contraveleno per gli avvelenamenti da fosforo.

La nostra ricetta

1 - per fare la soluzione satura

Attenzione !!! Questa sostanza è tossica, corrode i recipienti metallici, macchia i vestiti e la pelle (usare come smacchiatore ammoniacale, indossare guanti e un camice).

Si sciolgono 250 g (210 g teorici) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ commerciale in 1/2 litro di acqua distillata bollente (l'abbiamo comprato al Consorzio Agrario Provinciale di Roma, Via Cassia 1153, Km 15,700, Tf 30.89.02.26, in confezione da 10 Kg alla modica cifra di 22.000 lire, contro le 400.000 (!) lire del prodotto chimico più economico).

Si scioglie tutto perché questo sale è molto solubile a caldo (a 70°C la stessa soluzione può sciogliere altri 280 g di prodotto).

Si filtra in una bottiglia di plastica resistente al calore e si lascia riposare per una giornata. Il giorno dopo il fondo sarà coperto da una incrostazione di cristalli azzurri. Travasare la soluzione (satura) e l'incrostazione (si stacca battendo il fondo della bottiglia (ecco perché di plastica!) con un martello.

2 - per avere i germi cristallini

Versare in un posacenere (non metallico, vi ricordate?) uno strato di un cm di soluzione satura e lasciarla evaporare a temperatura ambiente.

Il giorno dopo si formano sul fondo germi cristallini azzurri di qualche millimetro di spigolo con la forma di rombi.

3 - la coltivazione dei cristalli di solfato di rame

Prelevare i cristallini rombici azzurri, quelli isolati e più precisi. Posarli nel posacenere (che avrete pulito: le incrostazioni che si sono formate lasciatele asciugare a parte per riutilizzarle, la soluzione aggiungetela nella bottiglia della soluzione satura).

Lasciare evaporare a temperatura ambiente, al riparo dalla polvere, rigorosamente lontano da fonti di calore (scioglierebbero i germi in soluzione!).

Ogni giorno ripulirli dai cristalli parassiti e mantenere costante il livello della soluzione.

Quando i cristalli sono cresciuti metteteli in un nuovo recipiente più grande (è sufficiente che il cristallo abbia qualche cm di spazio intorno e sopra di sé).

La Mostra

La preparazione della Mostra ha richiesto circa sei mesi di lavoro sperimentale condotto in buona parte a casa, ma anche in laboratorio, impegnando al completo 5 classi del Biennio dell'ITIS "Fermi" di via Trionfale a Monte Mario e coinvolgendo in vario modo gli studenti di altre classi dello stesso ITIS.

I problemi organizzativi sono stati particolarmente (e scioccamente) pesanti specialmente grazie all'inerzia e ottusità incontrate dentro la Scuola, per cui non è stato per esempio possibile dedicare per sole 6 mattine una delle tre (quattro?) postazioni INTERNET dell'ITIS ai visitatori della Mostra, vanificando il lavoro di quegli studenti che avevano a proprie spese preparato una pagina INTERNET di presentazione e condotto una prima ricerca con la individuazione di una serie di siti che si occupavano di cristalli e della loro coltivazione.

Sostanze, vetrerie, materiali sono arrivati a ridosso della data di inizio della Mostra o non sono mai arrivati.

Lavori piuttosto banali (lo spostamento di qualche armadio, l'illuminazione elettrica sui campioni) sono affogati nella marea di competenze, norme, leggi e leggine.

Gli studenti, tenuti informati del carosello di assurdità alla fine hanno sbottato:

"Professò, e che te frega? A noi, de fa' sta' Mostra ce piace".

E allora l'abbiamo fatta.

Gli studenti hanno esposto i loro campioni ed hanno preparato, trasportato, montato tutto.

A cominciare dall'enorme striscione coloratissimo posto sopra la porta di ingresso con il titolo della Mostra.

Cominciamo la visita della Mostra

Le pareti laterali sono coperte da macchie di colore: fogli quadrati e rotondi, blu, rossi e gialli contenenti messaggi di benvenuto che anticipano problematiche della Mostra.

Il primo recita

"MIO PADRE ANNAFFIA I SASSI E LI FA CRESCERE..."
LA MAESTRA DELLA SCUOLA MATERNA NON CREDETTE A QUESTE
PAROLE DI MIA FIGLIA.
VISITANDO QUESTA MOSTRA VI RENDERETE CONTO CHE QUELLA
FRASE ERA SOLO UN PO' IMPRECISA MA TANTO, TANTO VERA...!

E poi altri ancora:

I CRISTALLI CRESCONO, LI POTETE COLTIVARE, NE POTETE
FARE DA UNO TANTI (LI POTETE "CLONARE"?) MA ALLORA...
NON SARANNO MICA DEGLI ESSERI VIVENTI?

VOLETE DARE UNO SGUARDO AL NIDO D'INFANZIA DOVE I
CRISTALLI SONO ANCORA PICCINI, PICCINI?
AIUTATEVI COL MICROSCOPIO: NON SONO PIÙ CARINI DA
PICCOLI?

I CRISTALLI NATURALI SONO SPESSO DI STRAORDINARIA BELLEZZA
O DI GRANDE IMPORTANZA COMMERCIALE, COME LO ZOLFO
DI SICILIA: MA SE SI ARRIVA A FAR SOFFRIRE DELLE PERSONE
ALLORA IL PREZZO È TROPPO ALTO.

QUANDO NAVIGHI IN INTERNET, QUANDO GIOCHI COL TUO
COMPUTER STAI SCIVOLANDO SU DELLE SUPER-SUPER
AUTOSTRADE ELETTRONICHE PIÙ LISCE DEL LISCIO, SENZA UN
GRANELLO DI POLVERE, CHE SONO DEI CRISTALLI PURISSIMI DI
UN METALLO: IL SILICIO.

I CRISTALLI NON SONO SOLO QUELLI CHE VANNO IN FRANTUMI
NEI FILM AMERICANI D'AZIONE: LO SAPEVATE CHE ANCHE I
GIOIELLI SONO CRISTALLI E CHE SI POSSONO FARE PURE
ARTIFICIALMENTE?

Appena entrati nell'Aula Magna ci accolgono alcuni studenti accompagnatori e insieme si comincia il percorso, consigliato da opportuni cartelli indicatori, con il primo grande pannello dal titolo

PANNELLO I

Chimica e magia: i cristalli nell'antichità

Il pannello è tappezzato da una serie di scritte, alcune delle quali fotocopie dell'originale, che sono citazioni tratte da testi antichi.

"...il cristallo non si trova in altro posto se non dove le nevi invernali si accumulano in gran quantità ed è certamente ghiaccio, per questo i greci gli hanno dato il nome cristallo..."

(Plinio il Vecchio, *Naturalis historia*, circa 60 a.C.)

"...le pietre sono prodotte da germi che si nutrono unicamente d'acqua e che acquistano poco a poco la loro solidità e la loro dimensione..."

(Sherley, Londra 1672)

"...sembra che non si possa dubitare che vi siano delle pietre viventi.

...le diverse specie di piriti, i cristalli di rocca e una infinità di altre pietre hanno bisogno di semi specifici come è il caso dei funghi e dei tartufi...

...il seme delle pietre e dei metalli è una specie di polvere che si stacca da essi mentre sono ancora in vita... questo pensiero non è affatto nuovo. Plinio dà per certo che Mutanio e Teofrasto hanno creduto che le pietre si riproducano e San Gregorio assicura che ci sono degli Autori che affermano che le pietre fanno all'amore..."

(Tournefort, *Quelques observations sur l'accroissement et la generation des pierres*, A.D.S. 1700-1702)

"...la figura dei cristalli fa parte della natura delle pietre così come accade per le foglie, i fiori e gli alberi. In entrambi i casi si è in relazione con uno spirito architetto e con una facoltà formatrice..."

(de Boot, *Le parfait joaillier*, Lyon 1644)

"...io penso che l'acqua comune sia la sola materia di cui sono fatte le pietre. Questa stupefacente teoria non ha bisogno per essere dimostrata di nessun'altra testimonianza se non quella fornita dai nostri sensi... infatti vediamo tutti i giorni l'acqua comune tramutarsi in pietre di grandezza e forme differenti..."

(Borrichius, *Observations sur la formation des pierres*, Actes de Copenhague 1677)

"...gli antichi hanno creduto che le pietre avessero un'anima e che le pietre non fossero che una manifestazione di essa..."

(Venette, *Traité des pierres*, 1702)

"...tutte le volte che lo spirito minerale pietrificante si unisce a un'acqua minerale di grande purezza che non contenga alcuna materia delle terra, si formano pietre le cui differenti caratteristiche sono dovute allo spirito formatore..."

(Mathias Tillingis, *Sur la formation des pierres*, 1665)

Anselmus Boetius, nel suo "De lapidibus et gemmarum" del 1647, così scriveva:

LIBER PRIMUS. 95

ternaturalis ponatur, eiusque perfectionem in se causa aliqua continebat, illa non naturalis, sed praternaturalis erat. Cum illæ supranaturales dicuntur, quæ effectus supranaturales producant. Quia itaque eadem causa, respectu eiusdem effectus, & naturalis (qualem esse posui) & non naturalis esse non potest: manifestum & clarum est, à gemmis, quæ tantum causæ naturales sunt, supranaturales effectus produci non posse, ac ob id quicumque ab illis effici supranaturales putantur, aut per ipsas fiunt, non ab ipsis, sed ab efficiente libero, Deo videlicet vel diabolo, fieri. Homo siquidem supra natura- *Homo mira facit.* turam nihil efficere, nisi Dei vel diaboli ope, potest, licet instrumentum interdum sit, ut miri aliquid fiat. Dum videlicet applicat efficienti naturali materias, quas natura nunquam aut rarissime iungit. Hoc enim modo efficit, ut natura etiam producat id, quod nunquam aut rarissime sola produceret: quemadmodum arbores, quæ diversi generis fructus, propter insitionem, quam homo facit, ferunt, ostendunt. Deo omnes illi effectus præter naturales, qui per gemmas aut lapides fiunt, ascribi possunt, qui referuntur ad manifestandam ipsius sapientiam, potentiam, & reliqua quæ illi ut Deo ascribenda sunt, ut hac ratione cultus ipsi debitus in animis hominum excitetur. Ita aquæ effluxio ex petra & lapide sicco in deserto, tanquam supranaturalis effectus, Deum habuit autorem & causam efficientem, ad manifestandam ipsius potentiam, & confirmandos homines in vero cultu, & religione. Sic etiam per Adamantem, quem summus sacerdos *Adamas Aaronis.* in pectore gestabat, potentiam & iram suam Deus, mutando illius colorem significabat, quæ certe coloris mutatio, à naturali nulla causa fieri potuit, ut postea apparebit, ubi naturalis causæ notionem doce-

96 DE LAPID. ET GEMM. IN GEN.

*Diabolus
quando
causa.*

*Quomodo
ad ma-
giā dia-
bolus ho-
minem
trahat.*

*Diaboli
fraus.*

*Supersti-
tio.*

Turcois.

docēbo. Econtra diabolo, tanquam causæ efficiēti, omnes illi effectus tribuendi sunt, qui prudentia vera iudicari possunt, ad vanitatem, peccatum, idolatriam, lucrum, vel alias res obtinendas, quæ à Deo solo petendæ sunt, pertinere. Diabolus enim per gemmam facit, & dat, quod à Deo solo dari, vel fieri debet, idque ut paulatim hominum mentes à Deo avocet, & si non ipse, saltem vilis creatura colatur, effectus obtinendi gratia, Deoque hac ratione debitus cultus minuat, & auferatur. Deinde ut hoc modo ille facile, tanquā per gradus, hominem ad maleficam ducat magiam. Dum enim quis huiusmodi effectus miratur, & gemmis inesse putat, etiam figuris, verbis, aliisque nugis inesse credit, ac eorum viribus mirifica, & supranaturalia effici, dæmonibusque imperari posse autumat. Quod dum animadvertit satan, facile orationibus se cogi ad servitia posse simulat, & vocatus imperio pareat, miraque, si cum illo pactum incatur, promittit: idque solum ut decipiat credulum, & irretitum illaqueet, suumque faciat. Nam promissā non solum non servat, sed dominum suum de salute gratiaque & misericordia divina desperantem facit, ac ad neces aliorum hominum, & maleficia, etiam verberibus cogit, illique imperat, & ad iudicia tractum, contra omnia promissā & pacta deserit, ac fori secularis iudicio crematum, gehennæ perpetuo igne cruciat. Hic finis (si æternitas suis societatis, aut imperii est. Verum non solum prædictis modis per gemmas spiritus nequam mira operatur, sed etiam naturalia, & verisimilia, ut prudentiores decipiat. Quod facit duplici modo. Primo si quis gemmam, superstitiose certis ceremoniis adhibitis, habeat, gestet, aut annulo includi curet. Sive illa Deo tantum debeantur (quod peius est) sive nihil ad rem specta-

re



Dio illumina l'artifex

Barchusen, *Elementa chemiae* (1718)

TRATTO DA K.G. JUNG, *PSICOLOGIA E ALCHEMIA*, BORINGHIERI 1981

Abbiamo deciso di esporre un testo come questo, perché era un'occasione per far entrare (almeno per 6 giorni) un po' di latino in un Istituto Tecnico e per trasmettere il fascino di una testimonianza antica ed autentica. Le parole più significative erano evidenziate permettendo un, se pur modesto, livello di leggibilità.

Secondo questo antico testo i cristalli si formavano a partire da "semi di cristallo" creati da Dio fin dall'inizio dei tempi e, se non erano proprio fatti di acqua "ghiacciata e indurita" come sostenevano ancora in molti, certamente dovevano contenerne.

La loro crescita poi viene qui attribuita all'azione misteriosa di uno "spiritus lapidificus" (spirito pietrificante), che l'operatore deve in qualche modo riconoscere e invocare. Ma entrare in un mondo di spiriti e avvicinarsi alle potenze e ai segreti che controllano i fenomeni della natura comportava il rischio di trovarsi esposti alle tentazioni del "diabolus" (diavolo) stesso, considerato esperto maestro in queste arti.

Ai nostri giorni spieghiamo questi fenomeni in tutt'altro modo e infatti non parliamo più di diavoli ma di angoli diedri, di indice di rifrazione, di indagini con i raggi X. Eppure vedere i cristalli spuntare come dal nulla materializzandosi sotto i nostri occhi mentre prendono forma spontaneamente dentro le loro soluzioni e crescere mantenendo la stessa figura geometrica, combattere qualche loro imprevedibile capriccio nel "venire bene", sono realtà che ci hanno fatto anche sognare un po' e ci hanno trasportato indietro, magari per un attimo, nell'antico mondo magico di spiriti.

I nostri accompagnatori ci annunciano che nei prossimi pannelli troveremo qual'è la spiegazione di questi fenomeni data dalla Scienza attuale.



Il "tempio dei saggi" illuminato da sole e luna è nascosto nel monte: segno che la pietra dei filosofi giace nella terra, da cui deve essere estratta e purificata. I quattro elementi agli angoli indicano la totalità. Sotto a destra: l'uomo accecato; a sinistra: il ricercatore che segue il suo istinto naturale.

