

MANUALI HOEPLI

Dott. R. GUARESCHI

Gli
Inchiostri
da scrivere



ULRICO HOEPLI

EDITORE-LIBRAIO DELLA REAL CASA

MILANO

MANUALI HOEPLI

DOTT. RINALDO GUARESCHI

dei Laboratori chimici delle Gabelle

GLI
INCHIOSTRI
DA SCRIVERE



ULRICO HOEPLI

EDITORE LIBRAIO DELLA REAL CASA

MILANO

—
1915

INDICE

Cap. I. — Introduzione e Storia Pag. 1

Definizione degli inchiostri — Gli inchiostri presso i Cinesi, gli Egiziani, i Romani, i Greci e gli Ebrei — Inchiostri delle rovine di Ercolano — Inchiostri colorati degli antichi — Medio evo — Primi inchiostri al tannino e ferro — Inchiostri medioevali neri e colorati — Teorie medioevali sulla natura degli inchiostri — Evo moderno — Sviluppo della chimica degli inchiostri — Inchiostro di alizarina — Inchiostri con colori del catrame.

Cap. II. — Diverse qualità di inchiostro — Proprietà e requisiti Pag. 13

Classificazione — Proprietà e requisiti degli inchiostri da scrivere e di natura diversa.

Cap. III. — Materie prime usate nella fabbricazione degli inchiostri Pag. 20

Sostanze tanniche — Noci di galla — Mirobolani — Vallonea — Divi-divi — Algarobilla — Corteccia di quercia — Legno ed estratto di campeggio — Diverse qualità di legno — Estratto fluido e solido — Sofisticazioni e loro riconoscimento — Legno del Brasile — Legno giallo — Solfato ferroso — Solfato ferrico — Acetato di ferro — Sali di cromo — Acqua.

Cap. IV. — Chimica del tannino Pag. 35

Tannino — Origine e funzione del tannino nei vegetali — Classificazione — Acido gallo-tannico — Fermentazione gallica — Acido ellagi-tannico — Acido gallico — Acido pirogallico.

Cap. V. — Chimica degli inchiostri a base di ferro e di tannino Pag. 47

Ipotesi antiche sulla costituzione degli inchiostri — Proust — Berthollet — Reid — Pelouze — Berzélius — Studi dello Schiff sulle sostanze aromatiche non azotate contenenti ossidrili fenolici liberi — Lavori di Wittstein — Composizione dei tannati di ferro — Studi di Schluttig e Neumann — Scopo dei loro studi Risultati — Comportamento delle diverse sostanze coi sali di ferro — Relazione fra tale comportamento e la loro costituzione chimica — Conclusioni di Schluttig e Neumann.

Cap. VI. — Fabbricazione degli inchiostri tannici Pag. 67

Condizioni più opportune di fabbricazione — Sostanze addensanti — Ammuffimento — Modo di evitarlo — Veicoli per gli inchiostri — Quale è la sostanza migliore per la preparazione di un inchiostro — Conclusioni di Schluttig e Neumann — Rapporto fra la quantità di estratto tannico e di sali di ferro — Sostanze conservatrici — Acidità degli inchiostri — Preparazione degli estratti tannici — Loro fermentazione — Preparazione dell'inchiostro — Inchiostro tipo — Aggiunta di colori del catrame.

Cap. VII. — Inchiostri di alizarina Pag. 83

Loro natura e loro qualità essenziali — Inconvenienti che essi presentano e modo di evitarli — L'indaco — Fabbricazione di questi inchiostri secondo Leonhardi, Dieterich e Lehner.

Cap. VIII. — Inchiostri di campeggio ed inchiostri diversi Pag. 88

Ematossilina ed emateina — Loro proprietà — Composti colorati coi sali metallici — Fabbricazione degli inchiostri al campeggio — Inchiostri misti di campeggio e galle — Inchiostri di campeggio e cromo — Fabbricazione — Proprietà — Inchiostri di emateina — Inchiostri a base di acido vanadico — Inchiostri a base di sostanze estrattive.

Cap. IX. — Inchiostri a base di colori di anilina ed inchiostri colorati Pag. 96

Inchiostri di anilina — Loro inconvenienti e vantaggi — Colori usati nella loro fabbricazione — Inchiostri a base di colori minerali e vegetali.

Cap. X. — Inchiostri diversi Pag. 102

Inchiostri copiativi — Loro preparazione — Inchiostri ettografici — Loro proprietà — Inchiostri di sicurezza — Requisiti che essi devono presentare — Inchiostro di China ed a base di neri diversi — Inchiostro di nero di seppia — Inchiostri a base di gomma lacca — Inchiostro al nero di anilina, alla nigrosina, al vanadio — Inchiostri di sicurezza di altro genere — Carte speciali per ottenere scritti indelebili — Inchiostri simpatici diversi — Inchiostri per la biancheria, per i metalli, per il vetro, per la pelle, per l'avorio, per il legno — Inchiostri incombustibili — Inchiostri solidi.

Cap. XI. — Mezzi per ripristinare scritti cancellati — Falsificazioni degli scritti e mezzi per riconoscerle — Riconoscimento della qualità dell'inchiostro col quale venne ottenuto uno scritto — Mezzi decoloranti. Pag. 125

Effetto del tempo sugli scritti — Cause della loro scomparsa — Diversi mezzi proposti per rendere leggibili gli scritti cancellati sulla carta, sulla pergamena — Metodi per i palinsesti — Riconoscimento delle falsificazioni dei documenti e delle carte valori — Metodi per determinare la natura di un inchiostro col quale venne ottenuto un dato scritto — Azione dei differenti reattivi sui diversi inchiostri — Mezzi per decolorare gli inchiostri.

Cap. XII. — Analisi degli inchiostri Pag. 143

Ricerche sulle proprietà di un inchiostro — Intensità colorante — Inalterabilità — Fluidità ecc. — Ricerche chimiche — Estratto e ceneri — Comportamento con acido solforico — Ricerca dei cloruri, solfati, ed ossalati; del campeggio, degli acidi tannico

e gallico; del carmino d'indaco e dei colori del catrame; della destrina, dello zucchero e del glucosio; della gomma e della glicerina — Determinazione quantitativa — Estratto e ceneri — Cromo — Ferro — Gomma e destrina — Carmino d'indaco — Mercurio ed arsenico — Acidi tannico e gallico.

Cap. XIII. — Industria degli inchiostri da scrivere — Fabbriche italiane — Importazione ed esportazione — Trattamento doganale in Italia e paesi finitimi Pag. 157

CAPITOLO PRIMO

Introduzione. — Storia.

Sotto il nome di « inchiostro » si indicano quelle preparazioni liquide, semiliquide o solide, mediante le quali si possono tracciare sulla carta o sulla pergamena o sopra superfici preparate, dei caratteri o dei disegni di colore diverso dal fondo, durevoli e che asciughino con una certa rapidità.

La parola inchiostro sembra derivare, secondo Menagio, dal latino « *encaustum* » e dal greco « *ἐνκαυστον* », bruciato, cotto. Il vero nome latino dell'inchiostro era però « *atramentum* » da *ater*, nero, o più specialmente « *atramentum librarium* » o « *scriptorium* », ed « *atramentum tectorium* » o « *pictorium* » per i colori usati dai pittori. Tale denominazione sta ad indicare che il primitivo inchiostro usato dai Romani era di color nero; in seguito poi vediamo citato anche un *viridamentum* o *atramentum viride*, di color verde, un *rubramentum* o *atramentum rubrum*, rosso.

I primi accenni all'uso di un inchiostro si trovano nella storia della Cina e dell'Egitto. Secondo M. Jametel la prima volta che si usò l'inchiostro di Cina fu sotto il regno dell'imperatore Houangti (2697-2597 anni prima dell'era volgare). Sembra però in realtà che la vera patria di tale inchiostro non sia la Cina, ma bensì l'India; la leggenda narra che verso

il 620 a. C. un re della Corea inviasse in dono ad un imperatore della China alcuni bastoncini di tale inchiostro, e che i cinesi si sforzassero di imitare tale prodotto, al che giunsero solo 15 secoli dopo, cioè nel secolo nono dopo Cristo. Da allora tale inchiostro prese il nome di inchiostro di China.

Questo inchiostro sembra fosse fabbricato con una specie di lacca, mescolata dapprima con una pietra nera polverizzata. In seguito, nel III secolo a. C. si cominciò a prepararlo dal nero fumo ottenuto per combustione di legni molto tanniferi. Sembra però che il migliore nero fumo che si usava, fosse quello ottenuto dal grasso dei semi della *Dryanda cordata* e della canapa. Tale nero era mescolato con canfora o con gelatina e muschio. Secondo altri la ricetta era diversa.

Anche nell'Egitto l'uso dell'inchiostro per la scrittura sul papiro, è antichissimo. Esso risalirebbe a circa 2500 anni a. C. Secondo Landerer si fabbricava anche un inchiostro grasso con nero fumo ed olio.

L'inchiostro dei Greci e dei Romani sembra fosse preparato con ricette diverse, sempre però a base di nero fumo. Vitruvio (30 a. C. - 14 d. C.) nel suo *De Architectura* e Plinio (23-79 d. C.) nel suo *De Rerum natura*, ci parlano di inchiostri neri formati con nero fumo ottenuto per combustione di legni resinosi o con nero fumo impastato con acqua e gomma. Similmente Dioscoride (40 a. C.) nel *De medica materia*, riferisce di un inchiostro che si preparava con tre parti di nero fumo ed una di gomma.

Aristotile ci parla di un inchiostro che si preparava col nero di seppia; Plinio, Cicerone e Persio (34-62 d. C.) rammentano anch'essi tale prodotto. Cicerone anche ricorda un *atramentum pro sanguine et sepiis*.

Nè ignoto era l'inchiostro agli Ebrei: ne fanno fede

Geremia che ce lo accenna sotto il nome di *deio*, del quale prodotto si trova nota nel *Pentateuco*, e sembra anche che al tempo di Mosè l'inchiostro fosse comunemente adoperato per la scrittura.

Nelle rovine di Ercolano Humphry Davy e Winckelmann hanno trovato dei papiri con lo scritto rimasto completamente inalterato: tali papiri devono farsi risalire a circa 2000 anni fa.

Già però fin dal secondo secolo avanti Cristo deve ritenersi fosse nota la proprietà dell'acido tannico di colorarsi con un sale di ferro: Plinio ci dice che per trattamento di un decotto di noci di galla o di melograni con una soluzione di un sale di ferro, si ottiene un liquido colorato intensamente in nero. Non solo, ma nel secondo secolo a. C. si usava qualche volta scrivere con un decotto di noci di galla e passare poi sullo scritto una soluzione di un sale di rame, contenente ferro: si otteneva così la formazione di un colore nero, piuttosto intenso.

Erano poi noti agli antichi anche gli inchiostri colorati variamente. Plutarco ci ricorda un inchiostro rosso detto *camma-piron*, con cui si segnavano le lettere A e B sulle porte dei tribunali: il *sacrum encaustum*, inchiostro rosso usato solamente dai regnanti e proibito ai sudditi sotto pena di morte, era formato con conchiglie polverizzate e stemperate nell'acqua, altri lo erano con murici cotti o con sangue di porpora o con cinabro stemperato in acqua nella quale si infondeva del legno di cedro: per altri si prendeva a base il ceruleo di Alessandria fatto con rame, sabbia e nitro; erano usati anche, sembra, alcuni colori vegetali.

Usitatissimi anche risultano gli inchiostri formati di polveri metalliche, d'oro e d'argento. Questi ultimi però non sembra fossero in uso sotto la Repubblica Romana. Essi furono invece largamente adoperati per

l'ornamentazione degli evangeli; quelli d'oro erano forse preparati stemperando accuratamente della polvere d'oro con vino e gomma o albumina.

Sembra poi anche accertato che gli antichi conoscessero gli inchiostri simpatici; Ovidio nel suo *De arte amatoria* consiglia di scrivere con latte e di fare apparire poi lo scritto stropicciandovi sopra della polvere di carbone; Plinio usava invece il lattice di alcune piante (Tithymallus).

La prima notizia sopra un inchiostro fabbricato con ferro e tannino, ci viene data dal monaco Teofilo che visse fra l'XI ed il XII secolo d. C. Nella *Schedula diversarum artium* al capitolo *de encausto* egli insegna che si può ottenere un liquido adatto alla scrittura mescolando l'estratto della corteccia di alcune piante, portato a secco e polverizzato, con vetriolo verde. Egli indica poi il modo di ottenere degli inchiostri d'oro, d'argento, di rame e di ottone, mescolando le polveri di tali metalli o leghe con colla, o con decotto di noci di galla e sali, o con gomma arabica, aceto, vino ed acqua. Inchiostri colorati egli prepara con minio, biacca, carmino o nero di Spagna mescolati a gomma, vino, albumina d'uovo o succhi di piante diverse.

Anche Alberto Magno (1193-1280) nel *De rebus metallicis* dà la ricetta di un inchiostro preparato con vetriolo. In un codice del 1412 si ha la preparazione di un inchiostro, mescolando delle noci di galla polverizzate con acqua o birra ed aggiungendovi una determinata quantità di vetriolo (*bonus encaustus*). Il *Liber illuministarum* del 1500 ci indica così il modo di preparare l'inchiostro:

« Integra sit galle, media sit uncia gummi
« Vitrioli quarta. Apponas octo falerni ».

Contemporaneamente vengono suggerite le ricette per la preparazione di inchiostri colorati, rossi, bleu e verdi e di inchiostri d'oro e d'argento.

Importanti indicazioni sulla composizione, le proprietà ed i metodi di preparazione degli inchiostri ci sono poi date da Gerolamo Cardano, professore di medicina e di matematiche a Milano, nel *De subtilitate* e nel *De rerum varietate*. Secondo tale insigne italiano un buon inchiostro deve essere fluido, consistente, nero e brillante. Le noci di galla che servono allo scopo non hanno soltanto la proprietà di formare il colore nero in presenza del vetriolo, ma anche quella di dare all'inchiostro la consistenza che gli è necessaria. Egli conosce poi anche l'inchiostro in polvere, utile per i viaggi, gli inchiostri verdi, rossi, bleu e d'oro.

Nel *De secretis libri septem* (Basilea, 1557) di Gerolamo Ruscelli o Alessio Pedemontano, troviamo pure delle ricette per la fabbricazione degli inchiostri neri, colorati e d'oro. Per i neri egli propone il solito miscuglio di infuso di noci di galla nel vino bianco, vetriolo e gomma: per quelli colorati il legno del Brasile, l'ossido di stagno, la porporina: per quelli d'oro e d'argento i rispettivi metalli preziosi polverizzati, oppure anche, perchè costino meno, pigmento aurico, solfo, stagno e mercurio.