Michelspacher, *Cabala, speculum artis et naturae, in alchymia* (1654)

TRATTO DA K.G. JUNG, *PSICOLOGIA E ALCIMIA*, BORINGHIERI 1981

PANNELLO 2

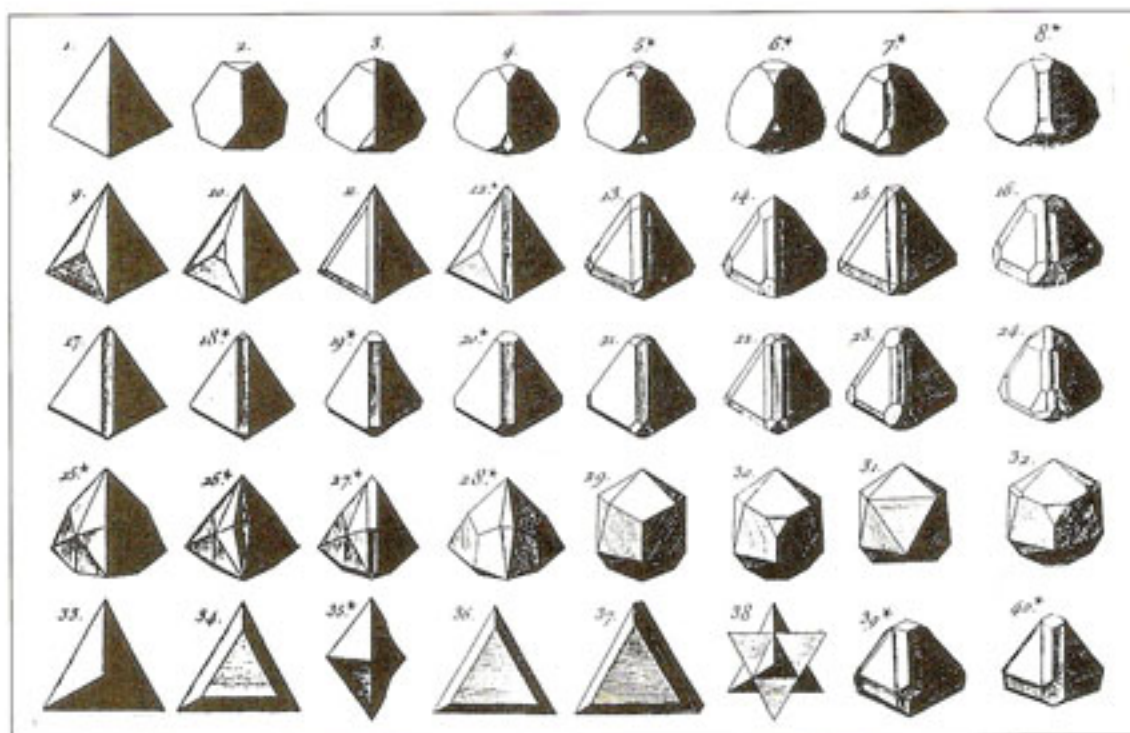
La nascita della cristallografia moderna

Ecco, ci fanno vedere che la cristallografia moderna non parla più di diavoli o di spiriti, ma osserva e studia con cura le figure geometriche tipiche dei cristalli.

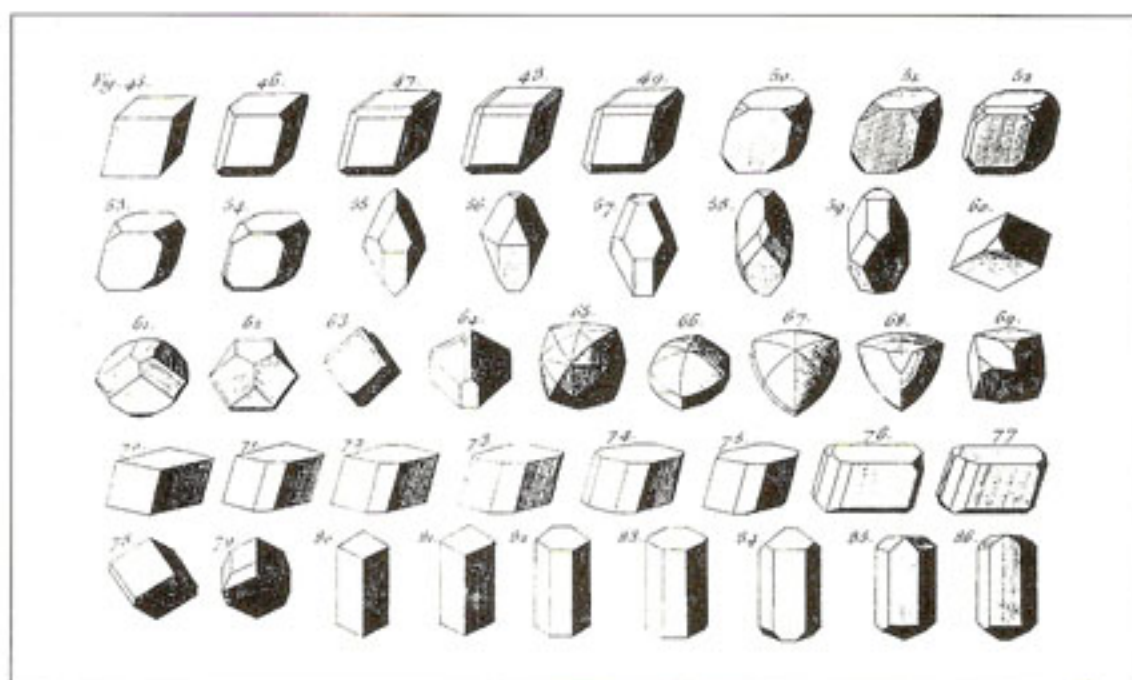
Infatti una svolta definitiva fu impressa da Jean Baptiste Romé de l'Isle che individuò come proprietà distintiva dei cristalli la loro geometria sulla quale basarsi sia per il riconoscimento, sia per la loro classificazione, e scrisse:

"...le facce di un cristallo possono variare nella forma e nelle loro dimensioni relative, ma l'inclinazione rispettiva di queste medesime facce è costante e invariabile per ciascuna specie..."

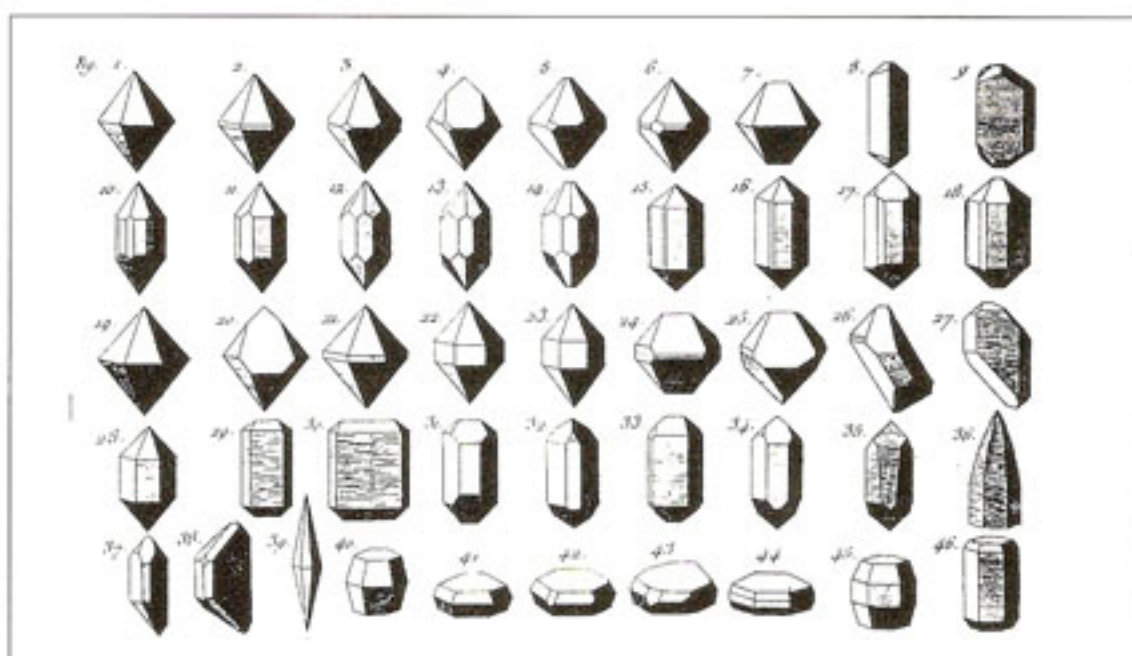
Sono riportati in questo pannello alcuni suoi disegni originali nei quali viene dimostrato come il grande numero di forme in cui si presentano i cristalli possano essere poi riportate a poche forme primitive mediante operazioni geometriche di taglio di vertici e di spigoli.



Il tetraedro e 39 forme geometriche
Romé de l'Isle, Essai de cristallographie, Paris 1772



La doppia piramide esagona e 45 forme
 Romé de l'Isle, Essai de cristallographie, Paris 1772

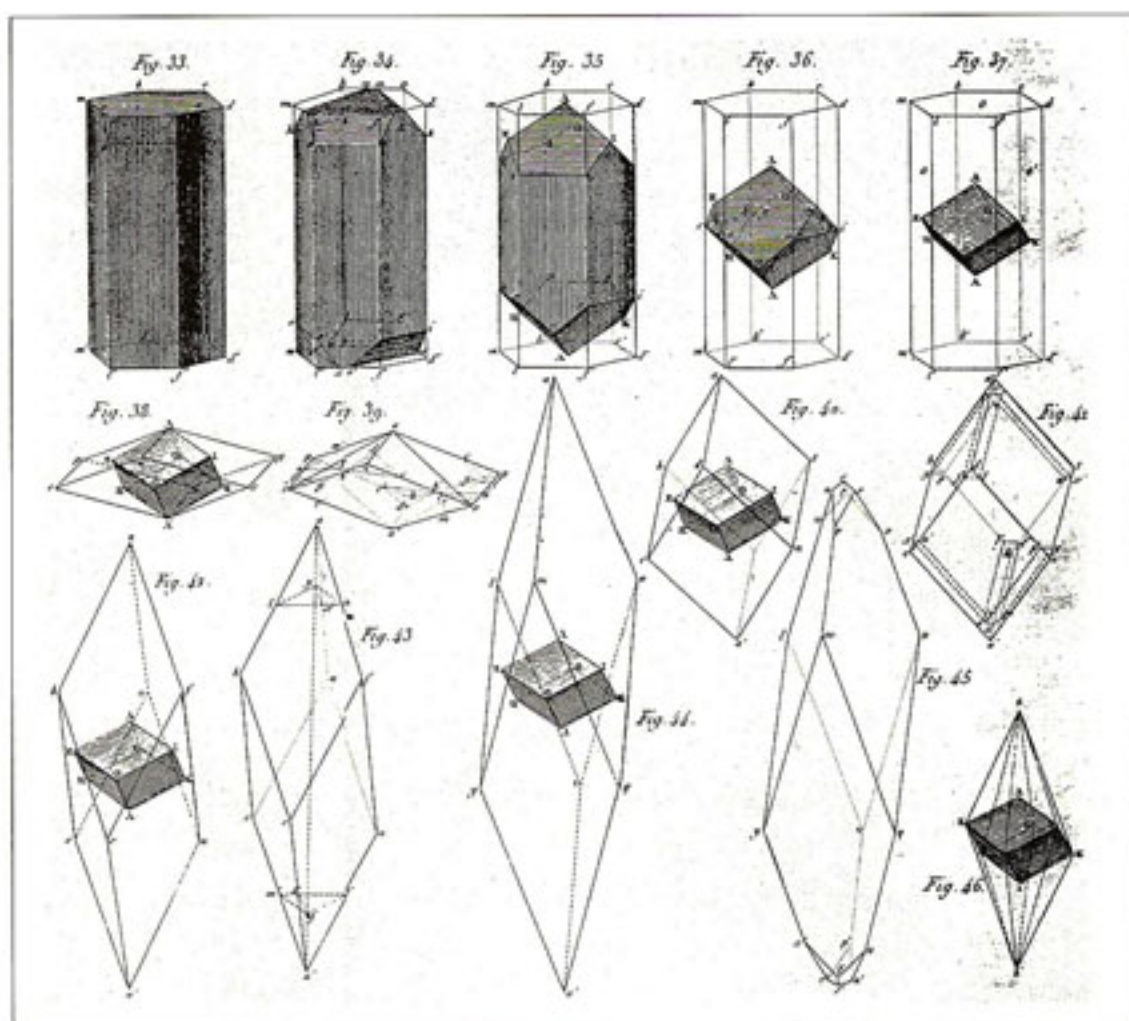


Il romboedro e 41 forme ad esso riportabili
 Romé de l'Isle, Essai de cristallographie, Paris 1772

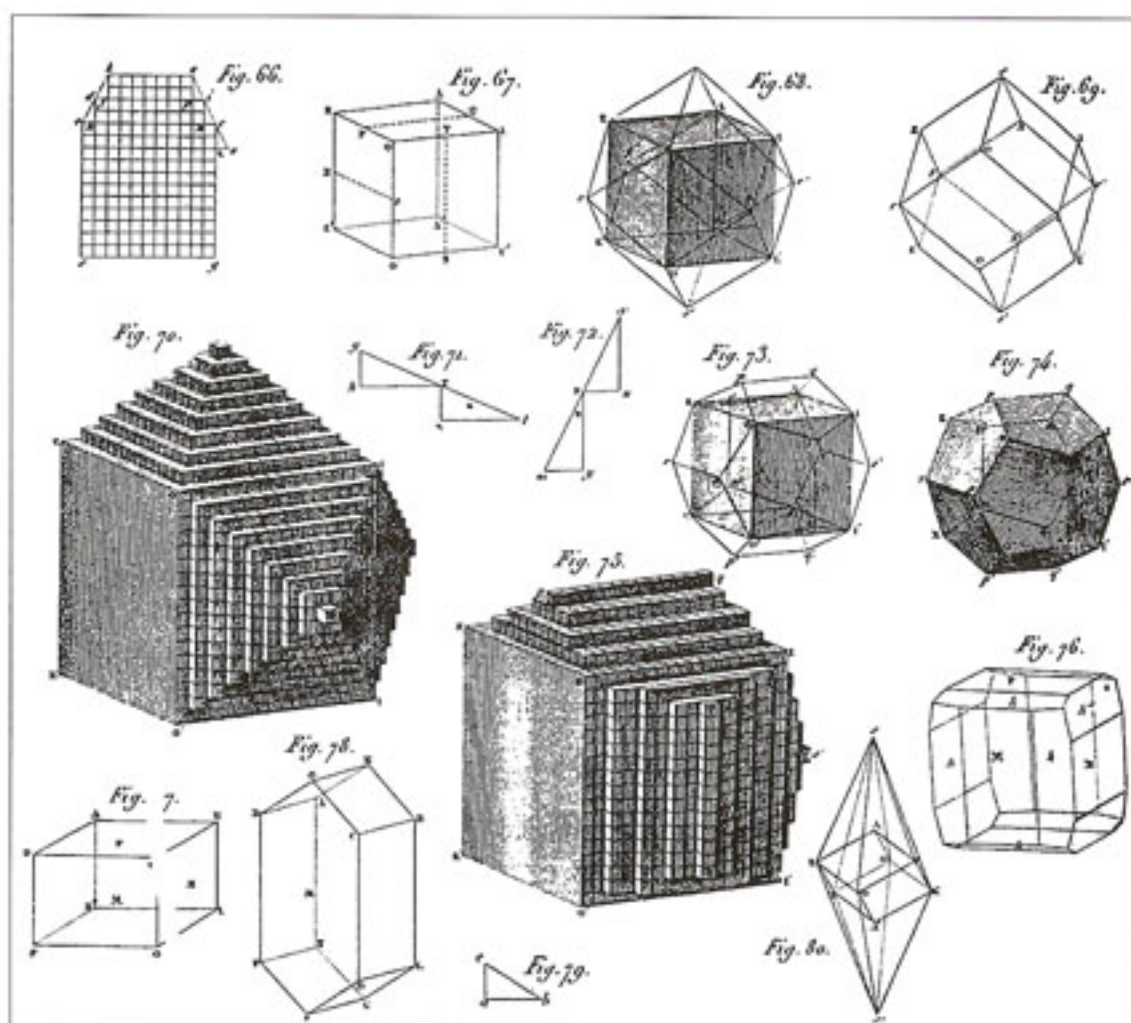
Le 5 forme possibili della calcite

Haüy, suddividendo meccanicamente per sfaldature successive un cristallo prismatico di calcite (rappresentato dalla fig. 33), riuscì ad ottenere tutte le forme visibili nelle figure 34-35-36-37 come ricavabile dalle correlazioni geometriche ipotizzate, fornendo una dimostrazione della sua idea della crescita come deposizione di strati di celle geometriche elementari sulle facce piane.

Si nota sul pannello come il modo in cui avviene tale deposizione può dare origine sia a facce romboedriche che a facce pentagonali pur partendo dalla stessa forma di cubo.



Haüy, Le cinque forme possibili della calcite



Haüy, La crescita dei cristalli

Stiamo vedendo per ora soltanto disegni geometrici, ma vedremo nell'armadio dei minerali la calcite, il minerale di cui parla Haüy, e inoltre l'esempio della pirite che si presenta con cristalli cubici, ma anche pentagonali ed ottaedrici, magari sullo stesso minerale.

Se vogliamo sapere dove si trovano in natura i minerali non ci resta che guardare il pannello 3.

PANNELLO 3

Dove si trovano i cristalli

I cristalli sono presenti in natura sotto forma di minerali. Quelli attualmente osservabili si trovano nella parte superiore della crosta terrestre, in giacimenti o come componenti di rocce.

I minerali si formano nel corso di diversi tipi di processi.

processo eruttivo

Masse di rocce fuse (per lo più silicati) possono risalire dalle profondità della Terra, spinte da pressioni enormi. Quando raggiungono la superficie, la brusca caduta di pressione e temperatura provoca lo sviluppo di vapori e la formazione di ammassi microcristallini a grana fine.

Se la risalita del magma e le modalità del suo raffreddamento sono più lente (anche dell'ordine di centinaia di migliaia di anni e oltre) allora si possono formare cristalli di purezza e di dimensioni notevoli.

È così che si formano cristalli di pirite, zolfo, ematite e di altri ossidi e solfuri metallici.

Per lenta evaporazione attraverso grandi spessori di roccia di soluzioni saturate ad alta temperatura e pressione si formano cristalli di quarzo.

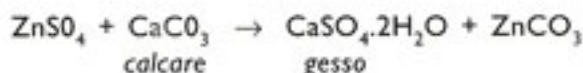
processo sedimentario

Le grandi masse rocciose che affiorano alla superficie del globo vanno incontro ad una serie di trasformazioni dovute ad azioni chimiche, biologiche e meccaniche combinate. I fiumi trascinano e selezionano i minerali, secondo il loro peso specifico, accumulandoli lungo il loro corso per sedimentazione. Si formano così i depositi alluvionali di oro, di magnetite, di corindone. Più a valle si ammassano sabbie quarzose, argille e banchi calcarei e silicei costituiti da antichi organismi marini.

processo metamorfico

Si tratta di reazioni chimiche su grande scala che intervengono durante le fasi eruttive o sedimentarie.

Un esempio è la formazione dei cristalli di gesso: una soluzione diluita bollente, a contatto con rocce calcaree, può trasformarle in gesso secondo la seguente reazione chimica

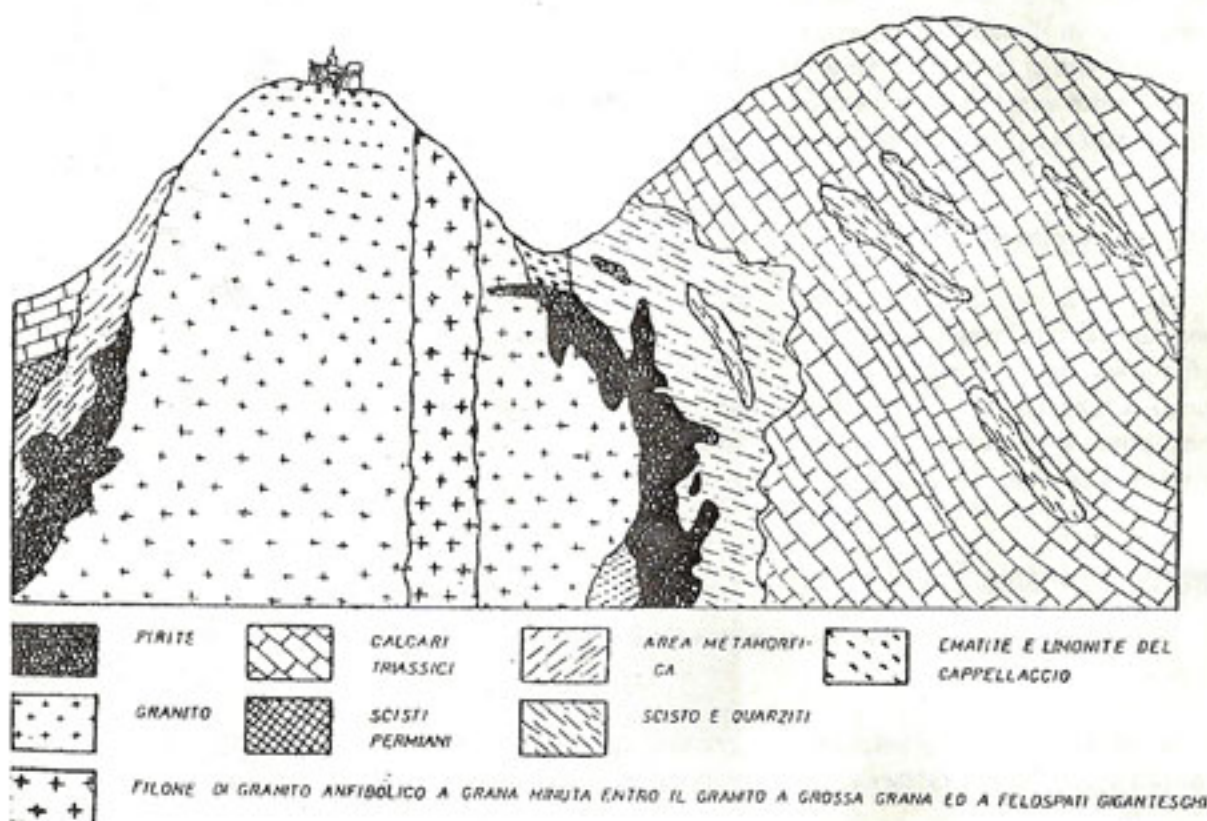


IL GIACIMENTO MINERARIO DI PIRITE DI GAVORRANO

È la più importante massa pirítica italiana. Il giacimento si è formato per contatto tra il granito in salita allo stato fuso e le rocce preesistenti, calcari triassici (circa 200 milioni di anni fa: si stavano staccando la Groenlandia ed il Madagascar). Nelle spaccature dei calcari triassici si sono consolidati enormi masse di granito solidificato per raffreddamento. Successivamente una seconda colonna ascensionale di magma granitico, che trascinava con sé convogli di pirite, ha provocato una solidificazione a strati (scisti) dovuta allo scorrimento verso l'alto e alla gigantesca pressione. In queste condizioni i silicati fusi hanno reagito con la CO_2 (proveniente dalla decomposizione termica dei calcari) dando origine alle quarziti.

Tutti i minerali di cui abbiamo parlato sono in definitiva cristalli. Sono cristalli singoli ma più spesso sono degli aggregati costituiti anche di sostanze diverse.

L'uomo della strada parla di cristalli intendendo tutt'altra cosa. Vediamo di fare un attimo chiarezza per capirci.



PANNELLO 4

La scienza dei cristalli

cos'è un cristallo

Con il termine cristallo nel linguaggio comune si intende normalmente parlare di quel vetro di particolare pregio di cui sono fatti certi lampadari, bicchieri e oggetti simili.

Questo materiale, in realtà, all'indagine chimica risulta essere una soluzione ad elevatissima viscosità, costituita di silicati alcalini e alcalino-terrosi. Lo splendore caratteristico è dovuto alla presenza di piombo e potassio che sostituiscono il calcio e sodio, costituenti invece del vetro normale. Lo splendore può essere ancora aumentato con opportune aggiunte di anidride borica ed ossido di zinco.

Nel linguaggio scientifico, invece, con il termine cristallo si definisce un materiale che si presenti sotto la forma di un solido geometrico limitato da facce poliedriche originali che sono in relazione con la natura delle sostanze chimiche che lo costituiscono.

Gli antichi avevano detto la loro nel primo pannello sulla purezza e sulla trasparenza dei cristalli e questo è il momento per fornire la spiegazione scientifica moderna.

la trasparenza

Sappiamo che all'idea di cristallo è associata l'idea di purezza (...un purissimo cristallo, acqua cristallina...) e di trasparenza.

Quella che solitamente è chiamata trasparenza si riferisce al fenomeno per cui un corpo lascia passare le onde elettromagnetiche del visibile e perciò "ci si vede attraverso".

Secondo le attuali conoscenze questa particolare proprietà di certi corpi (la trasparenza del vetro e di molti cristalli) è dovuta al fatto che le nubi elettroniche che circondano i nuclei degli atomi si lasciano "attraversare" dalle onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda compresa tra 4.000 e 7.000 ångström (il visibile).

Vedremo tra poco che l'uso di onde elettromagnetiche è ormai condotto con tale padronanza da farne uno strumento di indagine.

Intanto ci avviciniamo ad un grande armadio a vetri dove possiamo finalmente ammirare tutto uno scintillio di minerali.

È la collezione di un privato, il sig. Carlini. Sono cristalli affascinanti.

I nostri accompagnatori ci segnalano subito che lo zolfo lo vedremo estrarre nelle foto delle miniere di Sicilia che campeggiano sulla parete accanto.

Accanto ci sono i minerali del Liceo Visconti molti dei quali della vecchia collezione del prof. Neviani, un professore che ha insegnato Scienze in questo Liceo e che ha anche cercato minerali insieme ai suoi studenti.

Abbiamo trovato alcune sue pagine su un argomento che credevamo superato da secoli e cioè il dibattito se un cristallo possa essere considerato un essere vivente.

La cosa ci è sembrata così particolare che ci abbiamo fatto su un piccolo fascicolo che è stato distribuito ai visitatori della Mostra.

formazione e crescita dei cristalli

Nei cristalli c'è dunque una stratificazione ordinata.

La spiegazione che diamo oggi del motivo per cui si presentano in forme geometriche definite è che sono formati da una sovrapposizione regolare di celle elementari, ciascuna costituita da particelle (ioni, atomi, molecole) che si attirano reciprocamente fino a raggiungere una disposizione di minima energia.

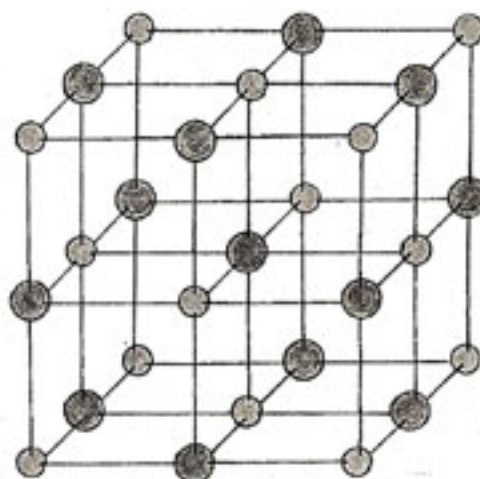
A seconda della forza attrattiva e della dimensione delle particelle costituenti si costruiscono così le forme geometriche che osserviamo nel cristallo macroscopico.

Più avanti vedremo al microscopio che queste forme geometriche preesistono già a livello microscopico.

Un esempio è dato dal cristallo di NaCl.

Nella soluzione di questo sale, quando comincia la cristallizzazione, ogni ione di sodio attira intorno a sé sei ioni di cloro, mentre il contrario avviene per gli ioni cloro. La combinazione di questi due effetti forma la struttura della cella elementare (cubica) dell'NaCl.

La regolare sovrapposizione di queste celle elementari costruisce i cristalli (cubici) di NaCl.



PANNELLO 5

Come riconoscere un cristallo

La Chimica è in grado di dirci con ragionevole certezza di che cosa è fatto un cristallo. Prima di tutto si preleva il minerale, riconoscendolo e classificandolo con metodi vari.

- 1 - misura degli angoli con il goniometro di applicazione/a riflessione (costanti cristallografiche)
- 2 - attacco chimico delle facce (figure di corrosione)
- 3 - misura delle proprietà ottiche
- 4 - misura di proprietà fisiche particolari (piro e piezo elettricità, polarizzazione rotatoria)
- 5 - indagine con i raggi X, danno info su dimensioni e forma del reticolo cristallino diffrangente e sulla disposizione degli atomi nella cella elementare
- 6 - analisi chimica (spettroscopio, analisi qualitativa / quantitativa) per determinare la composizione chimica

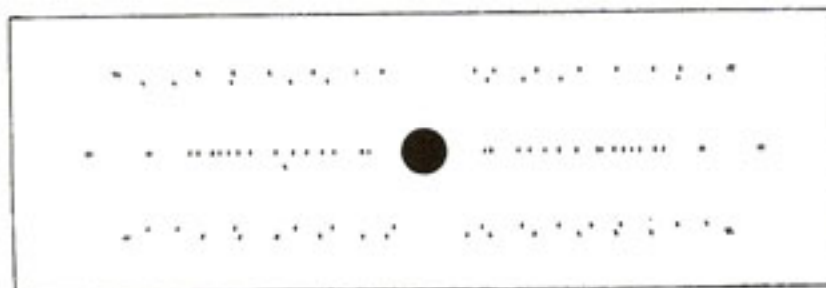
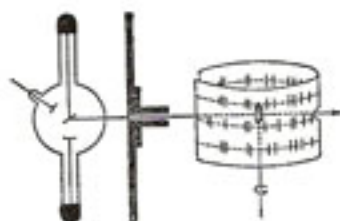
Troviamo sul pannello qualche maggiore dettaglio per le indagini con i raggi X.

INDAGINI CON ONDE ELETTROMAGNETICHE

Un fascio di onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda paragonabile con la distanza tra particelle nelle celle elementari (un raggio X) viene lanciato sul cristallo da studiare. Questo forma su uno schermo delle figure di diffrazione costituite di numerose macchie la cui posizione e intensità dipende dalle posizioni delle particelle costituenti il cristallo in esame. Con misurazioni e calcoli alquanto laboriosi è possibile risalire alla cella elementare del campione e quindi classificarlo.

Le apparecchiature utilizzate sono varie: sul pannello ne sono riportate alcune con il risultato delle analisi condotte (figure di diffrazione).

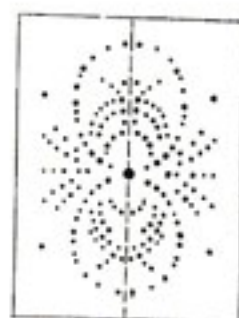
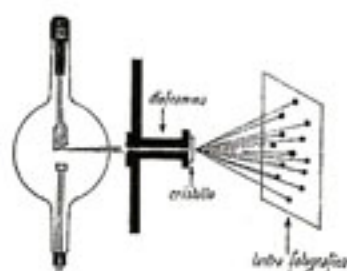
IL METODO DEL CRISTALLO ROTANTE (Polanyi)



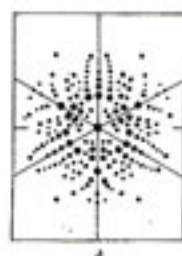
Diffraktogramma a raggi X (riga kappa alfa del rame) per un cristallo di rutile

IMMAGINI DIFFRATTE DI LAUE

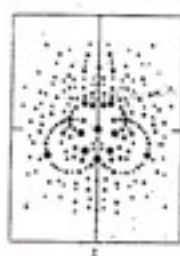
Un cristallo della sostanza in esame investito da un fascio di raggi X imprime su una lastra fotografica una serie di macchie. Dalle caratteristiche di queste macchie si risale alla forma della cella elementare



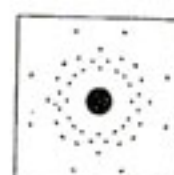
SCOLECITE
Silicoalluminato idrato di calcio



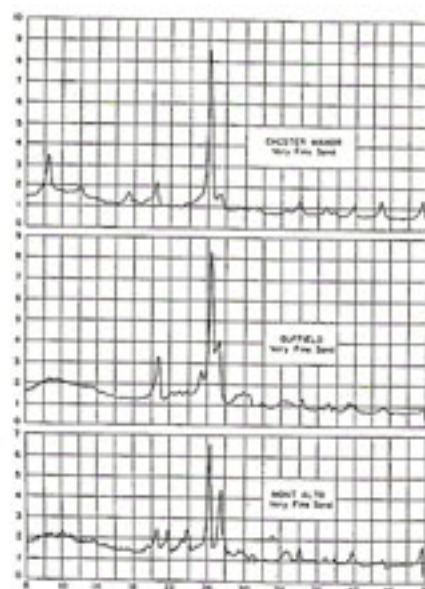
CALCITE



ALLUME
 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

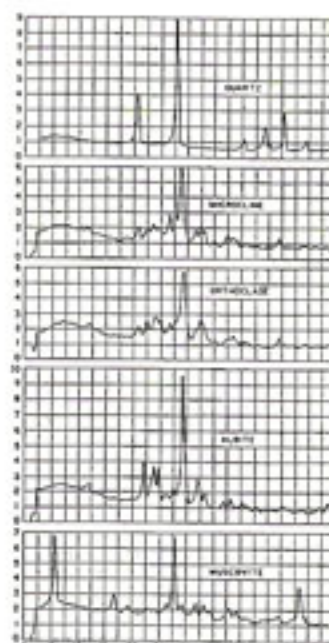


CLORURO DI SODIO
NaCl

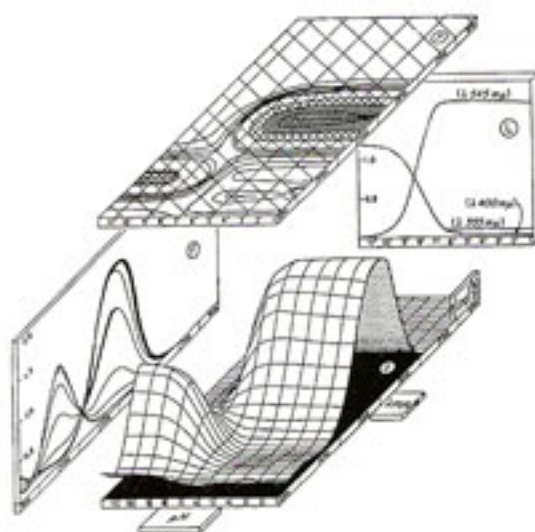


X-ray spectra of silicate minerals, plotted as galvanometer deflection vs. diffraction angle (2θ). The spectra were taken with a Philips X-ray Spectrometer.