Interessantissimo è il suggerimento che egli dà per ripristinare le scritture antiche e sbiadite, al quale scopo propone di fare un infuso di noci di galla in vino bianco: si distilla poi l'acqua ed il distillato si usa per inumidire i caratteri scomparsi che vengono così rinnovati in modo da poter essere letti.

Di sommo interesse è quanto espone Giovanni Battista Porta nel *Magiae naturalis libri viginti* del 1567, riguardo alle diverse qualità di inchiostri simpatici. Egli cita la reazione delle noci di galla per fare apparire sulla carta i segni ivi tracciati con soluzione di vetriolo; poi diversi sughi di piante che compaiono per riscaldamento: un inchiostro incolore che si man-

tiene bianco quando si abbruci la carta o che lascia comparire lo scritto quando vi si faccia aderire una qualche polvere nera.

Wecker, medico a Basilea, nel *De secretis* indica (1582) il modo di preparare un inchiostro indelebile con nero di lampada ed olio di lino: Pietro Canepario di Venezia nel *De atramentis cuiuscumque generis* (1619) prepara l'inchiostro nero con noci di galla e vetriolo ed inchiostri colorati con sughi di piante e gomma.

« Sic atramentum tu Scriptor confice crudum
 Vitrioli quarta, media sit uncia gummi.
 Integra sit galla, super addas octo falerni
 Noctibus ista tribus confecta, sereno
 Saepius ista misce, demumque colata repono ».

Egli ricorda anche il detto popolare:

« una due, tre e trenta
 a far la bona tenta »

cioè 1 parte di gomma, 2 di vetriolo, 3 di noci di galla e 30 di acqua.

Lo stesso Canepario suggerisce per gli inchiostri colorati l'uso di indigotina, legno del Brasile, colori violetti, lacche diverse, colori minerali. Egli per primo usa mescolare agli inchiostri dello zucchero per conferire loro più brillantezza e scorrevolezza. Anch'egli, come Pedemontano, suggerisce il metodo per ripristinare le scritture antiche valendosi del distillato degli infusi di noci di galla in vino bianco.

Nel *Some considerations touching the Usefulness of experimental Natural Philosophy*, Oxford, 1663, Roberto Boyle è il primo che cerca di dare una spiegazione chimica della reazione degli infusi di noci di galla o di altre piante sopra le soluzioni di vetriolo. Egli trovò che un tale inchiostro è scolorato dall'acido solforoso, ma che può essere ripristinato con potassa. Egli studiò anche il precipitato che si forma per azione delle so-

luzioni di noci di galla sul vetriolo di ferro; trovò una serie di reazioni che gli inchiostri presentano con gli acidi, i sali e le basi: s'accorse che oltre le noci di galla, anche moltissime altre piante danno la stessa reazione coi sali di ferro; ricordiamo poi anche le osservazioni da lui compiute sopra gli inchiostri simpatici e gli inchiostri in polvere.

Secondo Otto Tachenius (*Hippocrates Chemicus*, 1666) la reazione fra sali di ferro e noci di galla avviene perchè le noci di galla contengono un alcali che viene assorbito dall'acido del vetriolo e dà col vetriolo una sostanza colorante nera. Quando si tratti lo scritto con un acido esso scompare, per ricomparire in seguito ad un trattamento con un alcali.

Egli nota anche che la reazione con noci di galla non avviene con i sali di rame, d'oro, di stagno, di piombo e di mercurio: si ha invece con quelli di argento.

Nicola (1645-1715) e Luigi (1677-1743) Lemery, il primo nel suo *Cours de chimie*, il secondo nelle *Memoires de l'Academie des sciences*, fanno notare le reazioni che si hanno cogli estratti delle noci di galla sul vetriolo di ferro, coi quali prodotti è possibile fabbricare l'inchiostro e si occupano anche degli inchiostri simpatici: il secondo anzi cerca di spiegare il modo di formazione della colorazione nera, dicendo che « il meccanismo della formazione dell'inchiostro è basato sul fatto che la sostanza contenuta nelle noci di galla, in causa del suo potere assorbente, si unisce all'acido del vetriolo che teneva sciolto il ferro, in modo che tale metallo reso libero, riprende il suo colore nero naturale e resta sospeso nel liquido coll'aiuto di una sostanza speciale che è contenuta nelle stesse noci di galla. Se a tale liquido si aggiunge un acido, per es. acido solforico, esso scioglie di nuovo il ferro e la colorazione nera dell'inchiostro scompare. Se al

« miscuglio si aggiunge allora della potassa o una soluzione di un altro alcali fisso, si ha la precipitazione del ferro sotto forma di una sostanza di colore giallo, e non col suo colore naturale nero perchè l'alcali fisso ha decomposta la sostanza gommosa delle noci di galla che era quella che permetteva dapprima al metallo di restare in sospensione; contemporaneamente si ha anche la precipitazione della sostanza assorbente delle noci di galla, la quale mescolandosi al ferro ne modifica completamente il colore ».

Pietro Borellus (*Histoire et obsér. méd. phys.*, 1653) nomina le *acquae magneticae e longiquo agentes*, che sono probabilmente inchiostri simpatici.

Al principio del 1700 si ha menzione di un inchiostro simpatico preparato con sali di cobalto; tale inchiostro è preparato e descritto poi da Hellot (1737).

Numerosi sono nei secoli successivi i trattati sugli inchiostri: particolarmente interessanti sono le ricerche di William Lewis che compì uno studio veramente scientifico sugli inchiostri (nel *Commercium philosophico-technicum*, 1763) per stabilire quali fossero i metodi e le sostanze migliori atte a preparare degli inchiostri buoni e di ottima durata. Egli stabilisce che la quantità della noce di galla deve essere nè inferiore nè troppo superiore di tre volte a quella del vetriolo; molto vantaggioso è l'uso del vino bianco o di aceto invece di acqua, mentre è dannoso l'alcool perchè in esso è insolubile il vetriolo.

Molto buono è l'uso di legno del Brasile perchè intensifica il colore dell'inchiostro; i sali di ferro diversi dal solfato, non hanno su di questo vantaggio alcuno. La migliore ricetta, secondo tale studioso, è la seguente: vetriolo di ferro, 1; noci di galla, 3; legno del Brasile, 1; gomma, 1; vino bianco o aceto, 40. Egli propone anche per gli inchiostri l'uso del legno di campeggio.

In seguito nel 1780 troviamo un brevetto a firma Boulton e Watt per la fabbricazione di inchiostri per macchine da copiare.

Ribeaucourt (1792) riprende in esame le esperienze di Lewis ed ha modo di correggere parecchie inesattezze nelle quali questi era incorso, modificando anche le proporzioni che Lewis aveva date per la preparazione degli inchiostri. Egli spiega la reazione fra l'estratto di noci di galla ed il vetriolo di ferro nel modo seguente: « Quando si mescola una soluzione acquosa
« di vetriolo di ferro con l'estratto acquoso di noci di
« galla, l'acido solforico del vetriolo si combina colla
« base del sale dell'acido delle noci di galla formando
« un gesso (selenite) che precipita perchè è insolubile
« nell'acqua. D'altro lato una parte dell'ossido di ferro
« reso libero si combina colla sostanza colorante delle
« noci di galla e tale composto resta sospeso nel li-
« quido in seguito al suo grado estremo di finezza,
« ed è ciò che causa la colorazione nera e l'opacità.
« Finalmente l'acido delle noci di galla scioglie a sua
« volta una parte del rimanente ossido di ferro o resta
« incombinato nel liquido stesso ».

Secondo Ribeaucourt una buona ricetta per inchiostro è: acqua 12 libbre, noci di galla di Aleppo oncie 8, legno del Brasile oncie 4; si fa bollire fino a metà volume, si filtra su tela e si aggiunge: vetriolo di ferro oncie 4, gomma arabica oncie 3, vetriolo di rame oncie 1, zucchero candito oncie 1. Si mescola fino a soluzione, si lascia in riposo 24 ore, si cola e si conserva in vasi chiusi.

Ed è poi col generale svolgersi della chimica, che anche la chimica degli inchiostri può svilupparsi e prendere base. Già nel 1785 Scheele aveva osservato che abbandonando all'aria l'estratto acquoso delle noci di galla, se ne separa un composto cristallino, che è poi un derivato dell'acido gallico, e lo stesso

Scheele e Braconnot consigliavano, per la preparazione di tale composto, di lasciare per parecchi giorni ammuffire all'aria gli estratti delle noci di galla.

Dejeux (1793) e Séguin (1795) riconoscono che il tannino è un composto speciale, diverso dall'acido gallico, che si trova nelle noci di galla e di cui Persoz e Pélouse approfondiscono lo studio.

Fra i numerosi studi sull'argomento, è di particolare importanza ricordare che già molti si erano preoccupati dell'ammuffimento al quale andavano soggetti gli inchiostri. Per ovviare a tale inconveniente si stabilì di introdurre degli antisettici diversi: il Reid ed il Bostok invece lasciavano ammuffire completamente all'aria l'estratto di noci di galla prima di adoperarlo. Fu in tale occasione che il Reid notò che l'acido gallico formatosi in seguito a tale fenomeno era molto più adatto alla preparazione degli inchiostri, del tannino dal quale esso ha origine.

Molti furono anche in tal tempo (principio del XIX secolo) i surrogati proposti alle noci di galla: nessuno però presentò i vantaggi di durata e di bontà di quest'ultima.

Preoccupante anche oltremodo fu la questione della durata degli scritti: negli anni 1831 al 1837 numerose furono le commissioni istituite in Francia per stabilire quale dovesse essere la composizione di un inchiostro che doveva presentare quelle necessarie garanzie di durata indispensabili nella compilazione di documenti importanti. E per riuscire anche oltre a ciò, ad impedire eventuali cancellazioni e correzioni fatte a scopo di dolo, fu proposto (Gay-Lussac, Dulong, Thénard, Chévreul) l'uso dell'inchiostro di China con l'aggiunta di acido cloridrico diluito o di acetato di manganese: un tale inchiostro, dopo che fosse esposto ai vapori di ammoniaca, dava sicuro affidamento di non poter essere in alcun modo cancellato.

Berzélius per primo (1832) propose di sostituire ai sali di ferro l'acido vanadico, e Runge (1847), Leuchs e Wolffenstein propongono l'impiego dei cromati alcalini. Nel 1856 abbiamo il brevetto Leonhardi per la fabbricazione del così detto inchiostro di alizarina, il cui nome, secondo lo stesso autore, non stava a denotare la sua composizione, ma aveva solamente lo scopo di indicare la novità del prodotto. Infatti mentre gli altri inchiostri erano formati da un miscuglio di noci di galla, solfato di ferro ed acqua, in cui il sale di ferro formatosi era tenuto in sospensione nell'acqua per mezzo di un addensante (gomma), quello di Leonhardi conteneva il sale di ferro disciolto in gran parte per mezzo dell'acido presente, e la sostanza colorante era formata da una soluzione di indaco nell'acido solforico. L'inchiostro così preparato non aveva colore perfettamente nero, ma tale colorazione assumeva, quando, disteso sulla carta, era esposto alla azione ossidante dell'aria, e quando contemporaneamente l'acido libero veniva neutralizzato dalle basi contenute nella carta.

In seguito collo svilupparsi delle nozioni scientifiche sui colori derivati dal catrame, abbiamo la comparsa degli inchiostri preparati con tali sostanze coloranti. Coupier e Collin (1873) preparano un inchiostro al nero di indulina, ed un inchiostro rosso con l'eosina (1874); Kwaissier et Hufak (1879) un inchiostro ettografico con metil-violetto: allo stesso scopo anche fu proposta la nigrosina ed altre sostanze che in realtà non hanno veramente colorazione nera, ma colorazione bleu molto intensa.

Il numero di tali inchiostri andò poi mano mano crescendo, tanto che, sul principio, per la loro lucentezza, per la facilità della loro preparazione e per il conseguente basso prezzo al quale venivano offerti, essi soppiantarono quasi completamente quelli a base di noci di galla e ferro. Ma ci si accorse ben presto

che di fronte a tali qualità, essi presentavano anche degli svantaggi non indifferenti e che potevano anche essere qualche volta causa di danni sensibilissimi: si riconobbe cioè quanto poco fossero stabili gli scritti ottenuti con essi. E fu perciò che studiosi e commissioni all'uopo create stabilirono doversi usare per i documenti storici da conservarsi, solo l'inchiostro formato con noci di galla e ferro: così fu ufficialmente determinato in Germania (1879) dove furono anche stabiliti i requisiti ai quali tali inchiostri devono corrispondere (1888).

CAPITOLO II

Diverse qualità di inchiostri. Proprietà e requisiti.

Abbiamo già definiti in generale gli inchiostri, comprendendoli tutti in una unica e semplice definizione. Tali prodotti però, possono, a seconda dell'uso al quale sono destinati ed a seconda quindi delle loro proprietà e della loro diversa composizione, essere distinti in classi differenti, sotto differenti denominazioni.

Non riesce facile dare una classificazione esatta di tali prodotti, in primo luogo perchè se si dovessero classificare a seconda delle loro qualità, dovrebbero comprendersi in una medesima classe, perchè forniti di identiche qualità, prodotti che debbono invece essere in pratica distinti fra di loro per una qualunque più spiccata particolarità; in secondo luogo perchè se si prendesse a base di una classificazione la loro composizione, potendo questa alle volte differenziarsi nell'uno o nell'altro dei prodotti, solo per la presenza o meno di uno solo dei componenti, si verrebbe ad avere una così lunga serie di classi, da rendere confusa ed inutile la classificazione stessa.

Ad ogni modo gli inchiostri si possono distinguere nel modo seguente:

1^o *Inchiostri da scrivere*, quelli che si impiegano per scrivere sulla carta per mezzo di penne di metallo o di altra materia;

2^o *Inchiostri copiativi*, che possono rientrare nella classe precedente ma che da quelli si differenziano perchè collo scritto originale ottenuto con essi si possono preparare, con operazioni speciali, numerose copie successive;

3^o *Inchiostri in polvere*, o in massa, che per soluzione nell'acqua danno liquidi che rientrano in quelli della prima classe;

4^o *Inchiostri ettografici* che permettono di ottenere copie molto numerose dallo scritto tracciato con essi;

5^o *Inchiostri indelebili*, quelli che danno sicuro affidamento di non poter essere in alcun modo cancellati e che contengono sostanze che non sono facilmente decomposte ed alterate, con scomparsa della colorazione;

6^o *Inchiostri simpatici*, quelli che, invisibili quando vengano adoperati, si colorano e si rendono manifesti solo quando vengano sottoposti a trattamenti speciali;

7^o *Inchiostri grassi* nella cui composizione entrano delle sostanze grasse e che comprendono:

a) *gli inchiostri tipografici* o inchiostro da stampa;

b) *gli inchiostri litografici* destinati a tracciare degli scritti o dei disegni sulla pietra o a trasportare tali scritti o disegni sulla carta;

c) *matite litografiche*, l'inchiostro solido, sotto forma di matite che si adopera allo stesso scopo del precedente;

d) *inchiostro autografico* da usarsi colla carta autografica;

e) *inchiostri per timbri, per stampa con fototipia, per telegrafia ecc.*

8^o *Inchiostri per marcare la biancheria*, che si mantengono inalterati anche dopo lavaggio;

9^o *Inchiostri diversi* fra i quali si comprendono tutti quelli che avendo scopi speciali hanno anche

composizioni speciali (d'oro, d'argento, per metalli, per il vetro ecc.).