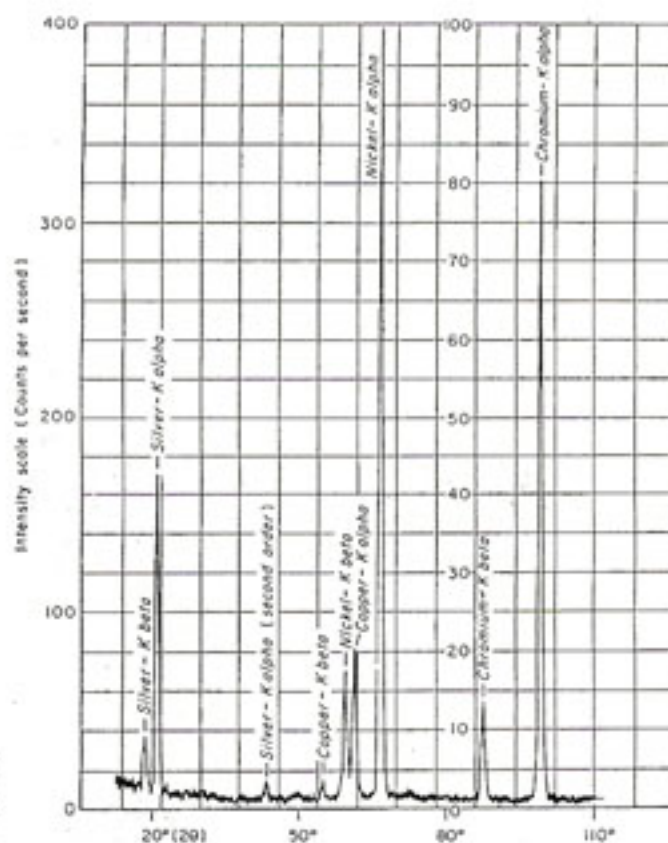
(From Agricultural Chemistry, Vol. I, edited by Donald E.H. Frear; Copyright 1950, D. Van Nostrand Company, Inc., Chapter XXII, "the Minerals of the Soil" by C.D. Jeffries.)



X-ray spectra of selected Pennsylvania sands, (From Agricultural Chemistry, Vol. I, edited by Donald E.H. Frear; Copyright 1950, D. Van Nostrand Company, Inc., Chapter XXII, "the Minerals of the Soil" by C.D. Jeffries.)



Stereospectrogram of benzeneazodiphenylamine. (From the work of Dr. H. Jaffe, as quoted by Archibald). The stereospectrogram S represents a three-dimensional plot of the absorbance (vertical axis) as a function of pH (left-right axis) and wavelength (oblique axis).

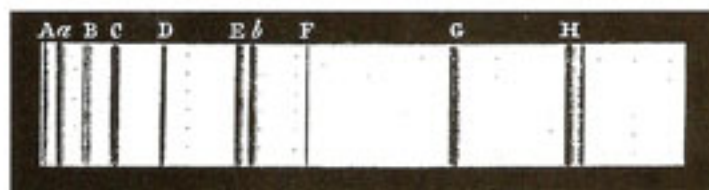


X-ray spectra of selected Pennsylvania sands. (From Agricultural Chemistry, Vol. I, edited by Donald E.H. Frear; Copyright 1950, D. Van Nostrand Company, Inc., Chapter XXII, "the Minerals of the Soil," by C.D. Jeffries.)

Dopo che il minerale è stato riconosciuto e classificato è possibile analizzarlo chimicamente per sapere di quali e quanti elementi è composto. Si conduce prima una analisi chimica qualitativa e, successivamente, quella quantitativa.

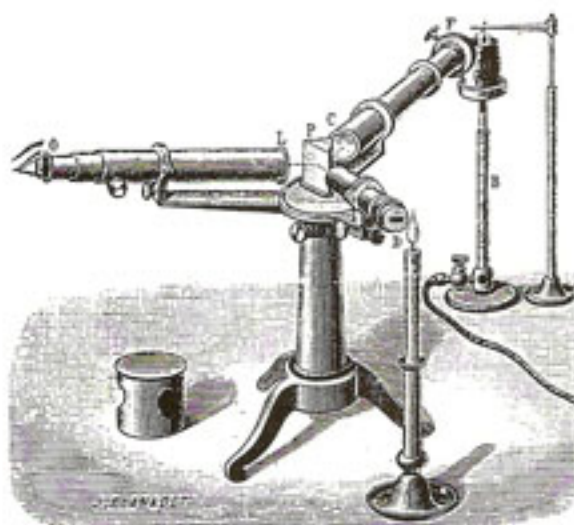
L'ANALISI CHIMICA QUALITATIVA DEI MATERIALI

L'analisi chimica qualitativa permette di stabilire l'esatta composizione di ogni minerale avvalendosi di metodiche che individuano il tipo dei componenti che costituiscono il minerale stesso.



Principales raies du spectre solaire

Tratto da L. TROOST, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Masson e C^{ie} Éditeurs 1897



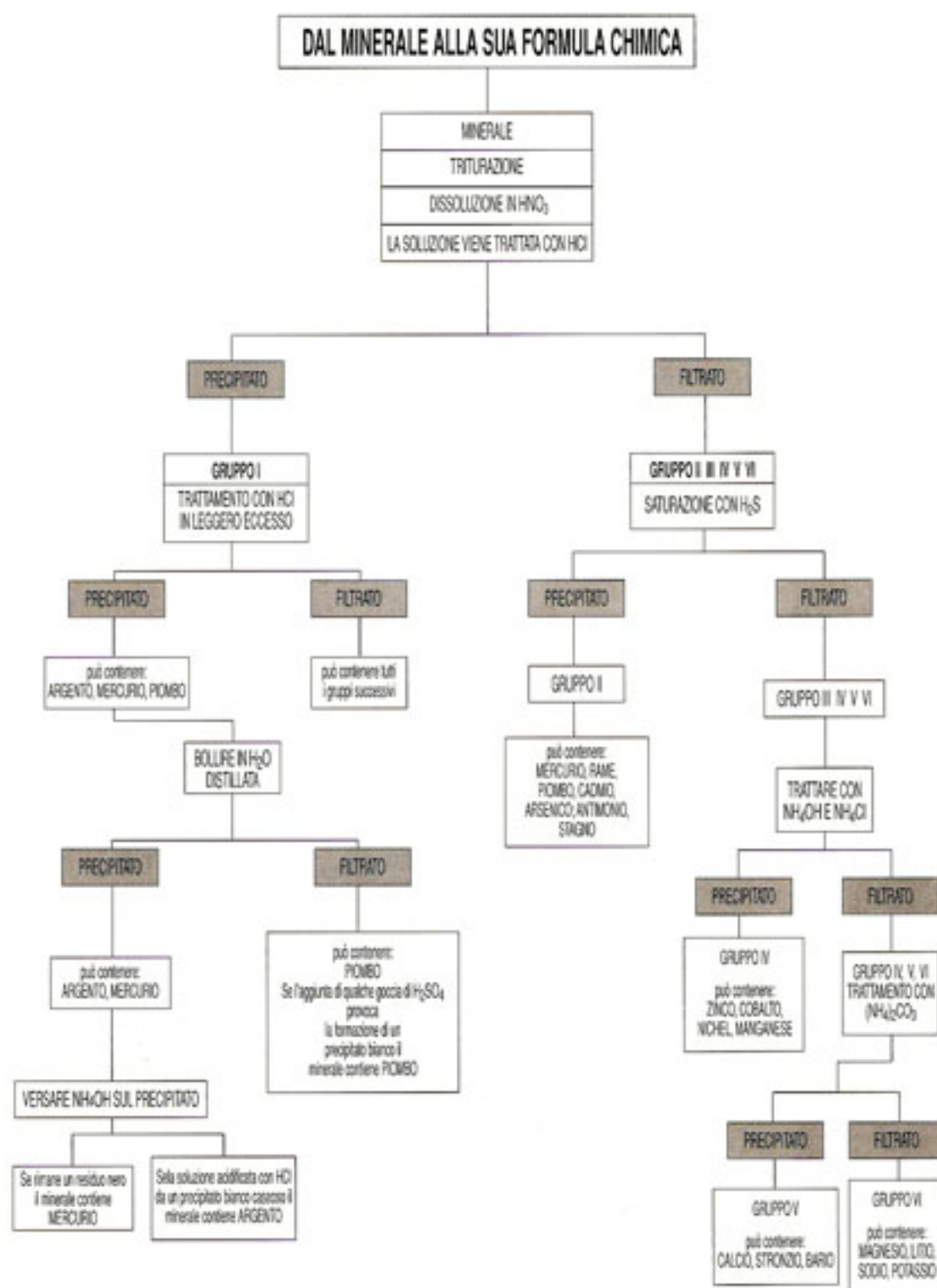
Spectroscope

Tratto da L. TROOST, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Masson e C^{ie} Éditeurs 1897

Tra queste c'è l'analisi spettroscopica che tramite eccitazione termica e con l'ausilio di un prisma sa riconoscere il fascio di colori caratteristico per ogni sostanza. Riportiamo qui sopra un'antica apparecchiatura. Oggi, con strumenti evoluti, siamo in grado di eseguire analisi sia qualitative che quantitative. Un metodo molto diffuso consiste nell'attacco preliminare del campione, finemente polverizzato, e nella sua successiva dissoluzione con acidi o basi forti. Le soluzioni così ottenute sono trattate con opportuni reattivi chimici ed i risultati delle rispettive reazioni indirizzano a scegliere, come in un diagramma di flusso, via via lungo un percorso a cascata attraverso le opzioni alternative precipitato/filtrato, verso sottosezioni contenenti un raggruppamento sempre più ristretto di possibili elementi presenti. Una ulteriore selezione all'interno di questi sottogruppi avviene attraverso tipiche trasformazioni chimiche come la formazione di precipitati (sostanze insolubili), di colorazioni caratteristiche impartite alla soluzione, di sviluppo di gas riconoscibili per il loro odore o colore. Alla fine di questo diagramma si può finalmente decidere quale dei componenti possibili di un certo gruppo di elementi sia effettivamente presente.

Riportiamo questo diagramma di flusso.

In questo esempio, per maggiore chiarezza e semplicità, abbiamo dettagliato solo il GRUPPO I.



Qualche nota:

* un precipitato è una sostanza solida che si forma in una soluzione e appare visivamente come un materiale bianco o colorato che si deposita (precipita) sul fondo del recipiente

** si è sviluppato solo la identificazione del Gruppo I, ma un procedimento analogo viene applicato a tutti i Gruppi

L'ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA DEI MATERIALI

Una volta riconosciuti gli elementi costituenti del minerale si passa a tecniche mirate alla determinazione della quantità di ciascun elemento.

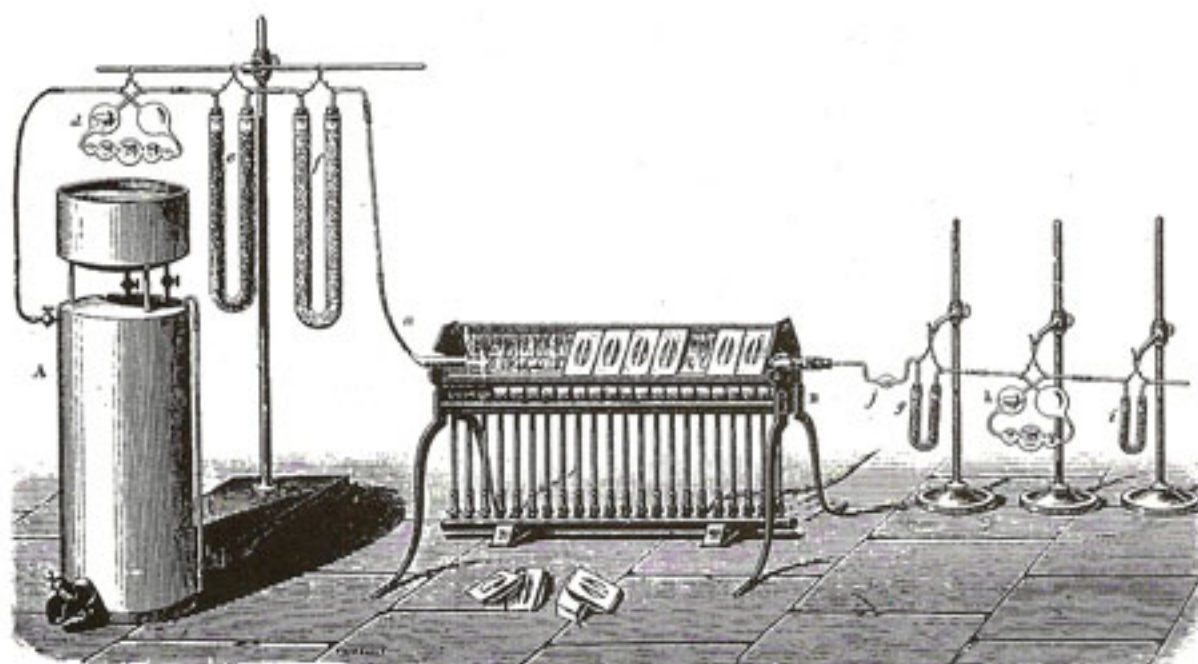
Spesso si ricorre ad analisi nelle quali viene misurata la quantità di reattivo chimico consumato e attraverso calcoli opportuni si risale alla quantità di elemento presente.

La presenza e la quantità di certi elementi può anche essere stabilita con strumentazioni particolari che operano su quantità infinitesime di campione (spettroscopia X, Raman, infrarossa...).

Se il campione è organico la sua analisi è compiuta in modo distruttivo per combustione completa in un forno ad elevata temperatura. I gas emessi sono assorbiti in maniera selettiva entro capsule e l'aumento di peso di queste consente di risalire alle quantità dei componenti.

Un grande pannello riporta alcune tra le principali tecniche di coltivazione di cristalli.

Noi per coltivare i nostri cristalli abbiamo usato normalmente la tecnica della evaporazione, integrata a volte con quella di raffreddamento. La sublimazione è stata invece impiegata per la cristallizzazione in diretta alla Mostra (cristalli di iodio).



Analyse élémentaire d'une substance non azotée
Tratto da L. TROOST, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Masson e C^{ie} Éditeurs 1897

Come si coltivano i cristalli

I. Crescita in soluzione

Piccoli cristallini ben formati (germi) sono posti dentro una soluzione e tenuti nelle condizioni più adatte a una crescita regolare (assenza di vibrazioni, controllo della pressione e della temperatura). Con il passare del tempo nuovo materiale si trasferisce dalla soluzione al germe depositandosi in modo regolare sulle sue facce e accrescendolo.

Questo meccanismo (coltivazione) può essere avviato e mantenuto con diverse tecniche:

I.1 - per evaporazione (da sz acquose o da altro solvente)

IL PRINCIPIO: Il cristallo cresce da una soluzione satura per evaporazione del solvente a temperatura ambiente.

IL MECCANISMO: Il solido (soluti) che si trova privato (per evaporazione) dell'acqua (solvente) in cui era sciolto ritorna solido scendendo verso il fondo del recipiente. Durante tale discesa in parte si deposita sulle facce del germe già presente, in parte si aggrega in microcristallini in seno alla soluzione che poi si depositano sulle pareti e sul fondo del recipiente.

SOSTANZE: NaCl, CuSO_4 , allume.

I.2 - per raffreddamento

IL PRINCIPIO: Il cristallo cresce da una soluzione satura a caldo, per raffreddamento.

IL MECCANISMO: Ci sono sostanze la cui solubilità aumenta, talora sensibilmente, con la temperatura. Se in una soluzione satura a caldo viene immerso un germe cristallino questo non si scioglie. Lasciando raffreddare lentamente la soluzione tutto il soluto che non è più compatibile con la nuova temperatura si deposita in parte sul germe accrescendolo, in parte sulle pareti e sul fondo del recipiente.

Per ottenere maggiore uniformità di deposizione sul germe si usano tecniche specifiche (cristallizzatore rotante, separate vessels).

SOSTANZE: tiosolfato di sodio (saturare a caldo: una vibrazione o un germe cristallino può essere sufficiente per innescare la cristallizzazione), solfato di rame, allume, sale di Rochelle (tartrato sodio potassio), ADP (diidrogeno fosfato di ammonio), KDP (diidrogeno fosfato di K), EDT (etilen diammin tartrato), sodio nitrato.

I.3 - per reazione chimica

IL PRINCIPIO: Per aggiunta in soluzione di opportuno reattivo o per sua formazione elettrolitica.

IL MECCANISMO: Il germe cristallino si forma direttamente nella soluzione nel momento in cui l'incontro dei reattivi aggiunti (o degli ioni che si formano per scarica agli elettrodi) provoca prima la formazione del composto e, subito dopo, il primo nucleo di cristallizzazione.

I.4 - gel growth

IL PRINCIPIO: Per lenta migrazione in un gel di opportuni reattivi aggiunti o formati elettroliticamente.

IL MECCANISMO: La funzione del gel è quella di rallentare il processo rendendo così possibile la formazione di cristalli altrimenti visibili solo al microscopio. Il solvente in questo caso è un gel (per lo più silicato di sodio) dentro il quale i reattivi migrano fino ad incontrarsi e formare un prodotto sotto forma cristallina.

1.5 - bomba idrotermale

IL PRINCIPIO: I germi cristallini sono sigillati, insieme all'acqua madre, in recipienti d'acciaio (interrati contro il rischio di esplosioni) ad alta pressione e temperatura. In queste condizioni la solubilità della sostanza aumenta abbastanza provocare, durante il raffreddamento, accrescimenti significativi.

IL MECCANISMO: I cristalli, una volta formati, saranno insolubili in acqua. Le condizioni simulate sono vicine a quelle che le stesse sostanze incontrano in natura quando dentro cavità tra strati rocciosi, talora ad altissime pressioni e temperature e con tempi da migliaia fino a milioni di anni, si formano spodumene, topazio, feldspato, quarzo. In laboratorio si ottengono quarzo (biossido di silicio, SiO_2), zaffiro (ossido di alluminio, Al_2O_3), zincite (ossido di zinco, ZnO).

2. Fusione

2.1 - flux growth (crescita in sali fusi)

IL PRINCIPIO: Si prepara una miscelanza della sostanza da cristallizzare con il "flux" (una soluzione fusa sovrassatura) e poi si ottiene il cristallo per lento raffreddamento.

IL MECCANISMO: La particolarità consiste nell'usare sali fusi (fluoruro di Pb, ossido di boro, ossido di Pb, fluoruro di K) come solventi. I cristalli ottenuti saranno insolubili nell'acqua. È una tecnica a rischio a causa dello sviluppo di fumi tossici che sono inoltre aggressivi nei confronti dei recipienti. Si ottengono ossidi vari, zaffiro ecc. I sali come solventi possono essere sostituiti da metalli fusi (il diamante precipita da grafite dissolta in un metallo fuso).

2.2 - per solidificazione

a. Metodo Bridgman-Stochbarger

IL PRINCIPIO: La sostanza viene fusa in un cilindro che finisce in un cono dentro la cui punta è generato per raffreddamento il germe.

IL MECCANISMO: Il primo cristallino si forma sulla punta del cono, la parte che si raffredda per prima. Questo germe si accresce perché all'interno resta a contatto con la parte fusa che solidifica successivamente in maniera progressiva e lentamente.

Si ottengono cristalli molto grandi di alogenuri (ioduro di Cs e di Na, alogenuri di Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ca).

b. metodo Verneuil

IL PRINCIPIO: Una sbarra rotante del cristallo si allontana lentamente, accrescendosi, dalla fiamma.

3. Sublimazione

IL PRINCIPIO: La sostanza sublima per riscaldamento e ricondensa su una parete fredda dove i germi cristallini si accrescono attirando nuova materia che si deposita regolarmente sulla loro superficie.

IL MECCANISMO: Ci vuole un fornello, un gas inerte di trascinamento, una parete fredda, una trappola. Si formano dendriti che possono saldarsi tra di loro in un monocristallo finale.

In laboratorio si possono preparare cristalli di metalli (Zn, Cd, Al, Ta, Be, Cu, ossidi etc), di zolfo, iodio, canfora, naftalina.

PANNELLO 8

I cristalli coltivati dagli studenti

Gli studenti che ci accompagnano adesso si mettono in agitazione e a ragione perché finalmente siamo arrivati all'armadio a vetri contenente i cristalli che loro hanno coltivato durante una buona metà dell'anno scolastico e li mostrano con una certa fierezza "quello e quello lì, li ho fatti io!".

I cristalli di **SALE DA CUCINA** sono piccoli (una lente aiuta a meglio distinguere la loro forma cubica: cubi come quelli di Hauy), ma è interessante vedere che aspetto possono acquistare se messi in condizioni di speciale protezione e tranquillità.

Quelli di **ZUCCHERO** sono stati sospesi con dei fili bianchi e altri sono sospesi dentro la beuta dentro cui sono cresciuti. Ma c'è anche la grande "incubatrice" dello zucchero, un becker da 2 litri, contenente la soluzione satura e numerosi "germi" di varie dimensioni. Alcuni stanno crescendo attaccati sulle pareti laterali e sono dei piccoli prismi perfetti e trasparenti. Altri crescono come appendici da una incrostazione che galleggia in superficie. Altri ancora emergono da ammassi che si sviluppano sul fondo.

L'**ALLUME** è ammucchiato fino a traboccare da alcuni grandi cristallizzatori trasparenti di vetro. Si presentano come ottaedri "precisi" e formano come una cascata di diamanti. Alcuni sono sospesi e appena dietro gli studenti hanno messo una pagina di un fumetto di avventure del famoso disegnatore Moebius dove troneggia un enorme cristallo ottaedrico uguale (per caso) a quelli sospesi. C'è anche un curioso cristallo di allume di cromo (violetto) inglobato dentro un cristallo di allume di rocca (incolore).

I **CRISTALLI DI RAME** sono di tutte le grandezze fino ad uno di dimensioni eccezionali. Ci sono anche aggregati blu di grande effetto. E perfino un grosso cristallo blu sospeso sornione nella sua soluzione blu che sta continuando lentamente la sua crescita.

Accanto a questo armadio scintillante dei "loro" cristalli sono esposti alcuni pannelli con le "loro" ricette che spiegano come coltivare per l'appunto i cristalli di sale da cucina, di zucchero, di solfato di rame, di allume (di rocca).

Abbiamo lasciato i germi immersi sul fondo coperti da circa 0.5 cm di soluzione, pulendoli ogni giorno e cambiando loro ogni volta la faccia di appoggio.

Qualche cristallo più grande si ottiene sospendendo i cristallini con un filo di seta in una soluzione satura bollente che viene lasciata raffreddarsi il più lentamente possibile dentro un thermos.

Siamo arrivati a un massimo di 5 mm di spigolo.

I cristalli di "verderame"

FORMULA CHIMICA: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, solfato di rame pentaidrato

I cristalli sono azzurri di forma rombica (sistema triclinico) e possono presentare numerose sfaccettature.

I cristalli sono piuttosto rari in natura perché sono solubili, si possono perciò trovare (calcantite) in paesi a clima asciutto (Cile).

Provengono da alterazione chimica di giacimenti di solfuri e solforali metallici.

Il $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ è impiegato come anticrittogamico per curare la peronospora e l'oidio della vite (poltiglia bordolese: miscelazione di solfato di rame, latte di calce, zolfo). È anche un contraveleno per gli avvelenamenti da fosforo.

La nostra ricetta

1 - per fare la soluzione satura

Attenzione !!! Questa sostanza è tossica, corrode i recipienti metallici, macchia i vestiti e la pelle (usare come smacchiatore ammoniacale, indossare guanti e un camice).

Si sciolgono 250 g (210 g teorici) di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ commerciale in 1/2 litro di acqua distillata bollente (l'abbiamo comprato al Consorzio Agrario Provinciale di Roma, Via Cassia 1153, Km 15,700, Tf 30.89.02.26, in confezione da 10 Kg alla modica cifra di 22.000 lire, contro le 400.000 (!) lire del prodotto chimico più economico).

Si scioglie tutto perché questo sale è molto solubile a caldo (a 70°C la stessa soluzione può sciogliere altri 280 g di prodotto).

Si filtra in una bottiglia di plastica resistente al calore e si lascia riposare per una giornata. Il giorno dopo il fondo sarà coperto da una incrostazione di cristalli azzurri. Travasare la soluzione (satura) e l'incrostazione (si stacca battendo il fondo della bottiglia (ecco perché di plastica!) con un martello).

2 - per avere i germi cristallini

Versare in un posacenere (non metallico, vi ricordate?) uno strato di un cm di soluzione satura e lasciarla evaporare a temperatura ambiente.

Il giorno dopo si formano sul fondo germi cristallini azzurri di qualche millimetro di spigolo con la forma di rombi.

3 - la coltivazione dei cristalli di solfato di rame

Prelevare i cristallini rombici azzurri, quelli isolati e più precisi. Posarli nel posacenere (che avrete pulito: le incrostazioni che si sono formate lasciatele asciugare a parte per riutilizzarle, la soluzione aggiungetela nella bottiglia della soluzione satura).

Lasciare evaporare a temperatura ambiente, al riparo dalla polvere, rigorosamente lontano da fonti di calore (scioglierebbero i germi in soluzione!).

Ogni giorno ripulirli dai cristalli parassiti e mantenere costante il livello della soluzione.

Quando i cristalli sono cresciuti metteteli in un nuovo recipiente più grande (è sufficiente che il cristallo abbia qualche cm di spazio intorno e sopra di sé).

Le ricette dei nostri cristalli

I cristalli di sale da cucina

FORMULA CHIMICA: NaCl , cloruro di sodio

I suoi cristalli si presentano con habitus cubico (sistema monometrico), talvolta irregolarmente accresciuti, con le facce incavate a gradinata (a tremie) o con una caratteristica striatura a croce. La cella elementare è formata da ioni Na^+ e Cl^- che si alternano regolarmente nello spazio, ogni ione essendo circondato da sei ioni di segno contrario disposti a 90° .

Si trova cristallizzato in giacimenti sotterranei (salgemma) proveniente dall'evaporazione di acque salmastre rimaste intrappolate in antichi bacini chiusi (ogni metro cubo di acqua di mare lascia un deposito di 35 Kg di sale).

I cristalli possono essere di diversi cm di spigolo, limpidi e trasparenti o colorati in azzurro, rosso, giallo per inclusioni o impurezze varie.

Il sale da cucina (NaCl , insieme a piccole quantità di altri sali ben accettati perché ne esaltano la sapidità) si ricava sia da miniere (salgemma) sia per evaporazione dell'acqua di mare (sal marino) esposta in vasche artificiali al calore del sole.

Trova largo impiego nell'industria (vetri, saponi, varechina...).

I monocristalli sono impiegati nell'ottica per la loro trasparenza all'infrarosso.

La nostra ricetta

1 - per fare la soluzione satura di sale da cucina

Si mettono in una bottiglia di vetro 200 g di sale da cucina (fino o grosso) e 1/2 litro di acqua distillata. Si tappa e si sbatte vigorosamente per alcuni minuti. La massima quantità di sale da cucina (NaCl) che si può sciogliere in 1/2 litro di acqua distillata a 20°C è 185 g, perciò rimarrà sul fondo un deposito di circa 15 g.

Se non resta deposito avete sbagliato a pesare (colpa vostra o della bilancia): basta aggiungere ancora sale finché non resta deposito.

Filtrare (imbuto e tovagliolo di carta) la soluzione e versare in un recipiente ampio (una zuppiera). Col tempo (un giorno) si formano incrostazioni ai bordi e in superficie che vanno fatte cadere sul fondo. Se queste, dopo un altro giorno, non si sono sciolte abbiamo la sicurezza di avere una soluzione satura di sale che va trasferita, incrostazioni comprese, in una bottiglia.

2 - per avere i germi cristallini

Versare in un recipiente basso (portacenere) uno strato di soluzione satura (un cm), coprire con foglio bucherellato di carta (per far uscire il vapore d'acqua e impedire l'ingresso della polvere) e lasciare a sé a temperatura costante (lontano dal termosifone, dal sole...).

Ogni giorno rabboccare aggiungendo soluzione satura per mantenere il livello costante.

Si formerà una crosta con molti cristallini sul fondo: romperla (con uno stuzzicadenti) per fare spazio intorno ai cristallini isolati e più precisi (germi).

3 - la coltivazione dei cristalli di NaCl

Il sale da cucina ha il vantaggio di essere facilmente reperibile, di non essere tossico, di essere poco sensibile ai cambiamenti di temperatura, di non essere aggressivo né sulle mani né con i recipienti, di dare germi piccoli ma perfetti. Lo svantaggio è che cresce lentamente e che con grande facilità si aggrega con altri cristallini.

Noi siamo arrivati ad un magnifico monocristallo di una quindicina di cm di lato. In un paio di settimane si ottengono facilmente cristalli di diversi cm di lato.

I cristalli di zucchero

FORMULA CHIMICA: $C_{12}H_{22}O_{11}$, saccarosio

(abbiamo dovuto chiamarlo saccarosio con il suo nome specifico perché in chimica sotto il termine di "zucchero" si comprende una ampia categoria di composti (glucosio, fruttosio, mannosio...)).

I cristalli

Si presenta in cristalli incolori e trasparenti. Si possono trovare cristalli che sono l'uno l'esatto opposto dell'altro (speculari).

La forma è un prisma con caratteristiche sfaccettature (sfenoide).

Non si trova cristallizzato in natura, ma solo come cristallo artificiale.

Si estrae da vegetali che lo contengono disciolto (barbabietola da zucchero, canna) triturandoli e raccogliendolo per cristallizzazione.

Quello in commercio appare bianco (spesso perché addizionato di un colorante, l'azulene, che copre il giallo delle impurezze) se proviene da barbabietola, altrimenti è di colore dorato (di canna).

La nostra ricetta

1 - per fare la soluzione satura

Sciogliere circa 170 g di zucchero in 100 ml di acqua distillata bollente. Travasare in una bottiglia di plastica (sì, anche qui ci vorrà il martello!) e lasciarla aperta, libera di evaporare. Freddare a bagno maria. Si otterrà una incrostazione di cristallini di zucchero.

2 - per avere i germi cristallini

Raccogliere quelli più regolari e lisci (germi).

Non vi lasciate impressionare dalla consistenza sciropposa della soluzione, nè dalla tenacia con cui i germi sono attaccati sul fondo e sulle pareti (staccateli con un cucchiaino).

3 - la coltivazione dei cristalli di zucchero

Riscaldare (a bagno maria) il recipiente con la soluzione satura finché tutte le incrostazioni si sono sciolte. Raffreddare (a bagno maria) e sospendere in questa soluzione una scheggia di zucchero di scarto. Se dopo alcune ore si è sciolta, aggiungere un cucchiaino di zucchero e ripetere il procedimento finché la scheggia non si scioglie più.

Sostituire alla scheggia di prova il germe cristallino sospendendolo con un filo di seta (un capello). (Se si usa un filo di cotone o di lana le numerose asperità (microscopiche) presenti costituiranno altrettanti punti di nucleazione su cui si attaccheranno tanti (per noi fastidiosi) nuovi cristallini).

Comincia un processo di lenta deposizione della soluzione sovrasatura che dura circa una settimana.

Durante questo periodo ogni giorno pulire il cristallo di zucchero.

Se avete fatto una soluzione troppo sovrasatura il cristallo comincerà a coprirsi di troppi cristallini parassiti: aggiungete un cucchiaino di acqua e ripartite con tutto il procedimento.

Questi cristalli crescono bene una volta trovate le condizioni adatte e vi daranno molta soddisfazione.

Anche perché è l'unica volta che, se vi siete stufati, (e avete lavorato pulito, ma proprio pulito!) potete tranquillamente mangiarveli i vostri esercizi!