Un'altra classificazione proposta e che ha però il difetto di classificare gli inchiostri parte in base alla loro composizione e parte in base al loro uso, è la seguente :

1^o *Inchiostri a base di noce di galla e di ferro*: sono i più universalmente noti e sono conosciuti fino dal medio evo. È certo che tali inchiostri hanno ancora dal più al meno, la composizione di quelli che già erano usati dai monaci del medio evo: è da ritenersi che gli inchiostri migliori conosciuti sono essenzialmente preparati con acido tannico e gallico, cioè con gli estratti di noce di galla o, in causa dell'alto prezzo delle noci di galla, con estratti tannici di provenienze diverse, combinati con sali di ferro. Le qualità degli inchiostri così formati, dipendono in prima linea della quantità di sostanza tannica, contenuta negli estratti, capace di combinarsi col ferro ed in secondo luogo dalla capacità delle sostanze estranee contenute negli estratti tannici di dare coi sali di ferro dei precipitati colorati.

2^o *Inchiostri di alizarina*, che rappresentano, come accennammo, un forte miglioramento nella preparazione e fabbricazione degli inchiostri, poichè, pur essendo anch'essi come i primi, a base di acido tannico e gallico, se ne differenziano in quanto non contengono il composto colorato di tannato o gallato di ferro allo stato di sospensione finissima: tale composto vi è invece completamente tenuto in soluzione dall'aggiunta di un acido minerale. Ciò li rende naturalmente molto scorrevoli ed ottimi per l'uso. Però essi danno scritti che, appena eseguiti, sono colorati solo leggermente: la colorazione dello scritto si manifesta dopo tempo brevissimo sulla carta a causa della neutralizzazione che subisce l'acido libero combinandosi

o coll'ammoniaca dell'atmosfera o colla calce contenuta naturalmente nella carta, e per la ossidazione spontanea del sale di ferro. Ad ovviare però a questo inconveniente, si aggiunge ad essi una sostanza colorante la cui tinta non sia modificata dalla presenza dell'acido: si usa oggi il carmino d'indaco o altri colori organici solubili nell'acqua e non decomposti dagli acidi.

3^o *Inchiostri a base di campeggio*: sono molto scuri (rossastri o anche violetti) al principio, e si fanno più neri coll'essiccamento e per azione dell'ossigeno dell'aria: sono preparati con campeggio unito ad allume o a sali di cromo, di ferro o di rame. Se ne preparano anche di quelli misti con campeggio e con noci di galla.

4^o *Inchiostri di anilina o di colori derivanti dal catrame*: sono inchiostri molto usati ma che non si possono consigliare per la scritturazione di documenti che debbono conservarsi lungamente: sono soluzioni di colori derivanti dal catrame, che presentano il vantaggio di non avere affatto reazione acida e quindi di non attaccare menomamente le penne di acciaio, di non formare depositi o incrostazioni, e di dare uno scritto a colorazione brillante.

Tali quattro categorie di inchiostri si trovano in commercio allo stato liquido, allo stato di pani o di polvere: con essi si preparano, con opportune aggiunte delle necessarie sostanze, gli inchiostri copiativi, coi quali cioè di uno scritto si può ottenere una copia, chiaramente leggibile e che tale loro proprietà ascrivono al fatto di contenere una rilevante quantità di sostanza colorante, e delle sostanze igroscopiche che impediscono loro di seccare troppo rapidamente. I migliori inchiostri copiativi sono quelli a base di legno campeggio o di colori di anilina.

5^o *Inchiostri ettografici*, quelli che permettono di

ottenere da uno scritto un numero rilevante di copie, valendosi di operazioni speciali: sono tutti a base di colori di anilina in soluzione molto concentrata e contengono glicerina, o glucosio, o destrina, o zucchero.

6^o *Inchiostri a base di colori naturali;*

7^o *Inchiostri autografici, litografici e per acquarello;*

8^o *Inchiostri simpatici;*

9^o *Inchiostri incancellabili o di sicurezza;*

10^o *Inchiostri per marcare la biancheria e diversi.*

Numerosi sono i requisiti che deve presentare un inchiostro per essere considerato ottimo; essi variano naturalmente a seconda dell'uso al quale il prodotto è destinato; devono principalmente presentare una colorazione intensa, devono essere fluidi e scorrevoli, devono potersi conservare inalterati e resistere alle azioni atmosferiche ed all'ammuffimento. Nel loro pregevolissimo trattato «*Die Eisengallustinten*», Schluttig e Neumann, così indicano le proprietà di un buon inchiostro sia esso da scrivere che copiativo (¹):

a) l'inchiostro deve essere una soluzione limpida e completa e non una sospensione di sostanze insolubili;

b) deve essere molto scorrevole e tale sua scorrevolezza deve mantenersi inalterata per lungo tempo: deve colare facilmente dalla penna, non andare soggetto a raggrumarsi nè spandersi sulla carta;

c) dopo lungo riposo in bottiglia o nei calamai, deve dare soltanto leggerissimo deposito, non deve dare incrostazioni sulle pareti nè essere soggetto all'ammuffimento;

d) non deve lasciare sulla penna altro che una leggera patina ma non incrostazioni di alcun genere;

e) deve essere inodoro;

(¹) Ed. 1890, p. 7.

f) non deve essere acido nè trapassare la carta;
g) deve presentare colorazione intensa e tale colorazione non deve scomparire nè nel liquido stesso nè sulla carta;

h) deve dare tratti che non sieno vischiosi ed attaccaticci dopo asciugati.

Per i veri inchiostri da scrivere, esclusi quindi quelli copiativi si vuole che:

i) dopo essere asciugati da otto giorni non si possano in alcuno modo cancellare nè rendere illeggibili per mezzo di lavaggi con acqua o con alcool, anche con un trattamento prolungato con tali solventi.

In relazione poi alla resistenza o meno degli scritti all'azione dell'aria e della luce, gli stessi autori dividono gli inchiostri in due classi; della prima classe sono quelli che si mantengono inalterati sotto l'azione di tali agenti e sono gli inchiostri a base di noce di galla e ferro per documenti da conservarsi; alla seconda classe appartengono quelli che non presentano tali proprietà; per quelli della prima classe si pretende che:

l) contengano una determinata quantità minima di ferro;

m) contengano una determinata quantità di acido gallico e dieno uno scritto che durante i primi otto giorni dopo l'asciugamento deve assumere colorazione sempre più intensa e tale colorazione deve conservare completamente anche per prolungato trattamento con acqua o con alcool.

Per gli altri inchiostri, oltre le proprietà generali comuni a tutti, si capisce come, trattandosi di inchiostri speciali, preparati per determinati scopi, essi debbano innanzi tutto essere completamente adatti a tale scopo: così per gli ettografici si richiederà di dare il maggior numero possibile di copie, a scrittura nitida

e distinta: di qui è necessario che essi abbiano un forte potere colorante: gli indelebili o di sicurezza dovranno dare affidamento di non poter essere cancellati con mezzi fisici o chimici, senza lasciare traccia; ecco perchè nella loro fabbricazione è sempre necessario un nero a base di carbone. I simpatici dovranno soddisfare alla proprietà di dare scritti che non possano essere resi manifesti se non con determinati procedimenti, ben stabiliti, quelli grassi di non spandere la materia grassa che contengono, sulla carta: quelli per marcare la biancheria di non scomparire coi lavaggi prolungati ed energici ai quali devono essere assoggettati durante il bucato.

CAPITOLO III

Materie prime usate nella fabbricazione degli inchiostri.

È molto interessante, volendo addentrarci un po' nello studio di quelle preparazioni che vanno tutte sotto il nome di inchiostri, qualunque ne sia la specie, studiare innanzi tutto le materie prime dalle quali essi sono preparati. È facile a comprendersi che, dato il grande numero degli inchiostri attualmente in commercio, è pure svariato il numero delle sostanze colle quali essi sono preparati: noi però ci limiteremo allo studio di quei soli componenti che sono i veri caratteristici di un inchiostro, di qualsiasi natura, tralasciando quindi quelli, che pur entrando a far parte di tali prodotti, non ne costituiscono la parte essenziale.

Sostanze tanniche.

Vedemmo che buona parte degli inchiostri devono la loro colorazione nera alla presenza di uno speciale composto del ferro con sostanze tanniche. Molto sparse sono nel regno vegetale tali sostanze, sicchè numerose sono le piante dalle quali esse possono essere ricavate per essere poi utilizzate. Non è a credersi però che qualunque sia l'origine delle sostanze tanniche, esse sieno sempre e completamente adatte allo scopo, chè anzi, in correlazione alle diverse proprietà

che presentano, esse danno inchiostri che sono dotati di qualità differenti. Così si possono trovare tannini che danno col ferro colorazioni bleu o colorazioni verdastre: diciamo subito che per l'industria degli inchiostri vengono utilizzate solo le sostanze tanniche della prima categoria.

I prodotti tannici più usati nell'industria si ricavano da diverse sorgenti: se ne hanno derivati dalla corteccia, dai frutti, dalle foglie o da prodotti speciali delle piante stesse: eccone un elenco che può considerarsi completo:

A) Noci di galla o galle, prodotte dalla puntura di un insetto speciale sulle foglie di diverse specie di quercie; avremo quindi:

1^o Galle di quercia: *a*) asiatiche, cioè di Aleppo, di Levante, di Mossul, di Smirne, di Bassora (Sidonāpfel); *b*) europee, cioè turche, di Morea, d'Istria, di Francia, d'Ungheria, di Boemia, d'Italia.

2^o Galle di Pistacia: *a*) corniculate o carrubbe di Giudea; *b*) di Bokhara (Gul-i-pista).

3^o Galle delle Rhus: cinesi e giapponesi.

4^o Galle di tamerisco:

B) Frutti di mirobolani, di vallonea, di divi-divi, di algarobilla;

C) Foglie e steli di sommacco, gambier, uva orsina;

D) Legni di quercia, di castagno, di quebraco, di acacia catecù;

E) Corteccie di quercia, di acacie, di quercitrone, di pino di Aleppo, di abete, di prugne, di radici, di melograno e buccie di melograno e di castagne;

F) Latici: *a*) kino dell'Australia e del Bengala, dal legno; *b*) kino del Malabar, dalla corteccia.

Di tutte queste sorgenti di sostanze tanniche però, alcune, e precisamente quelle derivanti dal melograno, dal quebraco, dal catecù, dalle castagne, non vengono

comunemente usate perchè contengono precisamente quel tannino che dà colorazione verde coi sali di ferro.

Veniamo ora a dire qualche cosa particolarmente di ciascuna delle sostanze che sopra elencammo.

Noci di galla. — Sono quelle escrescenze patologiche che si osservano frequentemente sopra il caule o sopra le foglie di alcune piante e specialmente delle quercie. Sono prodotte dalla puntura di certi insetti appartenenti all'ordine degli imenotteri, del genere *Cynips*, la cui femmina depone un uovo coll'ovopositore nell'interno degli organi delle piante, lasciandovi contemporaneamente sgocciolare un liquido irritante che eccitando i tessuti vegetali, causa la produzione di quelle grosse escrescenze che diconsi appunto galle e nelle quali vive e si sviluppa la larva dell'insetto. Possono essere di forma tondeggiante od assumere anche forme svariatissime: il loro volume può andare da quello di una noce a quello di un pisello: esse sono formate da un tessuto più o meno spesso, di apparenza spugnosa, legnosa o cornea, ricco in tannino.

Si distinguono in commercio le noci di galla chiare e scure, che possono essere di colore bianco, giallo, verde, bleu o nero. Preferite sono quelle che non presentano il foro di uscita dell'insetto adulto, quelle cioè in cui è contenuta ancora la larva: esse sono allora più ricche in tannino. Le galle di buona qualità sono dure e fragili: la superficie di frattura è di aspetto lucido e finamente granulata.

Sono spesso provviste di screpolature disposte radialmente: al centro si trova una cavità limitata da uno strato duro che ne forma il nocciolo. Il colore dell'interno va dal bruno pallido al verdastro carico. Il tannino vi è localizzato nelle parti mediane e periferiche. Sembra poi che le noci di galla dei paesi meridionali sieno migliori di quelle dei paesi settentrionali.

Apprezzate principalmente sono le galle di Aleppo, di Turchia e del Levante, prodotte dalla puntura della *Cynips gallae tinctoriae* sopra la *Quercus infectoria*, particolarmente diffusa sulle coste della Siria e sulle rive del Giordano. Contengono molto tannino e si distinguono in bleu e gialle. Hanno in generale un diametro fra gli 8 ed i 15 mm., sono tondeggianti o provviste di protuberanze e terminate all'estremità con una specie di piccolo peduncolo, lisce e quasi lucenti. Internamente sono verde-gialle o bruno-chiare. Quelle di Smirne sono più colorate e contengono una più forte quantità di tannino. Il loro commercio avviene principalmente a Bombay e a Londra. Esse contengono: tannino 61.65, acido gallico 1.60, sostanze estrattive diverse 15.68, acqua 12.32, sostanza colorante, sali diversi e perdite 8.75 % (Watson Smith).

Le galle di Tripolitania, il cui mercato principale fu sempre Costantinopoli, sono spugnose, rosso-brune, ma di poco valore.

Le galle di Bassora, distinte in commercio col nome di Rove, sono prodotte dalla puntura della *Cynips insana* Westw., sopra una quercia dell'Asia Minore e della Persia. Hanno la forma di una piccola pera di 4-5 cm. di diametro: sono di color rosso-bruno e provviste alla periferia di una corona di tubercoli. Contengono 25-35 % di sostanze tanniche e vengono in commercio da Smirne, spesso in polvere grossolana.

Le galle europee più stimate sono quelle di Morea, brune-lucide: le galle d'Istria, rugose alle superficie, quelle francesi, tedesche, ungheresi, di Boemia e d'Italia prodotte sulle quercie, sul leccio ecc. sono sferiche, brune, rugose e contengono dal 10 al 20 % di tannino.

Le galle di Pistacia sono di solito di forma irregolare, con parecchie cavità al centro. Fra esse da no-

tarsi le corniculate, prodotte dal *Pemphigus cornicularius* sulle foglie della *Pistacia terebinthus* Linn., provviste di guscio sottile, odore grato, con numerosi rilievi alla superficie. Contengono sino al 60% di sostanze tanniche. Le galle di Bokhara che si trovano sulle foglie della *Pistacia vera* Linn., sono piriformi, giallognole, piccole (da 6 a 20 mm.).

Di forma ed aspetto del tutto differenti dalle precedenti sono le galle chinesi, formate da una specie di ape, l'*Apis chinensis*, sopra il *Rhus semialata* Mur., abbondante nell'India del nord, China e Giappone. Sono conosciute anche, per la loro forma speciale (piriformi, ovoidali, ramificate) sotto il nome di « orilles des Indes » e sotto tale denominazione furono importate in Europa. Hanno odore somigliante a quello della pelle conciata di fresco; si presentano sempre striate verso la base e ricoperte da una lanugine fitta, vellutata, grigia: sono cornee, traslucide e fragili: all'interno contengono una sostanza lanosa, bianca. Sono le galle più ricche in tannino che si conoscano; ne contengono fino al 76.97% (Buchner) e 77.4% (Iskisama).

Le galle si falsificano mescolando quelle di qualità inferiore a quelle migliori, oppure otturando con della cera il foro di uscita dell'insetto o anche colorandole con un bagno di sale di ferro, o infine fabbricandole addirittura artificialmente con argilla. Tali falsificazioni si scoprono trattando le galle con acqua calda che fa fondere la cera e scioglie il sale di ferro di cui sono imbevute.

Mirobolani. — Sono i frutti secchi di parecchie piante del genere *Terminalia*, delle specie *chebula*, Retz., *belerica*, Roxb. e *citrina*, Roxb., che si trovano principalmente a Madras, nel Bengala e a Bombay. Sono drupe e rassomigliano grossolanamente ad una prugna: hanno polpa carnosa che si indurisce in se-

guito al disseccamento, racchiudono un nocciolo duro, legnoso, entro il quale si trova una mandorla oleosa ed amarognola. Esteriormente presentano delle depressioni longitudinali: i migliori però sono quelli uniformi, giallo-pallidi che non si rompono sotto la pressione delle dita. Sono poco usati per gli inchiostri.

Vallonea. — Sono forse i più importanti fra i frutti tannanti. Sono costituiti dalle cupole della *Quercus valonea* Kolschy e della *Q. aegilops* L., dell'Asia Minore e delle isole dell'Arcipelago, di Smirne, della Morea e dell'Albania.

Sono semisferiche, del diametro di circa 50 mm., provviste di squame alla superficie esterna che è grigia: molto resistenti alla rottura. All'interno sono rivestite da una peluria vellutata.

Sono più usate per la concia delle pelli che per la fabbricazione degli inchiostri.

Divi-divi, libi-dibi, nacascot o ouatta pana sono i frutti della *Caesalpinia coriaria* Wild., della famiglia delle leguminose, originaria dell'America del sud e delle Indie occidentali. Se ne trova anche nel Sénégal. Sono baccelli, non deiscenti, fortemente compressi, lunghi da 6 a 8 cm., larghi da 15 a 20 mm. e contorti sopra sè stessi in forma di S. Contengono acido ellagi-tannico $C_{14}H_{10}O_{10}$ (Löve).

Algarobilla. — Sono i frutti di alcune specie di leguminose (*Inga*, *Martha*, *Spr.*, *Prosopis*, *Algarobo*), ma specialmente quelli della *Caesalpinia brevifolia* Benth., molto comune nell'Argentina, Chili e Brasile. Sono baccelli ovoidali, cilindrici o compressi, arrotondati alle estremità, lunghi circa 3 cm. e larghi uno. Le pareti del baccello, esili, di color rosso bruno, racchiudono una polvere bruna, d'aspetto resinoso, astringente ed amara; il tannino ivi contenuto è un tannino facilmente solubile nell'acqua, detto acido algarobo-tannico, simile a quello dei mirobolani: vi si trova in quan-

tità variabili fra il 35 ed il 50%. Sono molto usati per gli inchiostri.

Poco usati per la preparazione degli inchiostri sono invece il sommacco, il gambier, l'uva orsina, il legno di quercia, di castagno, di quebraco e di acacia-catecù. Più importante per noi è la

Corteccia di quercia. — È una delle sorgenti più importanti per l'estrazione di sostanze tannanti e si ottiene da numerose specie di quercie (pedunculata Ehrl., robur, cerris, pubescens Willd., tauza, ilex Linn., suber, kermes o coccifera ecc.). Si presenta sotto forma di strisce più o meno larghe, di colore grigio uniforme, lucenti e screpolate alla faccia esterna, bruno marrone alla faccia interna. Ha odore caratteristico, sapore forte, amarognolo, astringente; frattura netta e fibrosa.

Contiene principalmente acido quercitannico, polvere rossastra, poco solubile nell'alcool, nella proporzione del 16, 11, 10 e 9% a seconda che essa sia di 1^a, 2^a, 3^a e 4^a qualità. Si hanno in commercio le corteccie di quercia coccigena nelle due varietà di Garouille o Rusque dalle radici, e scorza di quercia africana, dal fusto.

Ricordiamo ancora quantunque abbiano per noi poca importanza, la corteccia della quercia da sughero, di mimosa, di quercitrone, di pino d'Aleppo e di abete: pure limitato è l'uso del kino che è il succo condensato che scola da certe piante.

Legno di campeggio.

Di grande importanza, perchè con esso si preparano ottimi inchiostri, è il legno di campeggio e l'estratto di campeggio. È uno dei legni coloranti più importanti che fosse noto prima della scoperta dei numerosi colori derivati dal catrame. È il legno dell'Haemato-

xylon campechianum Linn., della famiglia delle leguminose. Si trova in commercio il legno campeggio del Messico, delle Antille, di Haiti, della Giamaica, di Cuba, di S. Domingo, di Honduras, della Martinica e Guadalupa e della Spagna. Tali legni di diverse provenienze si differenziano fra di loro in particolare per il contenuto di sostanza colorante. Viene in commercio sotto forma di grossi ceppi, di color rosso-bruno o violaceo sulle superficie esposte all'aria: il colore è molto più chiaro all'interno: è duro e pesante, ma si lascia però pulire facilmente: ha odore gradevole, sapore zuccherino ed astringente; colora piuttosto fortemente la saliva in violetto. Per estrarne la sostanza colorante che vi è contenuta allo stato di glucoside, si polverizza grossolanamente il legno e lo si spossa con acqua. Separato il liquido colorato così ottenuto, si distende il legno sopra un pavimento di cemento o di asfalto, inumidendolo leggermente, in strati da 1 m. a 1 $\frac{1}{2}$ m. Si rimescola bene il materiale affinché venga tutto e completamente in contatto coll'aria. Con tale processo, detto impropriamente fermentazione, l'ematosilina, che è contenuta nel legno, parte allo stato libero e parte allo stato di glucoside, si trasforma per ossidazione in emateina. Questa operazione dura circa 3 o 4 settimane, dopo le quali la massa viene ripetutamente spossata con acqua fino ad esaurimento. Allo scopo si usa anche, invece di acqua sola, una soluzione molto leggera di colla animale, avendosi così il vantaggio di precipitare direttamente le sostanze tanniche contenute nel campeggio ed avere una soluzione pura della sostanza colorante. L'estrazione si può anche fare a caldo senza pressione o alla pressione di 1-2 atmosfere. Per evaporazione fino a 20,30 o 35 Bé. dei liquidi così ottenuti si ha l'*estratto di campeggio fluido*, che per una evaporazione più spinta dà l'*estratto secco di campeggio*. L'evaporazione deve essere fatta

a temperatura quanto più possibile bassa, per evitare la decomposizione. L'estratto fluido si presenta sotto forma di un liquido sciropposo, di color rossastro, quello secco sotto forma di pezzi bruno-neri, solubili nell'acqua con colore giallo-bruno.

Gli estratti di campeggio sono spesso sofisticati col'aggiunta di estratti di sommacco o scorza di castagno, con melasso, colori del catrame ecc.

Il valore e la bontà di un estratto di campeggio si determina facendo delle prove con un estratto tipo, nel modo seguente (H. Trimble). Si prepara l'estratto normale che contenga ogni centimetro cubico gr. 0.001 di estratto (determinato seccando a 100°, una determinata quantità di tale estratto tipo) e due soluzioni di solfato di rame e solfato ferroso al 0.2 %₀. Si diluisce con 10 cc. di acqua un centimetro dell'estratto preparato, vi si aggiunge un centimetro cubico della soluzione di solfato di rame, si porta all'ebollizione e dopo raffreddamento si diluisce fino a 100 cc. in un cilindro graduato, chiuso con tappo a smeriglio. Si eseguono poi le stesse operazioni sull'estratto da esaminarsi: si confrontano i due liquidi così avuti, e se hanno tinte differenti, si diluisce con acqua quello più intensamente colorato fino a che i due liquidi, visti dall'alto attraverso la bocca del cilindro, offrono la stessa intensità colorante. La quantità di acqua che si deve aggiungere all'estratto in prova, cioè l'altezza della colonna di liquido da esso raggiunta per ottenere la stessa intensità colorante dell'estratto tipo, dà modo di calcolare l'intensità colorante dell'estratto in esame.

Non è del tutto semplice e facile riconoscere l'aggiunta di estratti tannanti ad un estratto di campeggio. Secondo Houzeau si seccano a 100° dieci grammi di estratto, si spossa il residuo con etere e si determina il peso della sostanza asportata dall'etere. Il residuo

insolubile in etere si spossa quindi con alcool assoluto e della parte così disciolta si determina ugualmente il peso. Tali due pesi, calcolati naturalmente in relazione alla quantità di estratto secco adoperata, si confrontano con quelli che si ottengono da un estratto sicuramente genuino, e si ha così modo di stabilire l'aggiunta o meno di sofisticanti. L'estratto di castagno è quasi insolubile in etere, mentre lo è quasi totalmente in alcool; gli estratti di campeggio danno circa l'87 % di estratto etereo e circa il 14 % di estratto alcoolico.

Un altro metodo per l'analisi di tali sostanze è il seguente usato nella scuola di Mülhausen: a) 1 o 2 gr. di estratto vengono pesati al milligrammo in un recipiente di vetro provvisto di tappo a smeriglio, quindi seccati in stufa a 96°-100° fino a peso costante. La differenza di peso dà la quantità d'acqua; b) 10 gr. di estratto molle o 5 gr. di estratto secco pesati al milligrammo sono sciolti in un litro d'acqua. 50 cc. del filtrato vengono portati a secco e pesati. La differenza fra questo peso ed il residuo che si era ottenuto nella determinazione dell'acqua dà la quantità di sostanze insolubili. Sopra lo stesso liquido si determinano le sostanze non coloranti nel modo seguente: 70-80 cc. di questo liquido vengono addizionate in un bicchiere di vetro a piccole porzioni con 4 a 6 gr. di argilla lavata, agitando accuratamente ad ogni aggiunta. L'argilla si combina colla sostanza colorante ed il liquido dopo 2 o 3 ore è completamente incolore. Si filtra, si evaporano 50 cc. del filtrato, si secca il residuo a 96°-100° fino a peso costante. Esso dà direttamente la quantità di sostanza non colorante solubile. La differenza fra la totalità delle sostanze solubili e questa, dà la quantità di materia colorante solubile.

Interessante è poi conoscere le reazioni che si hanno per azione dei diversi sali metallici sopra l'estratto di

campeggio: ci limiteremo qui ad indicare le principali.

Con solfato ferroso: liquido bleu-violetto, precipitato verde-bruno.

Con acetato ferroso: liquido bleu-nero, precipitato verde-bruno.

Con cloruro ferrico: liquido bleu-chiaro, precipitato bruno-nero.

Con acido cromico e suoi sali semplici o doppi: liquido fortemente bruno-rosso; precipitato bruno-rosso.

Con sali di rame: liquido bleu-nero, precipitato prima bleu-nero, poi più carico.

Con sali d'alluminio: liquido bleu-nero, precipitato violetto sporco.

Legno del Brasile.

È fornito da alcune leguminose dell'America meridionale, delle Antille e delle Indie: se ne hanno qualità diverse a seconda della provenienza: *legno del Brasile* della *Caesalpinia brasiliensis* Linn., dal Brasile; *legno di Pernambuco o Pernambuco* della *Caesalpinia crista* Linn., dal Brasile e dalla Giamaica; *legno di S. Marta* dal Messico, *di Nicaragua, brasiletto, di California*, ecc. Sono legni rossi che contengono un glucoside che per decomposizione origina la *brasilina* $C_{16}H_{14}O_5$, che si ossida facilmente in *brasilina* $C_{16}H_{12}O_5$. La sostanza colorante è facilmente solubile in acqua; se ne ha così l'estratto che può essere liquido o solido. È di color rosso bruno granata, facilmente solubile nell'acqua: cogli acidi dà colorazione aranciata, che passa al rosso cremisi cogli alcali: con allume si ha colorazione rossa e precipitato rosso per aggiunta di carbonato sodico. Con cloruro di stagno precipitato rosso; rosso bruno con cloruro ferrico, bleu sporco con acetato basico di piombo.

Legno giallo.

È il legno di un gelso delle Antille, Messico, America centrale, Venezuela, Colombia e Brasile, la *Chlorophora tinctoria* Gaud. Si conosce quello *di Cuba, di Tampico, del Brasile*, ecc. Il principio colorante di tale legno è la *morina* $C_{15}H_{10}O_7$ e l'*acido moritannico* o *maclurina* $C_{13}H_{10}O_6$, composti cristallini, poco solubili in acqua, più solubili nell'alcool e nell'etere. Se ne ha anche l'estratto acquoso, liquido o secco, di color giallo bruno. La soluzione acquosa gialla, diventa più chiara cogli acidi e poi precipita in giallo: con soda ed ammoniaca si ha precipitato bruno, con cloruro stannoso precipitato giallo, col cloruro ferrico precipitato verde oliva, con allume e poco carbonato sodico precipitato giallo; colorazione bruna e poi precipitato giallo con calce, fluorescenza verde azzurrognola con acetato di alluminio.

Solfato ferroso.

Si trova in natura a formare il minerale detto *Melanterite*. Industrialmente si ottiene facendo sciogliere il ferro vecchio o i rottami di ferro, la siderite o le scorie di ferro nell'acido solforico (di solito si usa quello che ha già servito in qualche altra operazione). Si ottiene anche facendo disgregare all'aria le piriti e lisciviandole, oppure dalle acque madri di preparazione del rame di cementazione, o anche come sottoprodotto nella fabbricazione dell'allume. Si fa cristallizzare dalla sua soluzione acquosa e si ottiene in tal modo in bei cristalli verdi. Contiene il 44 % di acqua (7 molecole), ha sapore astringente, è completamente solubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcool; esposto

all'aria si altera con facilità e forma solfato di ferro basico. Per la preparazione degli inchiostri, è da tenersi presente però che il solfato ferroso non dà colle sostanze tanniche colorazioni intensamente nere, che sono solamente date dai sali ferrici: è necessario quindi che esso o venga calcinato prima dell'uso in modo da perossidare almeno in parte il ferro, cioè da farlo passare allo stato di composto ferrico, oppure che l'inchiostro preparato venga abbandonato a sè in modo che il sale ferroso si ossidi spontaneamente per l'azione ossidante dell'ossigeno dell'aria.