I cristalli di allume

FORMULA CHIMICA: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, solfato doppio di alluminio e potassio dodecaidrato

I cristalli

Si presentano facilmente con forme diverse a seconda delle condizioni di crescita: ottaedri, ottaedri smussati, mattonelle con facce triangolari intere o smussate. Tutte queste forme provengono dalla stessa figura di base per diversa velocità di crescita delle facce.

Si trova cristallizzato come minerale (alunite o allumite), con una composizione un po' diversa $KAl_3(OH)_6(SO_4)_2$. Importanti giacimenti sono a Tolfa. Si impiega per la depurazione dell'acqua, come mordente per la tintura dei tessuti, come sbiancante nella preparazione della carta. Ha potere astringente ed è usato per fermare il sanguinamento di piccole ferite (emostatico, facendosi la barba).

La nostra ricetta

1 - per fare la soluzione satura

Si sciolgono 100 g di allume in 500 ml di acqua distillata bollente. Si lascia freddare, se il giorno dopo c'è un deposito cristallino la soluzione può essere considerata satura.

2 - per avere i germi cristallini

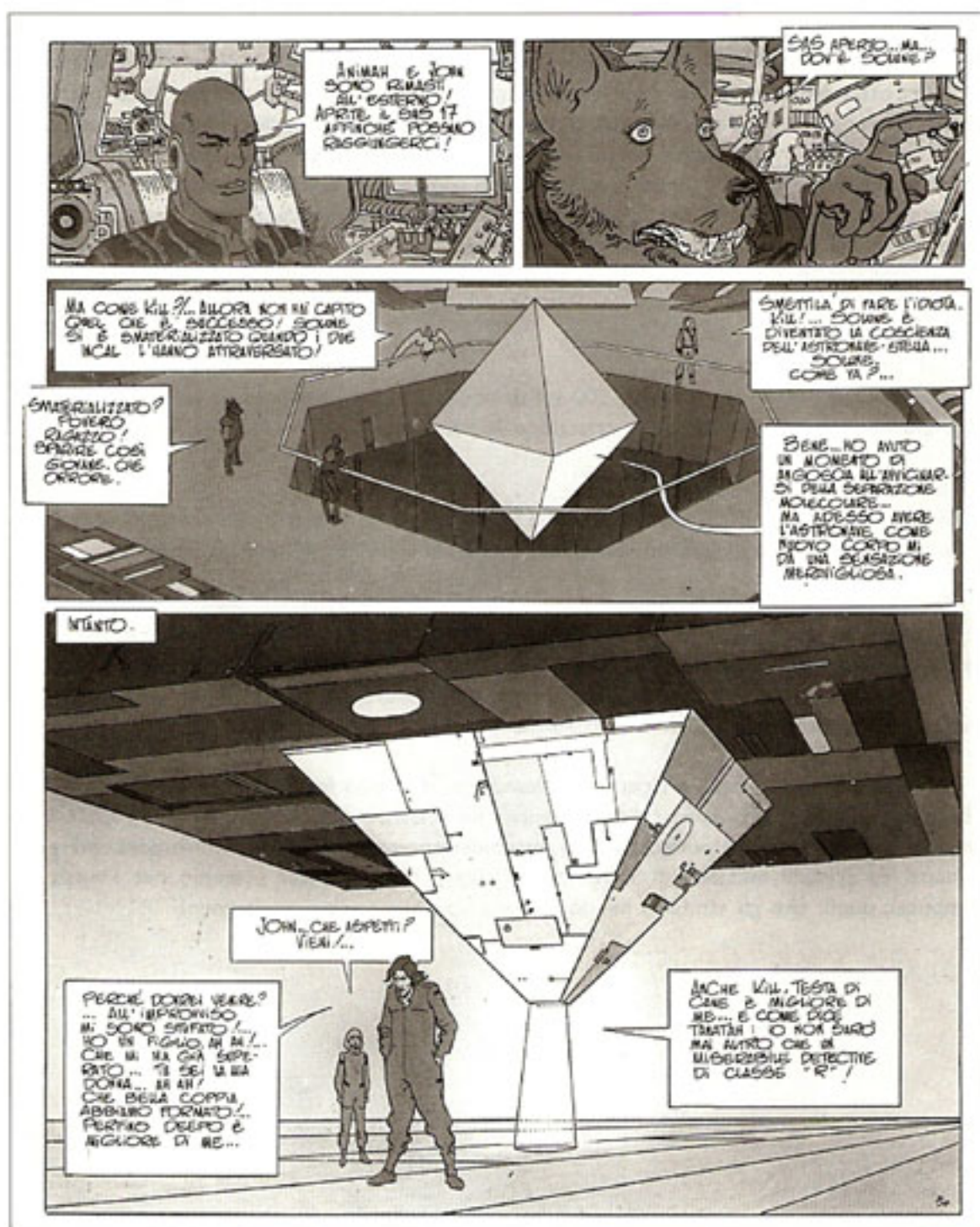
Si versa uno strato di un cm di soluzione in un recipiente basso (posacenere), lasciando a sé. Dopo un giorno si possono scegliere i cristallini isolati più precisi (germi).

3 - la coltivazione dei cristalli di allume

Il germe va appoggiato sul fondo di un recipiente basso in modo da lasciarlo 1/2 cm sotto il livello della soluzione. Ogni giorno pulirlo e appoggiarlo su una faccia diversa.

È possibile alternare la sua crescita in soluzioni sature di allume e allume di cromo (viola) ottenendo cristalli uno dentro l'altro.

Ora che abbiamo visto le ricette sappiamo come si può lavorare in casa o anche in laboratorio. Però risulta abbastanza evidente che il lavoro industriale per fare i cristalli (metallici) di elevatissima purezza per la microelettronica deve essere molto particolare. È infatti da cristalli metallici di silicio che si ricavano i chips per esempio per i nostri computer, quelli che gli studenti hanno trovato aprendo vecchi componenti.



Gli studenti hanno trovato questo fumetto di Moebius in cui i disegni rappresentano la stessa forma geometrica dei cristalli di allume da loro preparati.

I semiconduttori

Cosa sono

Sono delle sostanze (Ge, Si, leghe binarie (CdS, GaAs, InP, GaP), leghe ternarie (GaAsP), leghe quaternarie (GaInAsP)...) di natura cristallina che, alla temperatura ordinaria, conducono la corrente elettrica meno di un conduttore, ma meglio di un isolante.

La conducibilità è dovuta ad un meccanismo di rottura (e di ricombinazione) dei legami tra gli atomi metallici: un elettrone si libera lasciando alle sue spalle una carica positiva (lacuna) che si propaga creando due correnti di segno diverso che procedono in senso opposto.

Il drogaggio

Se al semiconduttore puro si aggiunge una impurezza (donatrice) pentavalente (P, As, Sb) si ha una conducibilità di tipo n, dovuta essenzialmente agli elettroni il cui maggior numero fa aumentare il ritmo di ricombinazione elettroni-lacune.

Aggiungendo viceversa impurezze (accettrici) trivalenti (B, Ga, In) aumenta il numero di lacune (conducibilità di tipo p).

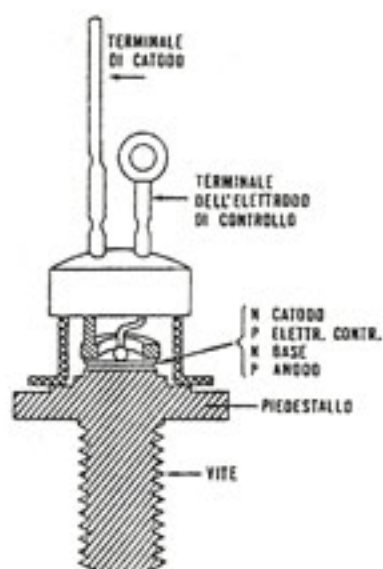
Le tecniche di drogaggio

Le giunzioni p-n si possono realizzare drogando il monocristallo durante la crescita e separando poi le due parti tagliandole.

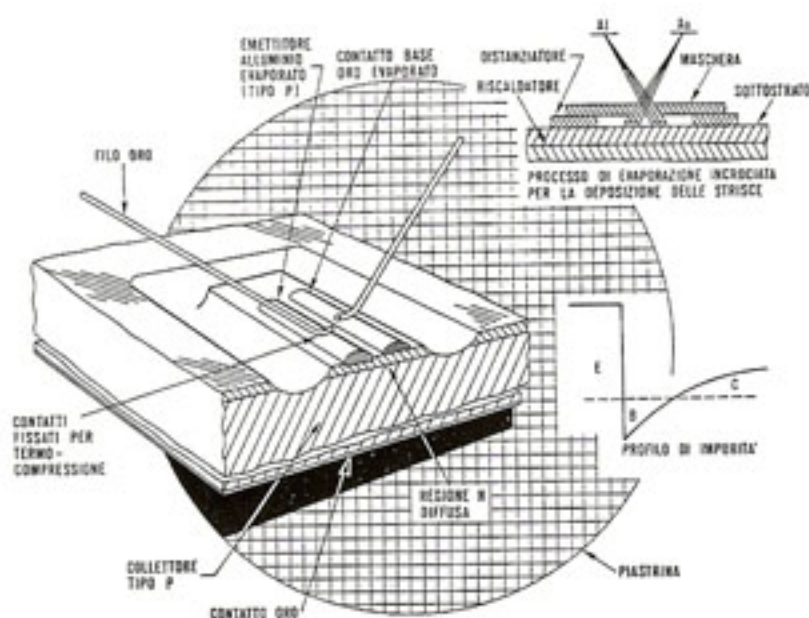
Lo stesso risultato si ottiene con due piastrine di semiconduttore a drogaggio opposto portate ad incipiente fusione. Le impurezze diffondono nella zona fusa e le due parti si saldano per raffreddamento.

Le temperature richieste sono dell'ordine degli 800-1200°C e si ottengono in forni che sono tubi di quarzo nei quali le fettine di Si (wafer) sono introdotte in navicelle di quarzo. Il riscaldamento è assicurato da una resistenza elettrica che termostata entro 0.5°C e permette la lavorazione di 200 wafers contemporaneamente. Il drogante in questo caso è il fosforo.

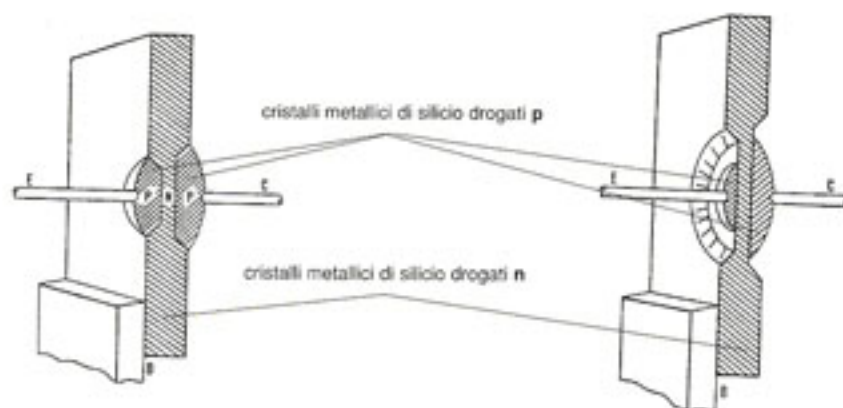
La cosiddetta crescita epitassiale consiste nella crescita di uno strato monocristallino di semiconduttore fatto depositare e crescere su un substrato monocristallino dello stesso semiconduttore. La tecnica consiste nel liberare per pirolisi da un composto gassoso gli atomi di Si che, se la temperatura è giusta, si depositano andando ad occupare proprio le posizioni reticolari corrispondenti a nuovi piani reticolari.



Dettagli costruttivi di un tipico raddrizzatore controllato al silicio.



Un transistor MESA a base diffusa con cristalli di silicio drogati p ed n.



Struttura di un transistor MAT a microlega (a sinistra) e un transistor MADT a microlega diffusa (a destra).
Notare l'impiego di cristalli metallici di silicio drogati p e drogati n.

Coltivazione industriale di monocristalli dei metalli

Coltivazione di monocristalli metallici di silicio per la microelettronica

1 - Produzione

Il silicio viene prodotto per riduzione in forno con carbone (purezza 98%).



2 - Purificazione per via chimica del prodotto

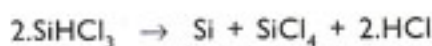
2.1 - TCS

Il silicio così preparato è separato dalle impurezze di Fe e Al facendolo reagire con HCl e distillando il TCS (triclorosilano) ottenuto (impurezze 2ppb (parti per mlto)).



2.2 - metodo Siemens

Si purifica ulteriormente il TCS per pirolisi



I vapori di Si si depositano su barre di Si policristalline del diametro di 1 cm.
Il prodotto finale sono barre di Si puro (0.2 ppb) del diametro di 20 cm.

3 - Purificazione per via fisica

3.1 - Raffinazione a zone

Si crea una zona fusa (per induzione a radiofrequenza) che percorre la barra di Si da un'estremità all'altra. Durante il cammino le impurezze sono accumulate e trascinate nella fase liquida. Si può ripetere più volte il trattamento. Si opera in atmosfera inerte (Ar, He), in contenitori di quarzo o grafite ad alta purezza. Si può anche lavorare su barra verticale (a zona fusa sospesa, barre di 2.5 cm di diam).

La struttura policristallina (piccoli cristalli non correttamente orientati) lo rende però ancora inadatto per la costruzione di dispositivi a semiconduttore.

4 - Produzione di Si monocristallino

4.1 - metodo CZ (Czochralsky)

Barre di Si policristallino (10 Kg) sono fuse (atmosfera di Ar, 1420°C con oscillazioni inferiori a 0.1°C, riscaldamento ad induzione a radiofrequenza) in crogiolo di quarzo.

Un **germe cristallino** di Si puro, ancorato ad un'asta verticale, pesca nel fuso ruotando a 10 giri/minuto. Il seme cresce (sospensione su appoggi antivibranti) per raffreddamento mentre è tirato verso l'alto dal moto dell'asta (1 mm/minuto).

Il controllo del processo (possibili correzioni ogni secondo) è computerizzato.

Il **monocristallo** finale ha un diametro di 15 cm e una lunghezza di 1 metro.

Questi cristalli non sono ancora adatti per l'impiego in dispositivi ad elevata potenza per la presenza di tracce di ossigeno che influisce sulla conducibilità del materiale.

Per questo scopo si ricorre invece alla Float-Zone.

4.2 - metodo Float-Zone, FZ

La barra è sospesa verticalmente con, in basso, il germe cristallino (qualche cm di lunghezza) a contatto con la zona fusa, dentro la quale cresce solidificando mentre la zona fusa sale trascinando con sé le impurezze.

Produzione 1980: 100 ton di Si monocristallino. La purezza finale del Si è assai spinta e mentre il Si prodotto col metodo CZ contiene $2 \cdot 10^{17} / 2 \cdot 10^{18}$ atomi di ossigeno per cm^3 , il metodo FZ ne contiene $2 \cdot 10^{15} / 2 \cdot 10^{16}$.

PANNELLO 10

Lavorazione dei monocristalli di silicio

1. Taglio dei wafers

I pezzi di materiale monocristallino impiegati nei dispositivi a semiconduttore sono per lo più piastrine (quadrate o rettangolari) dello spessore di 0.2 mm (200 micron) e con 2 cm^2 di superficie.

Si parte dal lingotto (di forma cilindrica se proveniente dal tiraggio, semicilindrica se da accrescimento orizzontale) tagliandolo in lamine (slices, wafers) da 0.2 mm usando seghe circolari (si può anche usare un filo di tungsteno diamantato di 100/150 micron) in acciaio inox (bronzo) con corona esterna in polvere di diamante, continuamente bagnate con acqua miscelata. Queste ruotano ad una velocità periferica di 20 m/sec e avanzano per una frazione di pochi mm al sec, tagliando wafers di spessore 0.2/0.45 mm per una superficie totale di 2000 cm^2 all'ora. Dal momento che lo spessore delle lame è 120/200 micron i tagli risultano di 150/240 micron con una perdita di più del 50% di monocristallo. Se a questo si aggiungono alcuni cm di scarto per ogni lingotto (la coda) e la parte iniziale a contatto con il seme (troppo stretta) si arriva a una perdita totale del 60/65%.

2. Levigazione (lappatura)

Una serie di dischi (piattaforme) ruotanti a spessore prefissato da puntine di diamante leviga i wafers per abrasione (CSi) della superficie asportando qualche decina di micron ed eliminando lo strato disturbato dall'operazione di taglio.

Questo trattamento provoca il disturbo (più modesto) dovuto alla grana dell'abrasivo che viene eliminato con la riduzione a spessore.

3. Riduzione a spessore

Viene eseguita con attacco chimico ossidante (HNO_3 , H_2O_2 , Br_2 a purezza elevatissima) che permette l'eliminazione a livello atomico delle contaminazioni e dello strato disturbato dall'abrasivo, ripristinando la monocristallinità superficiale.

I prodotti dell'attacco sono definitivamente e completamente asportati con solventi adatti (HF).

4. Suddivisione in piastrine

a - con lame diamantate

Si incollano le lamine su materiale ceramico mediante resine naturali o artificiali termoplastiche e si tagliano con seghe diamantate in piastrine quadrate con due passaggi a 90° . Con immersione in adatto solvente sono poi staccate dal supporto ceramico.

b - per rottura

Si incollano le lamine su una lastra metallica di spessore sottile, si incidono con punte di diamante linee parallele a 90° e per flessione, sfruttando la sfaldabilità dei cristalli. Si ricavano i singoli elementi che sono alla fine liberati dal supporto con solventi mirati.

c - con ultrasuoni

Si incollano le lamine su un supporto di ceramica dove sono tagliate da un punzone a lamelle di acciaio che vibra con escursioni a 15.000-40.000 vibraz/sec. La macchina funziona con ultrasuoni che applicano una magnetizzazione alterna a una barretta di Ni che di conseguenza si allunga e accorcia (magnetostrizione).

Gli angoli interattivi

Ora c'è finalmente da sedersi (meglio in prima fila) per assistere alla prima dimostrazione.

Scaldando un becker con dentro **iodio** solido si sviluppa, in pochi secondi, una densa nube viola cupo che sale a lambire il fondo di un pallone di vetro pieno di acqua e ghiaccio. Dal pallone si allungano a vista d'occhio cristalli aghiformi. Smettendo di riscaldare, dopo qualche minuto, resta una fitta selva di lunghi cristalli lucenti di iodio.

Al centro (dobbiamo alzarci di nuovo) su una coppia di banchi sono sistemati alcuni **microscopi**. Intorno ci sono mucchietti di varie sostanze solide tra cui zucchero, sale da cucina, allume, solfato di rame. Poi delle provette in bagno maria caldo con diverse soluzioni sature.

Seguendo i consigli degli studenti è possibile vedere al microscopio l'istante in cui si formano i primi germi cristallini e assistere ai primi momenti della loro crescita. Ammirare la nitidezza delle loro forme geometriche, la loro limpidezza è un'esperienza da non perdere.

Qui è anche possibile, come si era letto all'ingresso, "**vedere i cristalli quando sono piccini**" mettendo sotto alla lente del microscopio un pizzico di sostanza solida a piacere, dallo zucchero al sale da cucina.

Un **computer** sistemato dall'altro lato della stanza, dà la possibilità di interagire con due CD Rom sui minerali, sempre con l'assistenza di alcuni (studenti) esperti.

È possibile vedersi tranquillamente **un filmato** su come si fa a coltivare i cristalli, girato tutto dentro il Fermi dal professore insieme con gli studenti.

Tutta la parete sinistra dell'Aula Magna è occupata dalla **Mostra fotografica** sulla vita in miniera all'inizio del secolo nelle solfare.

Le prime immagini sono tutte in bianco e nero e raccontano di uomini e ragazzi che strappano alla terra il minerale scendendo in gallerie dall'aria irrespirabile. Nudi nell'illusione di sentire meno il caldo soffocante. Ma il senso di calura, di soffocamento e di spossatezza veniva principalmente dall'assenza di ossigeno, oramai consumato nelle lunghe ore di lavoro. La fatica è testimoniata da efficaci immagini, come quella dell'uomo che porta il minerale in superficie con una semplice gerla caricata sulle spalle. Pare più una maledizione che un lavoro. Frash, iniettando nelle dure rocce statunitensi acqua bollente e vapore, ottenne zolfo puro a basso costo spazzando via dai mercati lo zolfo siciliano. La chiusura progressiva delle miniere è mostrata nelle foto seguenti che finiscono col diventare documentazione storica di una realtà che non c'è più. Ci sono le foto delle lotte sindacali combattute per chiedere condizioni di vita più umane. C'è la foto impressionante di un minatore che lavora alla "morte", cioè al forno da cui cola zolfo fuso ed escono vapori di anidride solforosa, acre e aggressiva. Il minatore tiene in bocca uno straccio bagnato che gli faccia da filtro mentre respira.



Miniera Perticara (PESARO)
minatore addetto ai forni di fusione
Foto 1935 Archivio Carlini

Lo zolfo in Italia

(dalla conferenza di Rossano Carlini)

La serie gessoso solfifera in Italia

L'Italia, dall'Emilia alla Sicilia, è ricca di depositi evaporitici, sedimenti dovuti all'evaporazione di un bacino marino che rimane isolato sul cui fondo si depositano i sali contenuti in acqua. Si tratta di depositi dell'era terziaria, più esattamente del Miocene Superiore, che si trovano in quasi tutti i paesi che circondano il Mediterraneo. Geologicamente sono compresi tra le marne (argille con elevato contenuto di carbonato di calcio) e le argille del Tortoniano superiore (lasso di tempo caratterizzato dalla deposizione di sedimenti fini di mare profondo) e la formazione dei Trubi del Pliocene inferiore, depositatisi in corrispondenza di una crisi di salinità del Bacino mediterraneo.

La loro genesi è spiegata con la temporanea chiusura dello stretto di Gibilterra per l'avvicinamento della Spagna all'Africa.

Circa 5 milioni di anni fa, infatti, la Soglia di Gibilterra (attuale stretto di Gibilterra) rappresentava un diaframma che separava le acque dell'Oceano Atlantico dal bacino Mediterraneo. Il clima estremamente arido e la mancanza di adeguati apporti idrici portò il Mediterraneo a perdere le sue caratteristiche di mare aperto e lo trasformò in una serie di bacini a carattere lagunare. In questo contesto si ha la deposizione della serie evaporitica che presenta spessori differenti nelle varie aree di deposizione. Nel Pliocene inferiore fenomeni tettonici provocarono l'abbassamento della soglia di Gibilterra, ristabilendo le condizioni iniziali di mare profondo rimettendo il Mediterraneo in comunicazione con l'Oceano Atlantico. In queste condizioni si ha la deposizione dei Trubi o marne (roccia sedimentaria costituita da calcare e argilla mescolati). Nei vari ambienti lagunari, venutisi a creare durante la fase di isolamento, le acque evaporavano fortemente per cui le sostanze nelle acque stagnanti precipitarono sul fondo dello stesso a seguito del raggiunto grado di saturazione e in relazione alla propria solubilità. Infatti precipitano per primi i sali meno solubili e successivamente quelli più solubili. Per cui la serie evaporitica risulta formata da un insieme di livelli salini che si susseguono in conformità alle leggi chimico fisiche della precipitazione.

Dal punto di vista stratigrafico i termini succedutisi nella deposizione, dal basso verso l'alto sono:

Il **tripoli** che è una roccia finemente stratificata e composta, fondamentalmente, da resti silicei di gusci di organismi unicellulari come le diatomee e i radiolari, il tutto con abbondanti resti di pesci, presenti come tracce fossili.

Il **calcare di base** si presenta di colore bianco o grigio molto chiaro, di aspetto spugnoso e travertinoide con irregolari vuoti interni contenenti sali.

I **gessi** depositatisi sul calcare di base sono per la gran parte rappresentati dal tipo "balatino" costituiti da una alternanza di straterelli di gessi microcristallini e di veli di argilla.

I **trubi** sono marne di colore biancastro, interessate da numerose microfratture e diaclasi.

All'interno dei termini della serie solfifera i bacini più isolati di altri e le condizioni di forte evaporazione hanno permesso la formazione di enormi accumuli di sali (detti domi salini, come nella miniera Pasquasia di Enna) che dal punto di vista chimico sono rappresentati da sali di sodio e di potassio. La sedimentazione dei sali è avvenuta in continuità con i gessi secondo le leggi della solubilità.

Si hanno infatti dal basso verso l'alto i seguenti strati:

- salgemma
- kainite
- sihie
- carnallite
- bishofite
- sali di bromo e iodio

Altro elemento importante della serie solfifera è lo **zolfo** che si trova abbondante sui calcari di base. La sua presenza ha dato origine a controverse teorie sulla genesi. Le teorie più accreditate sono:

A- trasformazione dei gessi (solfato di calcio) che lo trasformarono in solfuro di calcio privandolo dell'ossigeno. Questo composto venne successivamente trasformato in idrogeno solforato e idrossido di calcio. L'idrogeno solforato così formato viene nuovamente attaccato dai batteri che lo trasformano in zolfo puro ed acqua.

B- idrocarburi molto ricchi di zolfo, che sfuggiti alle rocce magazzino, migrarono verso l'alto. Questi idrocarburi nella risalita subirono un processo di semifiltrazione da parte dei gessi e delle argille che lasciarono passare gli idrocarburi e trattennero lo zolfo. La parte oleosa rimase attaccata ai granelli silicei del tripoli. Tale ipotesi (nattogenica) sembra avvalorata dalla presenza di gas metano riscontrato durante le fasi di estrazione dello zolfo.

Cenni storici sullo zolfo

Lo zolfo fu senza dubbio il primo elemento trovato dai cavatori e la sua storia è legata non solo alla Sicilia ma diversi e non meno importanti furono i giacimenti scoperti (fine del 1700) in Romagna (zona di Novafeltria e Mercato Saraceno), nelle Marche (Ca' Bernardi e Pergozone), nel Lazio (Pomezia) ed in Calabria (Strongoli). In Sicilia si sono trovate le prime vestigia delle coltivazioni minerarie risalenti al 200 a.C. Per coltivazioni si intende il processo di escavazione e successivo utilizzo del minerale estraffo.

Lo zolfo veniva usato in medicina da tempo immemorabile, i Romani mescolandolo ad altre materie combustibili, ne fecero per primi uso bellico. Successivamente i Cinesi, mescolandolo al salnitro ed al carbone, lo usarono come polvere pirica, unico esplosivo di guerra fino alla soglia del 1900.

Dopo la scoperta del metodo Le Blanc (1787) per la fabbricazione su scala industriale della soda, l'isola siciliana fu affraversata da carovane di muli, asini e perfino cammelli che portavano il minerale dalle miniere al mare. Con lo sviluppo dell'industria dell'acido solforico divennero di rilevante interesse per l'economia siciliana i benefici della esclusività della estrazione.

Dal 1830 in poi l'industria dello zolfo subì però alterne vicende poiché le giacenze superavano le richieste e nel contempo si cercava di produrre lo zolfo per altre vie meno costose, per esempio si preferiva l'arrostimento delle piriti.

L'industria ebbe momenti di nuova produttività e da tutta Europa la richiesta divenne di nuovo elevata a causa della comparsa di una malattia "l'oidium" (fungo parassita della vite), che aveva cominciato a devastare i vigneti. L'unico rimedio efficace si dimostrò l'irrorazione con zolfo polverizzato mescolato con acqua. Da quel momento l'estrazione dello zolfo si affiancò a quella della raffinazione e molitura (macinazione) dello zolfo. La produzione continuò intensa fino al 1893.

I giacimenti solfiferi siciliani, i più importanti a livello mondiale in quei tempi, nei primi del Novecento subirono ancora un temporaneo ma forte incremento della produzione, derivato anche dal calo dei prezzi a seguito degli accordi con una società inglese, la

"Anglo-Sicilian Sulphur Co." che, con saggia politica economica, portò un notevole miglioramento alla situazione finanziaria dei produttori che poterono pertanto accedere facilmente a crediti, migliorando di conseguenza anche le strutture delle miniere.

Nel 1901 i giacimenti estrattivi siciliani raggiunsero la punta massima di trentanovemila unità lavorative e di circa 540.000 tonnellate di estratto. La società anglo sicula cessò la sua attività per l'utilizzo della nuova metodica di estrazione Frash negli Stati Uniti, che abbassava notevolmente i costi, rendendo non più competitive le nostre miniere alle quali non era applicabile il nuovo metodo estrattivo.

Ci fu una certa ripresa per la nostra industria solfifera durante la seconda guerra mondiale e anche durante la guerra di Corea.

Ma la ricerca di soluzioni per la sopravvivenza del mercato solfifero nell'ambito dell'isola è stata negli anni successivi vana e la liberalizzazione del mercato nell'ambito del Mercato Comune ne ha accelerato la fine.

Dal 1975 al 1984 tutte le miniere sono state chiuse: Giancagliano, La Gaspa, Zimbardo, Floristella e per ultima la Giumentaro.

Lavorazione dello zolfo

L'estrazione dello zolfo dalla ganga si effettuava, nelle nostre zone, in speciali forni detti "calcaroni" o in forni "Gill" o per flottazione. In America è in uso il metodo "Frash" non utilizzabile nei nostri giacimenti.

Calcaroni

Questi forni consistevano in una costruzione pressoché cilindrica, con pavimento a piano inclinato (10-15 gradi) di 10-20 metri circondato da un muro alto circa cinque metri, capace di contenere duemila metri cubi di minerale. Alla base del forno veniva lasciata una apertura detta "morte". La struffura cilindrica veniva riempita di minerale di zolfo sistemato in modo da lasciare liberi dei canali vetticali di ventilazione e veniva colmata a forma di cupola e ricoperta da una "camicia" di "ginisi" mentre la bocca del forno veniva chiusa con impasto di gesso.

Il fuoco era affizzato dall'alto introducendo legna accesa in punti lasciati appositamente aperti. Lo zolfo fondeva a poco a poco colando sul pavimento e scivolando fino alla "morte" (bocca del forno), che veniva successivamente aperta per farlo defluire attraverso canali di legno in apposite forme.

Forni Gill

I forni Gill, introdotti nel 1880 nelle miniere Gibellini e Regalmuto, erano costituiti da due celle, in muratura, adiacenti e di forma troncoconica. Le costruzioni erano sormontate da una calotta sferica, nel cui centro si apriva un foro circolare per la carica del minerale.

Il suolo delle camere inclinato, costituito da "ginisi" e la "morte" erano simili a quelle dei calcaroni. In alto le due celle comunicavano fra loro con un condotto orizzontale, nel mezzo del quale era collegata una tavola a saracinesca che serviva a chiudere la comunicazione tra le due celle, che a loro volta comunicavano con una canna fumaria. Il forno veniva acceso, dopo aver messo in comunicazione le due celle e chiuso le "morti" con muretti di gesso, con il sistema delle fascine imbevute di zolfo. Nel forno, acceso i prodotti di combustione della prima cella, detta "motrice", erano sufficienti a far separare il minerale, posto nella seconda, dalla ganga, dal momento che infatti la temperatura raggiungeva più di 200 gradi. Per rendere il procedimento più redditizio e usare al meglio i fumi prodotti, alle due celle base se ne collegavano altre.