Solfato ferrico.

Il solfato ferrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ si trova in natura nel minerale *Coquimbite*, cristallizzato con nove molecole di acqua. Si prepara dal solfato ferroso ossidandolo con acido nitrico in presenza di acido solforico. È una polvere cristallina, biancastra, deliquescente, solubile nell'acqua: in commercio lo si ha per lo più in soluzione concentrata. Quando lo si usi per la preparazione degli inchiostri, è da evitarsi che esso contenga un eccesso di acido nitrico che in poco volgere di tempo scolorirebbe completamente l'inchiostro.

Acetato di ferro.

È in commercio sotto forma di soluzione bruna, che si ottiene saturando fino a rifiuto l'acido pirolegnoso con ferro in limatura, o per decomposizione del piro-lignito di calcio con solfato ferroso in soluzione concentrata. Contiene acetato ferroso misto ad acetato ferrico ed a sostanze empireumatiche e catramose. La presenza di tali sostanze rende difficile la determinazione della quantità di ferro in esso contenuto, quando ci si basi soltanto sul valore del suo peso specifico.

Sali di cromo.

I due più importanti sali di cromo usati nell'industria degli inchiostri sono il cromato ed il bicromato di potassio. Il cromato di potassio, cromato giallo o neutro di potassio, K_2CrO_4 si prepara per fusione di ferro cromato, carbonato di soda, calce e nitrato di potassio: si forma cromato sodico, che si estrae per lisciviazione: la soluzione così avuta si concentra e si tratta con cloruro e carbonato di potassio. Si ha così il cromato di potassio, cristallino, di color giallo-limone, di sapore disgustoso, velenoso. È solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcool. Ha reazione alcalina al tornasole. Precipita in giallo con cloruro di bario ed acetato di piombo, in rosso con nitrato di argento. Il bicromato $K_2Cr_2O_7$, si ottiene trattando con un acido o sottoponendo alla corrente elettrica una soluzione di cromato neutro. È in cristalli di color rosso aranciato, solubili nell'acqua, insolubili nell'alcool; ha reazione acida. La soluzione diventa gialla per aggiunta di un alcali perchè si forma cromato; precipita in giallo con acetato di piombo ed in rosso con un sale di argento.

Invece di questi due sali vengono alle volte usati anche i corrispondenti sali di sodio.

Le loro soluzioni sono usate per la preparazione degli inchiostri al campeggio, col quale danno colorazioni violette o nere. Migliori sono però quelli ottenuti col cromato, perchè lo scritto ottenuto con tale inchiostro, resta inalterato anche dopo molto tempo, mentre il bicromato dà uno scritto che si altera facilmente.

Acqua.

Speciale riguardo è da aversi anche per la qualità dell'acqua che si usa nella fabbricazione degli inchiostri. Essa non deve contenere sostanze sospese, dalle

quali del resto la si separa facilmente o mediante la filtrazione o col riposo. Non deve contenere composti dell'idrogeno solforato, che precipiterebbero i sali di ferro e di rame, acido nitrico libero, sostanze organiche che facilitano l'ammuffimento e forti quantità di combinazioni di calce e magnesia. La si purifica dalle impurezze meccaniche con la filtrazione attraverso sabbia, ciottoli o asbesto. Un buon metodo per liberarla da una troppa forte quantità di carbonati e bicarbonati di calcio e di magnesio è quello di trattarla colla quantità calcolata di latte di calce, ottenendosi così lo scopo di precipitare i sali in eccesso. Si lasciano depositare i sali così resi insolubili e si usa soltanto lo strato d'acqua puro e limpido.

CAPITOLO IV

Chimica del tannino.

Si dà il nome generale di tannino o di acido tannico ad una classe di composti, molto sparsi nel regno vegetale, differenti spesso fra di loro per la costituzione e le proprietà, ma che presentano tutti i seguenti caratteri generali:

a) hanno sapore astringente e reazione debolmente acida;

b) sono solubili nell'acqua e danno composti insolubili col tessuto dermico della pelle;

c) precipitano l'albumina, gli alcaloidi ed alcuni sali minerali;

d) danno precipitati colorati dal verde chiaro al nero carico coi sali di ferro;

e) cogli alcali danno sali che imbruniscono all'aria;

f) per azione dell'ossigeno dell'aria, dell'acqua o di ossidasi vegetali, danno prodotti di ossidazione, colorati in bruno, detti flobafeni.

La loro natura chimica è in generale ancora poco nota; si è potuto determinare la costituzione solo per alcuni di essi, che sono acidi fenolici o derivati anidridici. Sembra certo però che le sostanze tanniche di costituzione più complicata sieno alcune volte glucosidi di acidi fenolici, o eteri, o prodotti di condensazione o di ossidazione degli stessi.

Secondo Nierenstein i tannini devono considerarsi derivati da una sostanza base ipotetica, il tannone $C_6C_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, nel quale il carbonile è il vero gruppo tannigeno, e la proprietà di precipitare la colla, caratteristica di tali sostanze, deve attribuirsi al gruppo carbonilico.

Essi si distinguono fra di loro generalmente dal nome del vegetale dal quale sono estratti; così si ha l'acido gallo-tannico dalle noci di galla, l'acido quercitannico, l'acido cachou-tannico, l'acido rusitannico, l'acido ellagitannico, ecc. Per azione degli acidi minerali diluiti o per azione di fermenti speciali essi danno acido gallico o triossibenzenico, $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$, acido ellagico, flobafeni (anidridi degli acidi tannici) e glucosio; per fusione con potassa danno acido protocatechico, pirocatechina o ortodiossibenzolo $C_6H_4(OH)_2$ e floroglucina o triossibenzolo (1, 3, 5); per distillazione secca si ha acido pirogallico (triossibenzolo 1, 2, 3) e pirocatechina.

Origine e funzione del tannino nel regno vegetale.

— Il tannino si trova tanto nei vegetali superiori che negli inferiori (spirogyra): nelle cellule viventi può trovarsi sotto forma di granulazioni, o sparso uniformemente. Ordinariamente esso si trova sciolto nel succo cellulare, assieme agli zuccheri. In alcuni casi esso sembra essere un prodotto di disassimilazione dei vegetali, mentre in altri si presenta come una sostanza di assimilazione; esso può essere di origine fisiologica, quello che si trova naturalmente nei vegetali, o di origine patologica, quello che si trova nelle noci di galla, formate, come vedemmo, dalla puntura di un insetto del genere dei Cinipidi.

Classificazione. — Una classificazione di tali prodotti può essere basata sulla differente colorazione dei precipitati che essi danno con i sali di ferro (Stenhouse). Ma poichè tale classificazione non ci dà alcuna idea

della loro vera composizione chimica, meglio è classificarli a seconda dei prodotti che si hanno dalla loro decomposizione. Così si fanno due classi: i tannini non glucosidici e quelli glucosidici che a loro volta si dividono nelle classi seguenti:

A) Tannini non glucosidici:

1^o derivati dal pirogallolo; danno colorazione bleu coi sali di ferro: α) acido gallo-tannico, che contiene il nucleo dell'acido gallico e non fornisce flobafeni; β) acido querci-tannico, contiene il nucleo dell'acido gallico e dà flobafeni; γ) tannini speciali dei mirobolani, divi-divi, algarobilla, vallonea; contengono il nucleo dell'acido ellagi-tannico;

2^o derivati dell'acido protocatechico e della floroglucina; danno colorazione verdastra coi sali di ferro; α) tannino del catecù, del kino e del quebraco; contengono il nucleo dell'acido protocatechico e danno flobafeni; β) tannini derivati dalla floroglucina; contengono il nucleo dell'acido protocatechico e della floroglucina; non danno flobafeni.

B) Tannini glucosidici:

1^o derivati del pirogallolo; colorano i sali di ferro in bleu; tannino del melograno;

2^o derivati dell'acido protocatechico e della floroglucina; danno colorazione verde coi sali di ferro; tannini delle felci, del castagno, del caffè, delle chine.

Ancora i tannini possono essere distinti semplicemente in due grandi classi: tannini gallici quelli che danno origine ad acido gallico, e sono quelli delle noci di galla, del sommaco e del legno di castagno, e tannini catechici, quelli che formano acido protocatechico e pirocatechina, quelli di quercia, di cachou, ecc. A questa classe possono far capo anche i tannini di divi-divi, mirobolani e melagrano che originano acido ellagico. Secondo Trimble queste due classi di tannini si differenziano anche per la loro

composizione chimica; così egli per i tannini gallici, ha trovato i valori seguenti:

Acido gallo-tannico	C % = 52.10	H % = 3.52
Tannino del sommacco	» 57.42	» 3.56
» della corteccia		
di castagno	» 52.42	» 4.67
» del legno di	» 52.11	» 3.97
Acido ellagitannico	» 49.70	» 2.96

Per i termini catechici si avrebbero invece i valori seguenti:

Tannino della corteccia		
di quercia	C % = 59.79	H % = 5.08
» del kino	» 59.65	» 4.87
» del catecù	» 61.93	» 4.80
» della tormentilla	» 60.75	» 4.65
» del rumex	» 58.10	» —

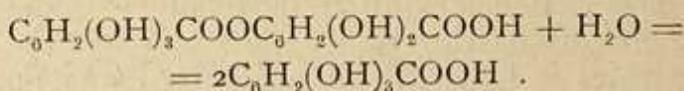
Procter ha proposto alcune reazioni distintive fra queste classi: così l'acetato di ferro precipita in bleu nero i gallici ed in grigio-carico i catechici, l'acqua di bromo che non precipita coi primi, precipita coi secondi, il solfato di rame dà coi primi un precipitato solubile con ammoniaca, mentre quello dei secondi è insolubile nello stesso reattivo, l'acido nitroso non ha alcuna azione sull'acido ellagico, ma modifica tutti gli altri; il cloruro di diazobenzene si combina coi tannini derivati dalla pirocatechina, ma non con i gallici.

Si possono però trovare in natura dei tannini che presentano le proprietà degli uni e degli altri, *tannini misti* e che sono probabilmente dovuti a mescolanze dei due tannini di natura differente.

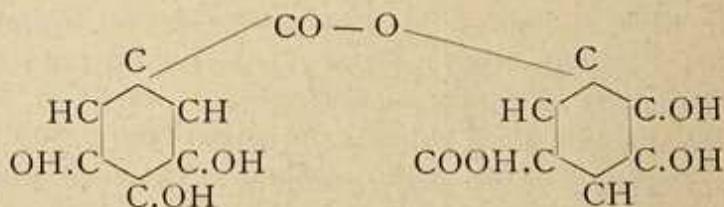
Acido gallo-tannico. — Forma il tannino delle noci di galla e dei Knoppfern; lo si riscontra anche assieme all'acido ellagi-tannico nei divi-divi, nei mirobolani, nel sommacco.

Si prepara puro col metodo di Pélouze, estraendo le galle polverizzate con un miscuglio di 30 vol. di etere, 4 di acqua ed 1 di alcool a 90°, in apparecchi interamente chiusi per evitare perdite del solvente. Si hanno poi in commercio i tannini all'alcool ed all'acqua, che sono ottenuti dalla noce di galla estraendola con alcool o con acqua: sono molto meno puri di quello all'etere.

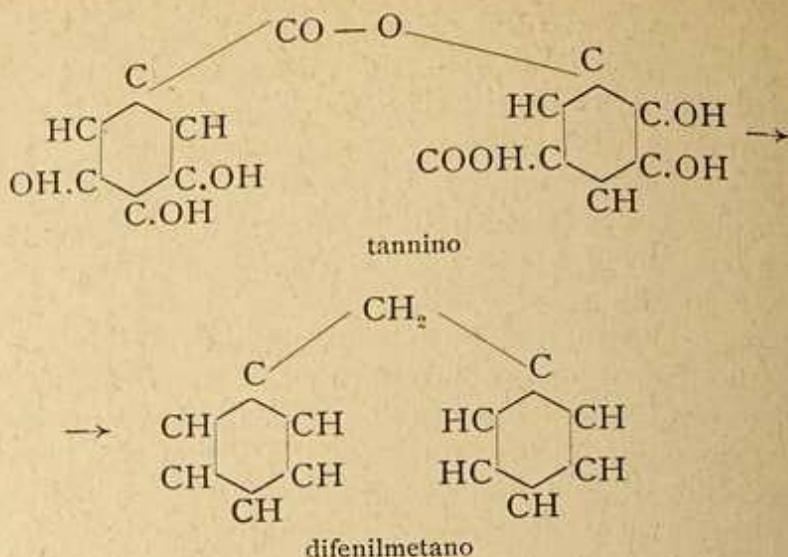
Non è ancora ben noto come debba considerarsi il tannino. Secondo la sua composizione esso ora può essere considerato come un'anidride dell'acido gallico, derivato cioè da due molecole d'acido gallico per eliminazione di una molecola di acqua (vedi più avanti la formola di costituzione dell'acido gallico): esso darebbe quindi acido gallico per addizione di una molecola d'acqua e rottura del legame fra le due molecole, secondo l'equazione:



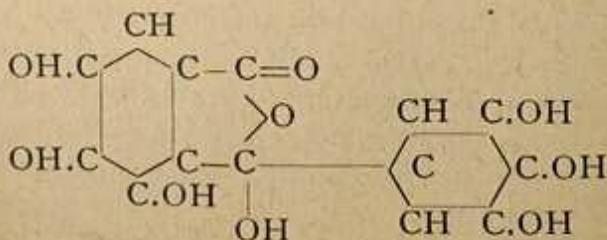
Secondo Schiff al tannino potrebbe attribuirsi la formola:



perchè per condensazione dell'acido gallico con ossicloruro di fosforo si ottiene un corpo che dà le reazioni del tannino ed al quale si deve attribuire la formola suddetta. Nierenstein, il quale aveva dapprima stabilito che il tannino per riduzione con polvere di zinco produce difenilmetano, interpretava la reazione nel modo seguente:

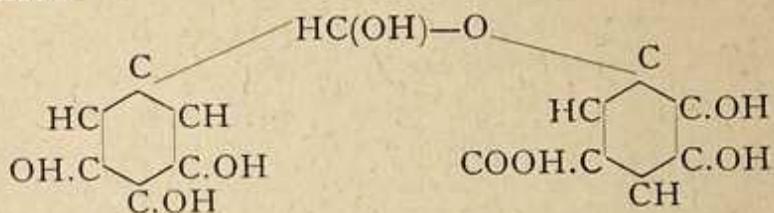


Nuovi studi più approfonditi sembrano però aver dimostrato che la costituzione del tannino non può essere così semplice. Infatti parecchi sperimentatori hanno dimostrato che esso è dotato di potere rotatorio; di qui la necessità di attribuirgli una formula di costituzione contenente almeno un atomo di carbonio asimmetrico. Inoltre il Walden ha riconosciuto che il tannino puro presenta proprietà fisiche e chimiche diverse dall'acido digallico preparato sinteticamente; Pottevin (1901) e Utz (1905) hanno potuto dimostrare che il tannino, sottoposto all'azione della tannasi o degli acidi diluiti, dà origine per scomposizione a glucosio ed acido gallico. Per tutte queste ragioni il Decker (1906) gli attribuì la formula seguente, derivata da quella dell'anidride ftalica:



Ma a tale aggruppamento atomico devono corrispondere proprietà coloranti, che mancano invece nel tannino (Nierenstein, 1906), mentre alcune sue proprietà, come quelle di poter essere usato come mordente, di dare un metiltannino otticamente attivo che si scompone cogli alcali in acido di — e trimetilgallico, di poter essere determinato quantitativamente con permanganato (Heinemann 1899) e con solfato di rame (Hinrichsen e Kedesky, 1907) e quella di dare per acetilazione un composto pentacetilato, fanno maggiormente propendere per una formola di costituzione analoga a quella anidridica di Schiff.

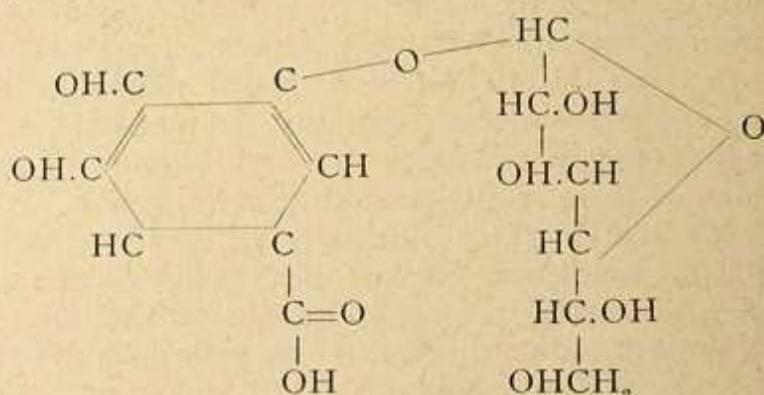
Il Nierenstein (1908) constatò che per acetilazione dell'acido tannico si possono ottenere due diversi composti pentacetilati, che egli ritenne derivati, uno dal vero tannino ed al quale attribui la formola di Schiff, l'altro da un leucotannino per il quale propose la formola :



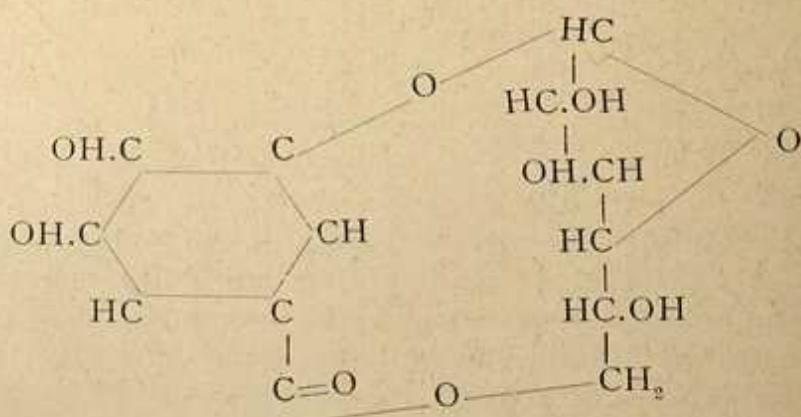
tale formola presenta un atomo di carbonio asimmetrico CH(OH). Ammettendo quindi nel tannino del commercio la presenza di due diverse sostanze o di una sola formata per riunione delle altre due, con eliminazione di acqua, si avrebbe modo di spiegare l'attività ottica e le altre sue speciali proprietà.

Recentemente Feist si è occupato ancora della questione e, dalle noci di galla, ha estratto con cloroformio, benzolo ed etere anidro una sostanza speciale che presentava il peso molecolare di 315, il punto di fusione di 233° e una rotazione specifica, in soluzione acetonica $[\alpha]_D = +10^{\circ}.6$. Essa presenta tutte le rea-

zioni del tannino ed il suo peso molecolare corrisponde ottimamente a quello del tannino secondo la formola di Schiff (322). Per idrolisi ne ottenne il 50% di acido gallico e del glucosio. Feinst attribuisce a tale sostanza la composizione di un acido glicoltannico, che ha probabilmente una delle formule seguenti:



Forma di acido: peso mol. = 322 corrispondente a $C_{13}H_{10}O_{10}$



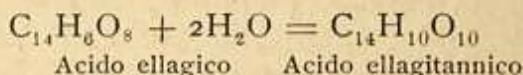
Forma lattonica: peso mol. = 314 corrispondente a $C_{13}H_{14}O_9$

Diciamo subito che i dati analitici corrispondono meglio alla formula lattonica, la quale ci dà modo di spiegare l'attività ottica del tannino e le sue reazioni chimiche.

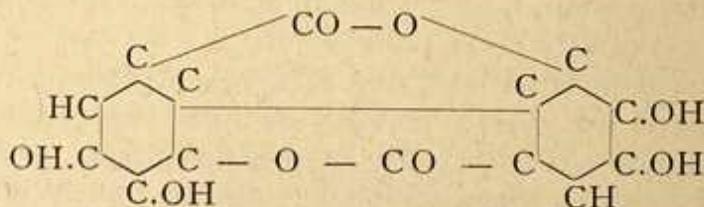
L'acido gallotannico si presenta sotto forma di una sostanza amorfa, leggermente giallastra; è completamente solubile nell'acqua, alcool, glicerina, etere acetico, acetone, nel miscuglio alcool-etere. È insolubile nell'etere di petrolio, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, nell'etere puro. È precipitato dalle sue soluzioni dal cloruro di sodio, dall'allume, dal borace, dagli acidi minerali. Coi sali di calcio, bario, magnesio, zinco, antimonio e stagno dà precipitato bianco; con quelli di piombo, mercurio, cobalto e bismuto, precipitato giallo; rosso con quelli di uranio, verde con quelli di platino, bleu con quelli di ferro. Riduce i sali di oro ed il liquido di Fehling; forma composti speciali, non cristallizzabili ed insolubili coll'acetato di piombo, il tartaro ermetico ed i sali degli alcaloidi. Nell'organismo si trasforma in acido gallico ed in tale stato viene eliminato dalle urine.

Se si espone all'aria una soluzione di tannino, essa non tarda ad essere coperta di una vegetazione di *Penicillium glaucum* e di *Aspergillus niger*: si inizia in tal modo a spese dell'acido tannico una fermentazione in seguito alla quale il tannino viene decomposto con formazione di acido gallico. Questo fenomeno di *fermentazione gallica*, per il quale è necessaria la presenza dell'ossigeno dell'aria, è il risultato di una idratazione che si produce sotto l'azione di una speciale ossidasi che Fernbach ha potuto isolare ed alla quale ha dato il nome di *tannasi*. Tale diastasi fu potuta isolare coltivando nel liquido di Raulin, nel quale lo zucchero era stato sostituito da tannino, l'*Aspergillus niger*. Pottevin ha dimostrato che il suo optimum è a 67° e che essa oltre che scindere l'acido tannico, ha anche la proprietà di sdoppiare gli eteri dagli acidi organici e certi glucosidi fenolici, particolarmente l'arbutina. Essa assomiglia quindi alle lipasi ed alle emulsine.

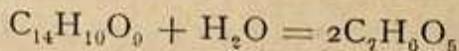
Acido ellagi-tannico. — Si trova nei divi-divi, nei mirobolani, nell'algarobilla e nell'estratto di legno di castagno, assieme ad acido gallico e tannico. Si estrae trattando a caldo il materiale con alcool, eliminando l'alcool, riprendendo con acqua, precipitando con cloruro di sodio, e riestraendo con etere acetico. È una polvere giallastra facilmente solubile in acqua ed in alcool caldo. Per riscaldamento a 110° con acqua fornisce quasi esclusivamente acido ellagico:



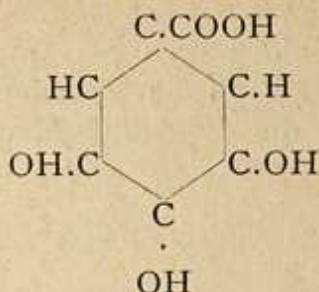
Secondo Graebes la formula di costituzione dell'acido ellagico è:



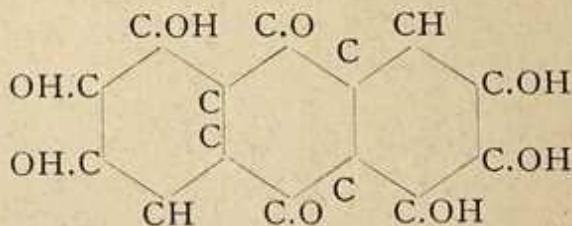
Acido gallico. — Si trova nel sommacco, nei divi-divi, nell'algarobilla, nei mirobolani, nelle foglie dell'uva ursina, nel quebraco, ecc. Si forma dal tannino per riscaldamento con gli acidi diluiti o per fermentazione sotto l'azione degli ifomiceti o della tannasi. La sua formazione dal tannino si spiega come una idrolisi:



Chimicamente deve considerarsi come un acido tri-ossibenzoico, cioè come acido benzoico nel quale tre atomi di idrogeno del nucleo sono stati sostituiti da tre gruppi ossidrilici:



Si presenta sotto forma di aghetti splendenti; dall'acqua cristallizza con una molecola di acqua che perde a 120° . Fonde decomponendosi a $239-240^{\circ}$. È solubile in acqua, alcool, etere e negli ordinari solventi. Sottoposto a distillazione secca o bollito con anilina si trasforma in pirogallolo con eliminazione di anidride carbonica. All'aria si ossida facilmente, ed in soluzione alcalina assorbe ossigeno con formazione di galloflavina $C_{13}H_6O_9$ o $C_{15}H_8O_{10}$. Riduce i sali di ferro: con solfato ferroso non dà colorazione, con solfato ferrico dà colorazione bleu e precipitato. È ossidato dall'acido nitrico in acido ossalico; per riscaldamento con acido solforico a 100° si trasforma in acido rufogallico $C_{14}H_8O_8$.



Per riscaldamento con ossicloruro di fosforo dà acido digallico: per ossidazione con persolfato potassico in soluzione acetica e solforica forma acido ellagico.

L'acido gallico si differenzia dal tannino perchè non precipita le soluzioni di colla e di albumina.

Acido pirogallico o pirogallolo. — Si forma, come dicemmo, dall'acido gallico per prolungato riscaldamento a $210-215^{\circ}$. Riduce rapidamente i sali di oro e di argento e dà una soluzione bleu-nera con i sali ferrosi.

CAPITOLO V

Chimica degli inchiostri a base di ferro e di tannino.

Abbiamo visto che negli inchiostri a base di tannino e di sali di ferro, la formazione della sostanza colorante è dovuta alla combinazione del tannino col ferro stesso. Mentre in alcuni casi si può credere che tale processo sia di natura semplice e facilmente interpretabile, in altri casi esso è da ritenersi di natura molto più complicata, tanto che alcune volte la formazione del colore ha per base un processo chimico così complicato che di esso non ci è nota che una minima parte. Ciò dipende principalmente dal fatto che le sostanze tanniche usate in tale industria, sono sempre accompagnate da sostanze di natura diversa, che reagiscono anch'esse per conto loro coi sali di ferro ed influiscono naturalmente sulla natura e sull'andamento del processo.

Già indicammo nel Capitolo I i tentativi fatti e le idee avanzate da alcuni studiosi fin dal medio evo, per interpretare la reazione fra le sostanze tanniche ed i sali di ferro: dicemmo del Boyle, del Tachenius, del Lemery, del Ribaucourt ecc.; qui, prima di venire a trattare delle moderne idee sul fenomeno, dobbiamo dire alcune parole sugli studi eseguiti nel secolo scorso.

Proust aveva osservato che una soluzione acquosa di acido tannico mescolata con sali ferrosi, non dà ori-

gine ad alcuna colorazione, e che è soltanto quando essa sia lasciata esposta all'aria, che annerisce, dapprima solamente alla superficie, poi in tutta la massa, dando origine nello stesso tempo ad un precipitato bleu-nero che egli riconobbe essere tannato di ferro. Egli crede quindi che il tannino riduca il solfato di ferro, mentre esso si trasforma in « tannino ossigenato ». Lo stesso tannino ossigenato egli otteneva trattando il tannino con acido cloridrico.

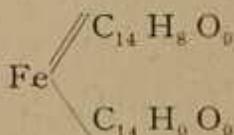
Berthollet ammette che l'annerimento che si ottiene dapprima soltanto alla superficie, e che poi si estende a tutta la massa, si possa avere anche per diluizione del prodotto con acqua distillata: egli però non dice che di ciò è causa l'ossigeno sciolto nell'acqua. E poichè l'annerimento forte si può avere anche aggiungendo l'inchiostro con una piccola quantità di un alcali, egli conclude che la colorazione si forma perchè tanto colla diluizione che coll'aggiunta dell'alcali si ha la eliminazione, la scomparsa, di parte dell'acido solforico del solfato di ferro.

Non del tutto prive di vedute erronee, ma in ogni modo molto più vicine al vero, sono le conclusioni di Joh. Reid sul chimismo degli inchiostri. Egli nota che mentre l'acido gallico dà coi sali di ferro un composto intensamente colorato e solubile nell'acqua, quello formato dal tannino vi è invece insolubile, ma che se si ha cura di lasciare che la soluzione di tannino ammuffisca, prima di usarla, si ottiene un liquido che coi sali di ferro dà colorazione intensa con poco o punto precipitato. Egli ne conclude che la sostanza colorante degli inchiostri è formata di tre componenti diversi; l'acido gallico, l'acido solforico e l'ossido di ferro.

Nel 1833 Pelouze per il primo scopre che l'acido gallico è un prodotto di scomposizione del tannino delle noci di galla, e che esso per riscaldamento perde anidride carbonica dando luogo a formazione di acido

pirogallico. Egli per il primo analizza il tannato di ferro, ed il metodo da lui seguito egli così ci indica: «grammi 1.073 di tannato di ferro, preparato facendo «cadere una soluzione di solfato ferroso in una di tannino, vengono lavati e seccati a 120°, quindi trattati «a più riprese con acido nitrico. Il residuo di ossido «ferrico, seccato, pesava gr. 0.129».