Miniera Grottacalda (ENNA). Veduta di quel che resta dei vecchi impianti
Foto Carlini, 1995



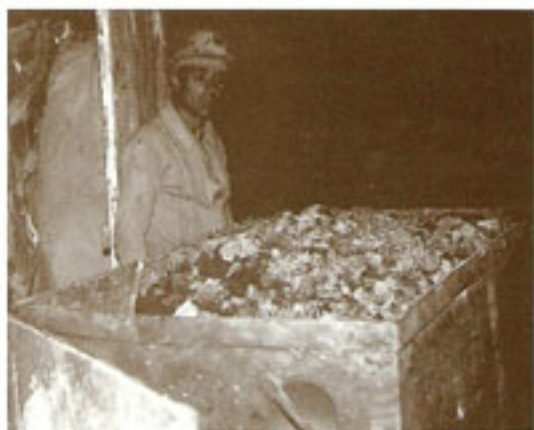
Miniera Giumentaro (ENNA). Veduta del pozzo principale
Foto Carlini, 1994



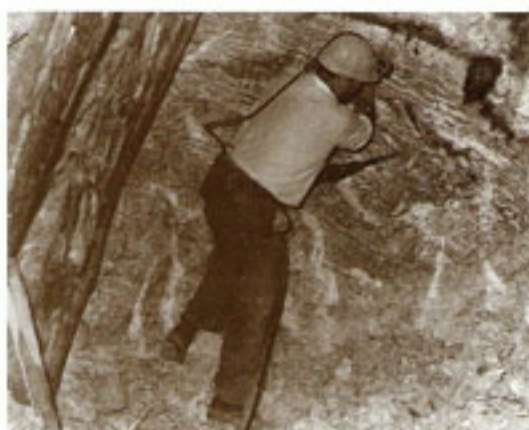
Miniera Floristella (ENNA), Lavoro in galleria con martello perforatore (preparazione dei fori per le mine)
Foto Carlini, 1994



Miniera Giumentaro (ENNA), Operai addetti alla manutenzione
Foto Carlini, 1994



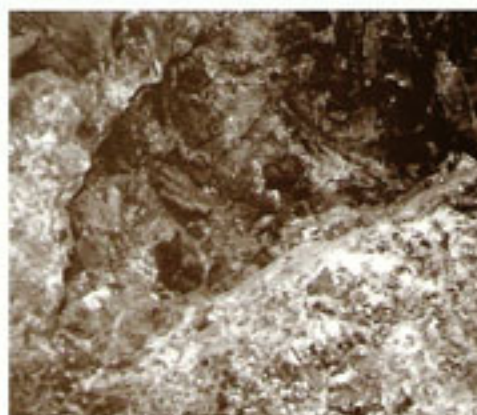
Miniera Giumentaro (ENNA), livello -410 metri
Minatore addetto ai correlli (vagonari)
Foto Carlini, 1994



Miniera Floristella (ENNA)
Fronte di avanzamento sul banco di minerale
Foto Carlini, 1980



Miniera Floristella (ENNA)
Lavoro in galleria con martello perforatore
Foto Carlini, 1980



Miniera Giumentaro (Enna), livello -410metri
Banco di zolfo in una galleria di avanzamento
Foto Carlini, 1980



Miniera Floristella (ENNA), Antiche calcarelle (forni di fusione) - Foto Carlini, 1980

Questi forni consistevano in una costruzione cilindrica, con pavimento a piano inclinato (10-15°). Alla base del forno veniva lasciata un'apertura detta "morte" da dove usciva lo zolfo fuso. La struttura cilindrica veniva riempita di minerale e veniva colmata a forma di cupola e ricoperta da una camicia di "ginisi", mentre la bocca del forno veniva chiusa con un impasto di gesso. Il fuoco era attizzato dall'alto introducendo legna accesa in punti lasciati appositamente aperti. Lo zolfo fondeva a poco a poco colando sul pavimento e scivolava fino alla "morte", che veniva successivamente aperta per farlo defluire nelle apposite forme.



Miniera Floristella (ENNA)
Veduta di quel che rimane dei forni Gill
Foto Carlini, 1994



Miniera Floristella (ENNA)
Veduta di un forno con colata di zolfo fuso
Foto Carlini, 1980



Miniera Floristella (ENNA)
Veduta di un forno di fusione Gill
Foto Carlini, 1980



Miniera Floristella (ENNA)
Veduta di quel che rimane di un vecchio calcarone
(forno di fusione dei primi del secolo)
Foto Carlini, 1994



Miniera Giumentaro (ENNA)
Veduta dell'ingresso chiuso di una galleria
Foto Carlini, 1994



Miniera Floristella (ENNA)
Trasporto dei carrelli in superficie
Foto Carlini, 1980



Miniera Floristella (ENNA)
Scarico (rovescello) automatico del minerale negli impianti
di tramoggiatura
Foto Carlini, 1980



Miniera Perticara (PESARO)
Deragliamento dei vagoncini in galleria
Foto 1930 - Archivio Carlini



Miniera Perticara (PESARO)
Lavoro in galleria, da notare l'uso della scala per
l'estrazione del materiale solfifero
Foto 1930 - Archivio Carlini



Miniera Perticara (PESARO)
Minatore addetto alla preparazione dei pani di zolfo
Foto 1935 - Archivio Carlini



Miniera Perticara (PESARO)
Discenderia del Fanante, ingresso della galleria
Foto Carlini, 1996



Miniera Perticara (PESARO)
Sistema di uscita dello zolfo fuso dai forni Gili
Foto 1930 - Archivio Carlini



Minatori al lavoro, si notano un addetto ai fori per le mine (con palanchino), un picconiere ed un trasportatore di zolfo con sacco
Foto fine 1800 - Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Lavoro in miniera, picconieri con perforatore nel fronte di avanzamento
Foto 1920 circa - Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Lavoro in miniera, "caruso" mentre trasporta il cesto di vimini carico di minerale
Foto 1940 circa - Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Lavoro in miniera, minatori addetti allo svuotamento dei vagoncini
Foto inizio secolo - Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Lavoro in miniera, minatori addetti al trasporto dei vagoni all'interno delle gallerie in sostituzione dei muli
Foto 1930 circa
Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Miniera Perticara (PESARO)
Lavoro in galleria, carico dei vagoncini
Foto 1935 - Archivio Carlini



Lavoro in miniera, minatore addetto al trasporto dello zolfo all'interno delle gallerie
Foto 1930 circa
Archivio storico del sindacato minatori della CGIL di Enna



Agata
sezioni



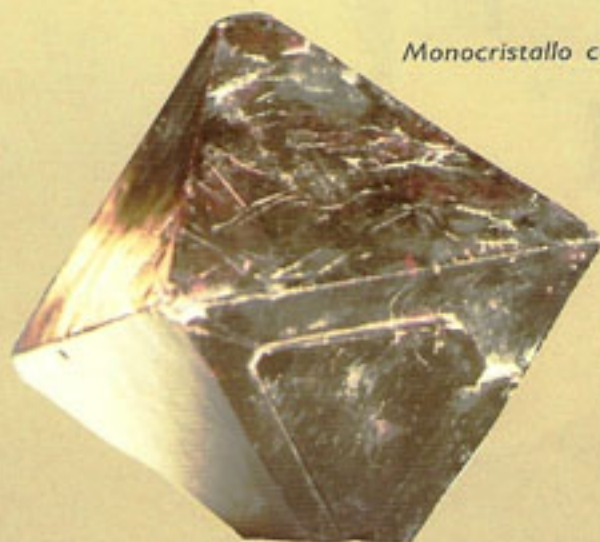
Agata
sezioni



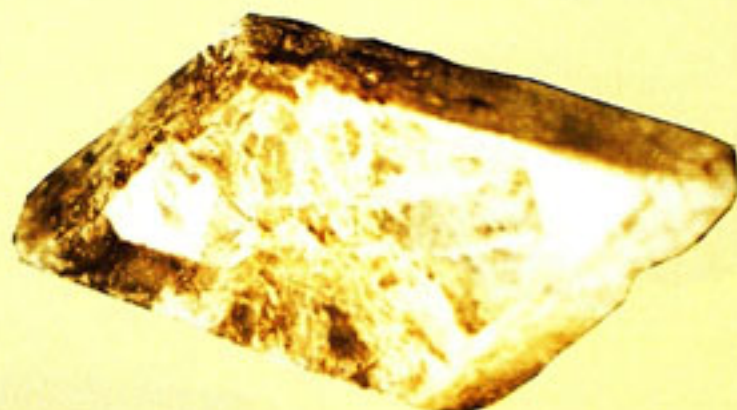
Monocristallo coltivato di allume di cromo



Monocristallo naturale di fluorite

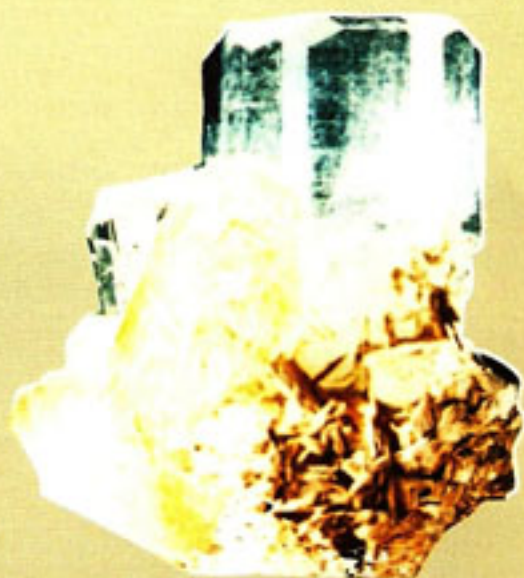


Monocristallo coltivato di allume di cromo

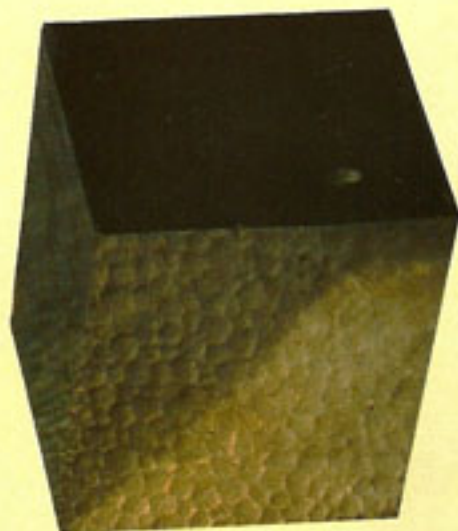


Monocristallo naturale di gesso

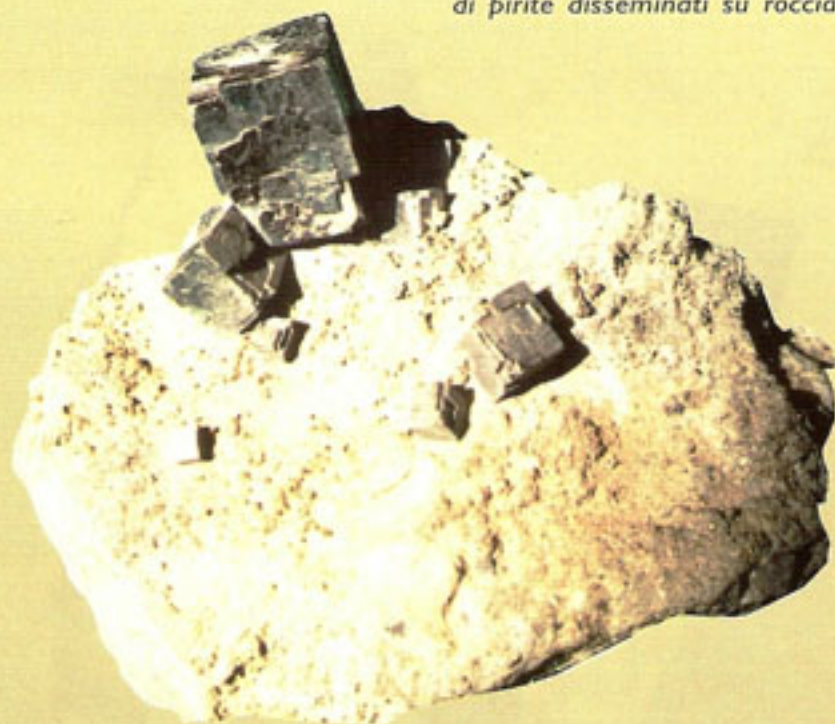
Monocristalli naturali di berillo



Monocristallo naturale di pirite

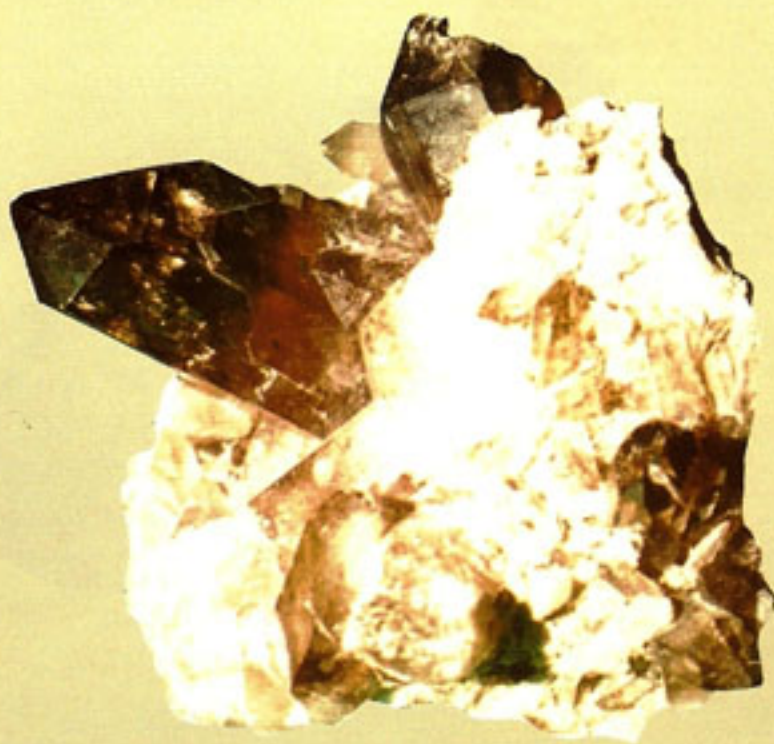


Alcuni monocristalli naturali di pirite disseminati su roccia madre

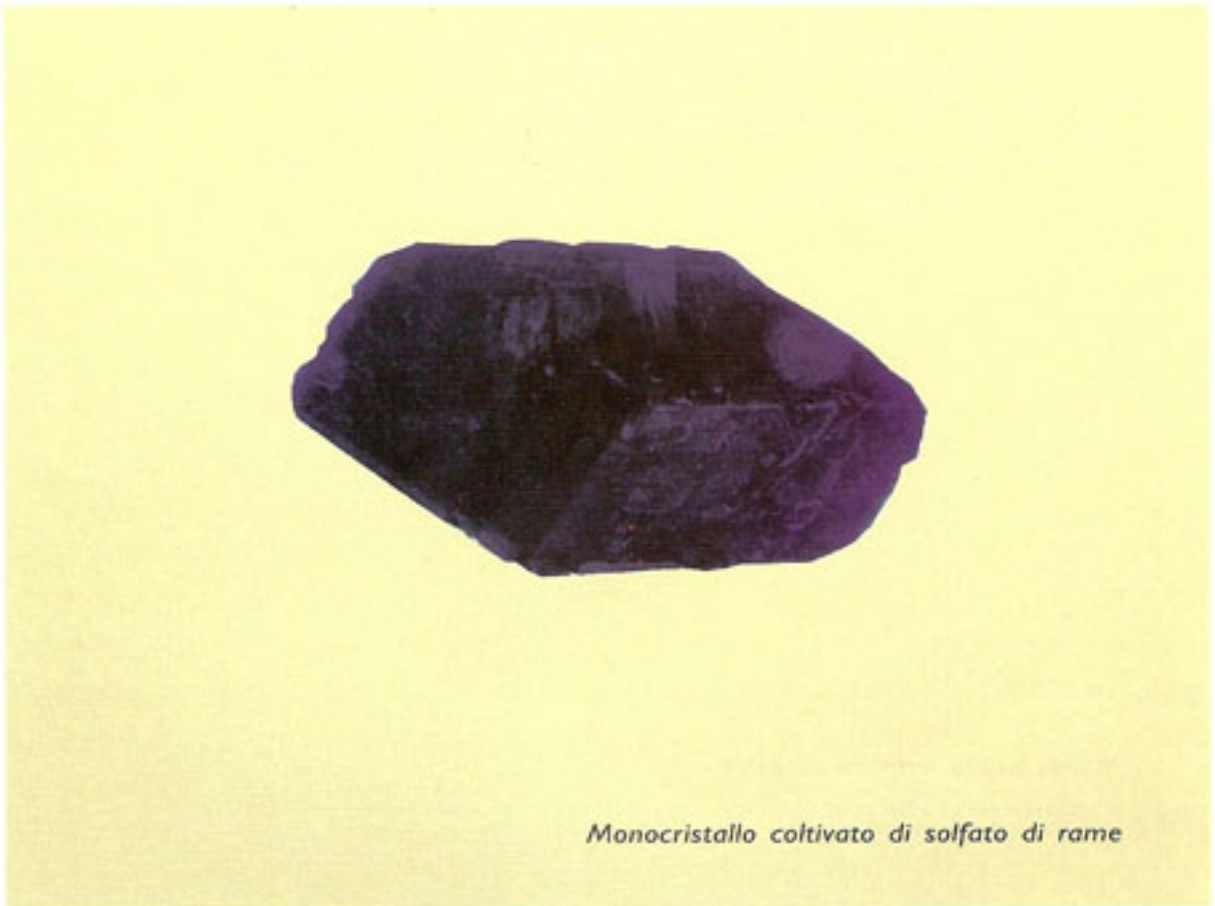




Gruppo di cristalli naturali di quarzo jalino



Gruppo di cristalli naturali di quarzo affumicato





Monocristallo naturale di zolfo



Gruppo di cristalli naturali di fluorite