Da cui se ne deduce la formola:



Egli afferma che si tratta di un vero composto chimico definito, nel quale il tannino funziona come un vero acido organico perchè «si combina colle diverse «basi e perchè ubbidisce completamente alla legge «della saturazione».

Nel Lehrbuch der Chemie di Berzelius troviamo poi uno studio più profondo sul comportamento del tannino e dell'acido gallico coi sali di ferro. Egli insegna che i sali ferrosi non danno precipitato col tannino, mentre coi sali ferrici si ha formazione di una intensa colorazione che è poi la sostanza colorante degli inchiostri ordinari. Il composto formato dall'acido gallico con i sali ferrosi, è solubile nell'acqua, senza colore; esso non precipita nè cogli acidi nè coi sali acidi: ma se gli si fa assorbire dell'ossigeno, diventa dapprima di color rossastro, per assumere poi colorazione violetta e quindi nero-bleu. Si ha allora formazione di gallato ferroso-ferrico che resta dapprima sciolto e poi infine precipita in nero. Lo stesso composto si forma e precipita quando si tratti una soluzione di un gallato alcalino con un sale neutro o basico ferroso-ferrico.

Se si tratta una soluzione di acido gallico con un

sale ferrico, si ha riduzione di una parte del sale ferrico a sale ferroso; il composto formato precipita completamente per ebollizione, lasciando il liquido completamente incolore. Una soluzione alcoolica di acido gallico, trattata con solfato ferrico sciolto in alcool, dà origine allo stesso precipitato nero: contemporaneamente si ha però la precipitazione di solfato ferroso, il che significa, continua il Berzelius, che il gallato ferrico non può esistere se non in combinazione con un sale ferroso. E gli inchiostri comuni, formati con tannato ferroso-ferrico, contengono, dopo un certo tempo, soltanto gallato di ferro; da essi infatti per acidificazione con acido cloridrico e trattamento con etere, si può estrarre dell'acido gallico.

In seguito ai suoi studi sul comportamento dei sali di ferro colle sostanze organiche ossidrilate, Ugo Schiff venne a conclusioni interessantissime nel campo della chimica degli inchiostri. Egli afferma che la reazione dei sali di ferro da lui proposta per la identificazione del gruppo ossidrilico di natura fenolica nelle combinazioni aromatiche non azotate, non è altro che la vecchia e nota reazione dei sali di ferro cogli estratti tannici: che le sostanze aromatiche non azotate che danno la reazione dei sali di ferro contengono tutte degli ossidrili di natura fenolica, liberi; che la reazione scompare se l'idrogeno dell'ossidrile è sostituito con qualche altro gruppo e che l'intensità della colorazione è in strettissima relazione col numero di ossidrili fenolici liberi contenuti nella molecola del composto. Quelli che danno colorazione violetta contengono un solo ossidrile, quelli che danno colorazione bruna o nera ne contengono più di uno. In generale poi, egli aggiunge, la reazione dei sali di ferro avviene meglio in soluzioni piuttosto diluite e con il cloruro ferrico; le soluzioni poi non devono essere troppo acide, ma in ogni caso la reazione non deve mai essere alcalina.

Secondo Schiff quindi la colorazione degli estratti tannici coi sali di ferro, è dovuta alla presenza nella molecola del tannino di qualche ossidrile a natura fenolica, libero.

In seguito il Wittstein preparò una serie di composti insolubili dell'acido tannico e del solfato ferroso, nei modi seguenti: *a*) per esposizione all'aria di una soluzione contenente parti 1.5 di tannino ed 1 di solfato ferroso ebbe un precipitato che conteneva l'8.4 % di ossido di ferro; tale composto è verosimilmente lo stesso che si forma sulla carta: *b*) da una soluzione di 3 parti di tannino ed 1 parte di acetato ferrico ebbe un composto col 20.15 % di Fe_2O_3 ; *c*) per diluizione ne ebbe uno col 13.49 %; *d*) una soluzione tannica aggiunta a goccia a goccia ad una di acetato ferrico diede un precipitato col 50 % di ossido; *e*) per aggiunta di una soluzione di acetato ferrico ad una di tannino, si ha un precipitato col 25 % di ossido.

Di tali composti lo Schiff ha proposto le formule di costituzione: egli ne forma due classi: alla prima ascrive quelli nei quali un atomo di idrogeno dell'acido è stato sostituito da un gruppo Fe O, alla seconda quelli che si possono ritenere formati dalla sostituzione di più molecole di acido ai diversi ossidrili dell'idrato ferrico $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$.

Formula	Fe ₂ O ₃ calc.	Fe ₂ O ₃ trovato	Nome dello speri- mentatore
C ₁₄ H ₉ (Fe O) O ₉	20.3	20.15	Wittstein
C ₁₄ H ₇ (Fe O) ₃ O ₉	44.8	da 42.8	»
C ₁₄ H ₆ (Fe O) ₄ O ₉	52.8	a	»
C ₁₄ H ₅ (Fe O) ₅ O ₉	57.0	56.3	»
Fe ₂ (C ₁₄ H ₉ O ₉) ₂	8.5	8.4	»
C ₁₄ H ₈ O ₉			
Fe ₂ (C ₁₄ H ₉ O ₉) ₆			
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉	11.5	12.0	Pelouse
$\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			
$\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉			
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉	14.9	da	Wittstein
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉		13.4	
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉		a	
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉		15.4	
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ O	20.3	20.15	»
$\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			
$\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			
Fe $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ O			
OH $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ Fe ₂ $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉	25.2	25.0	»
O $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ Fe ₂ $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₈ O ₉			
O $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ Fe ₂ $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			
OH $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ Fe ₂ $\begin{array}{l} // \\ // \end{array}$ C ₁₄ H ₉ O ₉			

Di poco interesse è l'analisi eseguita da Viedt sopra un tannato di ferro che conteneva 17.8 gr. di ferro per 100 gr. di tannino: egli non dice se si trattava di un composto ben definito, nè ci descrive il metodo analitico seguito.

Interessantissimi invece sono gli studi che sulla chimica degli inchiostri gallici furono eseguiti verso il 1890 da Schluttig e Neumann e che sono descritti nel loro pregevolissimo trattato: *Die Eisengallustinten* (Dresda, von Zahn e Jaensch, 1890).

Duplice fu lo scopo dello studio intrapreso dai suddetti autori. Essi si proposero dapprima di ricercare se dalla composizione dei tannati di ferro, si poteva concludere con certezza quale doveva essere il rapporto fra le quantità di tannino e di solfato di ferro da adoperarsi per ottenere un buon inchiostro. In secondo luogo vollero stabilire se il tannino è la sola sostanza che può dare coi sali di ferro composti che presentino la necessaria durata per poter essere usati nella preparazione degli inchiostri o se esso avrebbe potuto essere sostituito da altre sostanze che presentassero le stesse proprietà.

A tale scopo era prima da stabilire quale fosse il miglior mezzo di preparazione del tannato di ferro in modo che si potesse avere affidamento di ottenere un composto del tutto simile a quello che si forma sulla carta quando l'inchiostro, disteso, vi annerisce. Non poteva per tale ricerca tenersi in considerazione il metodo di Pelouze, consistente nel mescolare le due soluzioni di tannino e di un sale ferrico, inquantochè, in tal modo si ha una parziale ossidazione del tannino con formazione di composti poco o per nulla noti.

Per poter quindi stabilire se in ogni caso, in condizioni diverse, dal tannino e dal solfato ferroso, si abbia sempre, per ossidazione, lo stesso composto, il che era del resto poco probabile, e per vedere di po-

ter determinare in mancanza di una formula precisa, almeno il preciso rapporto che esiste fra tannino e ferro in tale combinazione, Schluttig e Neumann si attenero al metodo seguente:

Si sciolsero in acqua distillata gr. 30 di tannino puro e secco e gr. 20 di solfato ferroso. Si portò il volume ad un litro e si abbandonò la soluzione in un vaso da due litri, lasciandola a libero contatto dell'aria, evitando la polvere e i vapori acidi. Già fin dal secondo giorno gli autori osservarono che alla superficie del liquido si separava una sostanza solida che poi cadeva al fondo.

Onde assicurarsi se i prodotti della ossidazione dal principio alla fine del fenomeno avevano tutti la medesima ed identica composizione, essi sottoposero ad analisi i diversi precipitati formati in tempi diversi. Filtravano perciò ogni tanto il liquido, lavavano il precipitato con acqua distillata, fino a che le acque di lavaggio non davano più la reazione del tannino con una soluzione di colla. La soluzione madre il cui volume diminuiva per l'evaporazione spontanea, era mantenuta sempre al volume primitivo aggiungendovi le prime porzioni delle acque di lavaggio dei precipitati.

Si raccolsero così nello spazio di circa quattro settimane, cinque precipitati, che si presentavano tutti di color violetto e che, decomposti con acido cloridrico, davano tutti la reazione del tannino e quella del ferro. Dopo seccati a 100° (ed in tale operazione si osservò che essi, oltre ad una modificazione del colore, non davano più colla soluzione di colla precipitati bianchi, ma gialli fino a bruni, segno evidente che avevano subita una parziale decomposizione), essi contenevano le seguenti quantità di ferro (metodo Pelouze):

1° precipitato	Fe % = 6.61
2° »	» = 6.33

3 ^o precipitato	Fe ‰ = 6.21
4 ^o »	» = 6.27
5 ^o »	» = 6.27

Da tali risultati si dovette concludere che i cinque precipitati erano formati di un solo ed unico composto. Restava però da verificare quale composizione essi avrebbero presentata, quando si fossero lasciati seccare spontaneamente all'aria, come avviene nello scritto sulla carta. A tal fine furono sciolti in acqua 30 gr. di tannino e 30 gr. di solfato ferroso e la soluzione fu esposta come sopra all'azione dell'aria. Due precipitati, separati rispettivamente dopo 10 e dopo 20 giorni e seccati all'aria contenevano:

I. precipitato	4.77 ‰ di ferro
II. »	4.82 » »

Seccati a 100^o essi risultarono contenere invece il 6.34 ‰ di ferro; la stessa quantità cioè di quelli della prima serie di esperienze.

Su questi due precipitati, seccati all'aria, si eseguì poi anche la combustione per la determinazione del carbonio e dell'idrogeno; si stabilirono per essi i seguenti valori medi:

Carbonio	35.77
Idrogeno	5.19
Ferro.	4.80
Ossigeno	54.24
	<hr/>
	100.00

Se ne dedusse quindi che il rapporto fra ferro e carbonio era in essi come 1:7.45, quello fra ferro e tannino come 1:14.27 (due atomi di ferro stanno a cinque molecole di tannino come 1:14.37, rapporto come si vede, completamente corrispondente al precedente). In definitiva quindi si ebbe che in essi ad uno di solfato ferroso corrispondono 2.88 di tannino.

Tale valore è molto concordante colle proporzioni che Reid e Bolley suggerivano per la preparazione di un buon inchiostro: per essi ad uno di solfato ferroso dovevano corrispondere rispettivamente 2.55 e 2.60 di tannino.

La seconda questione, che Schluttig e Neumann si erano proposti, era di ricercare se vi fossero anche altre sostanze, oltre l'acido tannico, capaci di dare col ferro dei composti colorati che potessero essere usati per gli inchiostri comuni, che presentassero cioè le qualità di intensità di colorazione e di resistenza agli agenti atmosferici necessarie per un inchiostro. Ricordiamo qui che già Schiff aveva stabilito che la proprietà di dare composti colorati col cloruro ferrico, da lui riscontrata nei derivati aromatici contenenti degli ossidrili fenolici, era da attribuirsi soltanto alla presenza nella molecola dei composti di tali ossidrili a funzione fenolica, e che la colorazione era più intensa quando gli ossidrili erano in numero superiore ad uno; se noi prendiamo a considerare la formula di costituzione dell'acido gallico e dell'acido tannico, riconosceremo in realtà che in essi si trovano degli ossidrili a natura fenolica, liberi, il che concorda colle conclusioni dello Schiff.

Ma per la soluzione della questione che ci occupa, era da verificare se le diverse sostanze coloranti che lo Schiff aveva visto formarsi nella reazione da lui studiata, avevano la proprietà di fissarsi sulla carta e diventare insolubili una volta che vi fossero fissate, proprietà questa, come ben si capisce, essenziale per un vero inchiostro. Di ciò lo Schiff non si era mai preoccupato e non era del resto questo lo scopo del suo lavoro.

Lo studio fu eseguito con soluzioni acquose dei fenoli a concentrazioni diverse (dall'uno al cinque $\frac{0}{10}$ di fenolo) aggiungendovi ogni volta il 2 $\frac{0}{10}$ di solfato fer-

rosso; con ognuno dei liquidi così preparati veniva poi eseguita la prova sulla carta, tracciando sopra un foglio di carta mantenuto a 45° dei grossi segni di larghezza e lunghezza eguali ed avendo inoltre cura di usare la stessa quantità di liquido. La serie dei composti esaminati fu la seguente:

1. Fenolo che dà colorazione rosso-giallastra.
2. Resorcina » »
3. Idrochinone » »
4. Orcina » »
5. Floroglucina » »
6. Acido m-ossido benzoico che dà colorazione rosso-giallastra.
7. Acido p-ossi-benzoico id. id.
8. Trimetilpirogallolo id. id.
9. Acido triacetilgallico id. id.
10. Pentaacetiltannino id. id.
11. Acido salicilico che dà colorazione verde rosastro pallida.
12. Acido idrochinonmonocarbonico che dà colorazione verde pallida.
13. Acido idrochinondicarbonico id. id.
14. Acido β -resorcinico che dà colorazione bruno-chiara.
15. Acido floroglucincarbonico che dà colorazione verde-bruno chiara.
16. Pirocatechina che dà colorazione verde-nera.
17. Acido protocatechico id. id.
18. Pirogallolo che dà colorazione bruno-nera.
19. Acido pirogallolcarbonico id. id.
20. Pirogallolsolfonato di potassio che dà colorazione verde-violetto scura.
21. Tribromopirogallolo che dà colorazione verde-violetto bruna.
22. Tannino che dà colorazione verde-viola scura.

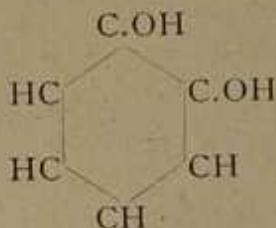
23. Acido gallico che dà colorazione bleu-nera intensa.
24. Etere metilico dell'acido gallico id. id.
25. Etere etilico dell'acido gallico id. id.
26. Acido monobromogallico che dà colorazione bleu-nera.
27. Acido dibromogallico che dà colorazione verde-bleu scura.
28. Ematossilina che dà colorazione nero puro intensa.

Risultò subito che molti di tali composti sono del tutto inutilizzabili, sia perchè coi sali di ferro danno composti colorati solo in condizioni speciali, sia perchè la colorazione che si forma, facilissimamente scompare, anche per semplice aggiunta di un lieve eccesso di sale di ferro: che la proprietà di dare sali di ferro colorati, è annullata dalla presenza nella molecola di alcuni gruppi atomici speciali; e che su di essa ha pure forte influenza la posizione relativa dei diversi gruppi nella molecola. Le conclusioni alle quali giunsero Schluttig e Neumann sono, in breve le seguenti:

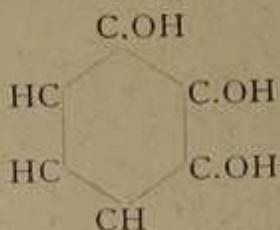
Per alcuni fenoli è necessario un certo eccesso di sale di ferro, per altri invece si deve avere la presenza simultanea di sali ferrosi e ferrici. Un'altra serie di fenoli dà la colorazione soltanto in soluzione leggermente alcalina per soda o ammoniaca. Ciò perchè è necessaria per tale serie la presenza di un sale basico di ferro, quello stesso del resto che si forma spontaneamente dal solfato ferroso per l'azione dell'aria. Particolarmente da notarsi è il comportamento del fenolo, della resorcina e della floroglucina, che mentre danno composti fortemente colorati in bleu-violetto come era risultato allo Schiff, fondono degli scritti che scompaiono quando si seccano, mentre quelli forniti dal pirogallo, dall'acido gallico, dal tannino e da altri sono resistentissimi.

Dai risultati dei lavori eseguiti era infine risultato che le sostanze che danno le colorazioni più intense sono:

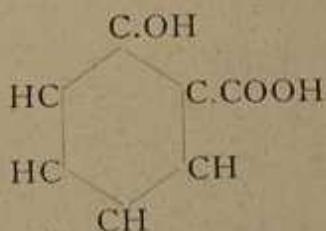
la pirocatechina:



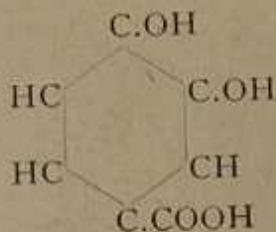
il pirogallolo:



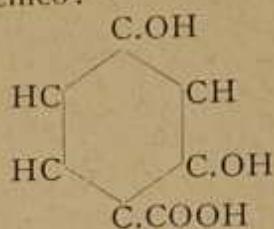
l'acido salicilico:



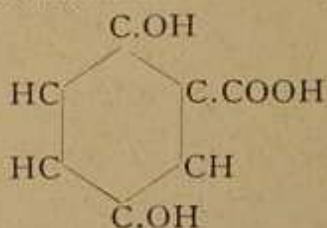
l'acido protocatechico:



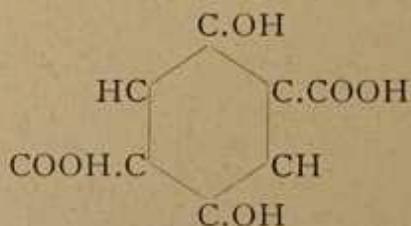
l'acido resorcilico:



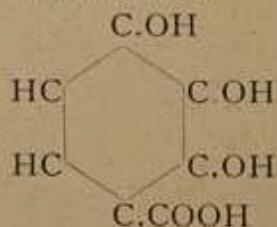
l'acido idrochinoncarbonico:



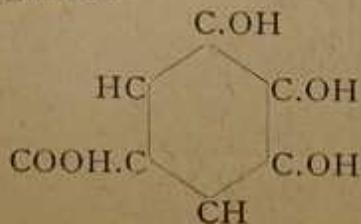
l'acido idrochinondicarbonico:



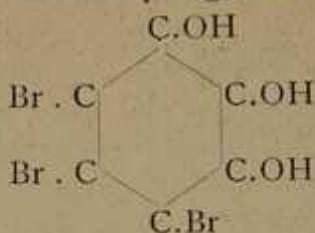
l'acido pirogallolcarbonico:



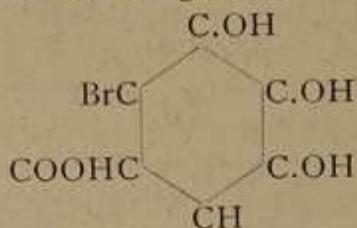
l'acido gallico:



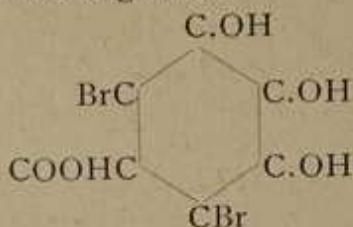
il tannino, il tribromopirogallolo:



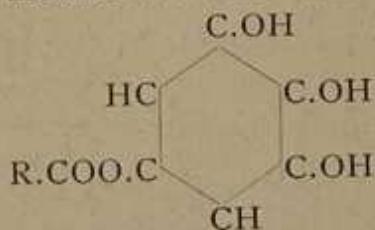
l'acido monobromogallico:



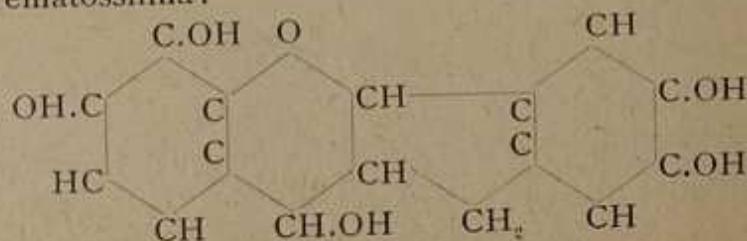
l'acido dibromogallico:



l'etere metilico e l'etere etilico dell'acido gallico:



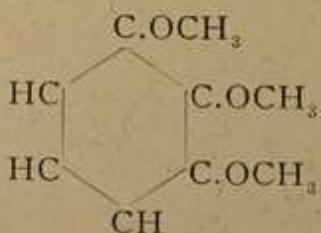
e l'ematosilina:



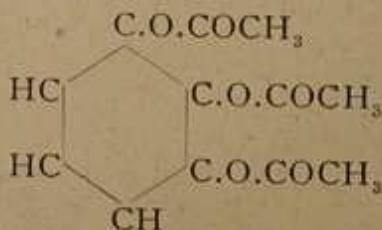
Dall'esame delle formule di costituzione qui sopra trascritte i nostri autori potevano quindi concludere: « *Le sostanze a natura fenolica e non contenenti azoto, danno coi sali di ferro combinazioni che si fissano fortemente sulla carta, quando contengono due o tre ossidrili liberi in posizione orto fra di loro o quando contengono pure in posizione orto, un ossidrile libero ed un carbossile* ».

Notiamo ancora che è più intensa la colorazione data dai fenoli con due ossidrili liberi in posizione orto, di quella che si ha coi fenoli contenenti l'ossidrile ed il carbossile pure in posizione orto.

Più approfondite conclusioni si possono poi trarre dall'esame ulteriore del comportamento delle 28 sostanze che furono oggetto delle ricerche di Schluttig e Neumann: così si trova che la proprietà dei fenoli di dare coi sali di ferro, sostanze coloranti resistenti, è annullata quando l'idrogeno di uno dei gruppi ossidrilici è sostituito da un radicale: così è per il trimetilpirogallolo:



per il triacetilpirogallolo:



La reazione avviene egualmente quando vengano sostituiti tutti o in parte gli atomi di idrogeno del

nucleo con altri corpi: così è per il tribromopirogallolo, l'acido mono- e dibromogallico; è da notarsi però che la sostituzione influisce sulla intensità della colorazione; così mentre il pirogallolo dà colorazione nera, il suo bromoderivato lo dà bleu e mentre l'acido gallico si colora in nero-bleu intenso, il mono-derivato si colora in bleu-nero ed il dibromo in verde-bleu scuro.

La colorazione dipende anche dalla posizione relativa dei gruppi costituenti: così l'acido pirogallolcarbonico la dà bruno nera, mentre il suo isomero, l'acido gallico la dà nero-bleu. Ciò si può spiegare col fatto che mentre nel primo non solo gli ossidrili sono in posizione orto fra di loro, ma anche il carbossile si trova in posizione orto rispetto ad uno degli ossidrili, in modo che nella molecola si riscontra due volte, per gruppi diversi, la posizione orto, nell'altro il carbossile sta in posizione meta e para rispetto agli ossidrili, e sono soltanto questi che si trovano in posizione orto fra di loro.

L'entrata nella molecola di un gruppo atomico di natura acida, fa diminuire l'intensità della colorazione; così il sale potassico dell'acido pirogallolsolfonico dà colorazione meno intensa del pirogallolo.

Gli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico danno colorazione intensa come l'acido gallico, il che ci indica che in esso il carbossile non deve essere considerato un gruppo cromogeno, e che « *la colorazione data dall'acido gallico deve attribuirsi soltanto alla presenza degli ossidrili in posizione orto* ».

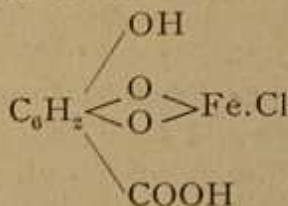
Per quanto poi riguarda il modo con cui il ferro è legato alla molecola dei differenti corpi coi quali dà origine a composti colorati, in seguito agli studi di Claisen ⁽¹⁾, Wislicenus ⁽²⁾, Raschig ⁽³⁾, Hantzsch e

(1) *Ann. Chem.*, 1864 (281) pag. 306, 314, 340.

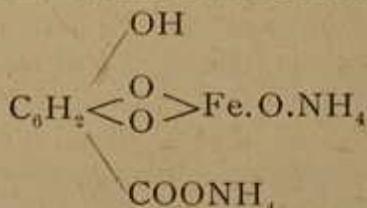
(2) *Ber. d. Chem. Ges.*, 1887, 2933; 1895, 706; *Ann. Chem.*, 1896, 147; *Abrens' Samml. chem. u. chem. techn. Vorträge*, 2, 242.

(3) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1907, 2065.

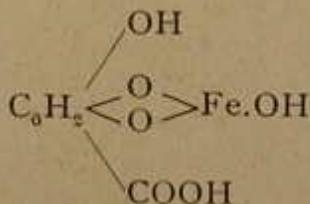
Desch⁽¹⁾, sembra doversi ammettere che il ferro non è unito direttamente agli atomi di carbonio, ma che esso entra nella molecola a sostituire gli atomi di idrogeno degli ossidril fenolici. Secondo Silbermann e Ozorovitz⁽²⁾ per azione del cloruro ferrico sopra l'acido gallico si ha formazione di un acido cloroferrigallico cui deve attribuirsi la formula:



Infatti esso per azione dell'ammoniaca dà origine ad un precipitato, che poi si ridiscioglie, formato dal sale ammonico dell'acido ammonio-ossi-ferri-gallico:



solubile in acqua con colorazione bleu-viola. Inoltre dalla soluzione dissociata di acido cloroferrigallico, per precipitazione con alcool si ottiene l'acido idroossiferigallico:



lo stesso che si forma per contatto di una soluzione di acido gallico con idrato ferrico.

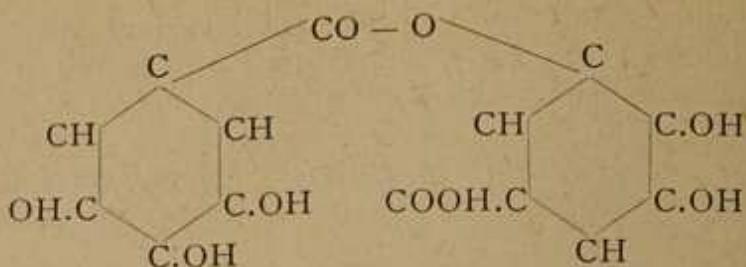
⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1902, I.

⁽²⁾ *Chem. Centralblatt*, 1908, II, 1024.

Dalle sopradette e da altre osservazioni sul comportamento dei composti fenolici i due autori già citati conclusero che *« per ottenere dei sali ferrici complessi di questa natura è necessaria la presenza di due gruppi fenolici in posizione orto, oppure di un gruppo fenolico e di uno carbossilico pure in posizione orto »*.

Anche Liebermann e Kostanecki si sono occupati di tale questione nel loro studio sopra i mordenti, e poichè il Liebermann aveva avanzata l'ipotesi che nella formazione di sostanze coloranti coi mordenti, avvenga, per mezzo degli atomi del metallo, la chiusura di un anello a 5 o a 6 atomi di carbonio, tale ipotesi venne adattata anche al caso nostro e si ammise che, poichè nelle sostanze coloranti generate per azione dei sali di ferro sopra i fenoli, si ha formazione di composti ferrici nei quali il metallo sostituisce gli atomi di idrogeno dell'ossidrile, anche in questo caso debba trattarsi della chiusura di un anello nella molecola, per il fatto che si ha sempre la presenza di due ossidrili liberi vicini. Si ha in tal modo una conferma ed una spiegazione delle ipotesi avanzate già da prima da Schluttig e Neumann.

Mentre però tale spiegazione è senz'alcun dubbio completamente accettabile per la formazione dei sali di ferro dell'acido gallico e tannico, non sembra che essa sia applicabile ai sali di rame degli stessi acidi. Infatti Hinrichsen e Kedesky nelle loro esperienze sulla determinazione volumetrica dell'acido gallico e tannico per mezzo dei sali di rame, hanno constatato che per la precipitazione completa, l'acido gallico richiede a peso eguale, una quantità di sale di rame doppia di quella richiesta dal tannino. Ora se si considera quest'ultimo come l'anidride dell'acido gallico tale fatto trova la sua unica spiegazione ammettendo che per la formazione di tali sali, non negli ossidrili,



ma nel carbossile soltanto avvenga la sostituzione del metallo all'idrogeno (HINRICHSSEN, *Die Untersuchung von Eisengallustinten. Die Chemische Analyse von B. M. Margosches-Enke*. Stuttgart, pag. 59 e 82).

Rimarchevole poi è il fatto che il tannino dà colorazione meno intensa di altri corpi, quali l'acido gallico ed i suoi eteri, la pirocatechina, il pirogallolo e la ematosilina, il che dimostra che il tannino, pur essendo un derivato del pirogallolo contenente cinque ossidrilili liberi, deve ritenersi appartenere « a quei derivati dell'acido gallico che non sono i più adatti alla « fabbricazione degli inchiostri ».

CAPITOLO VI

Fabbricazione degli inchiostri tannici.

Vedemmo che la base di tali inchiostri è formata dal tannato e dal gallato di ferro, che si formano quando si mescola un estratto di noci di galla con una soluzione di solfato ferroso. Dicemmo anche che, preparati in tal modo, essi non presentano dappprincipio la colorazione nera che è loro caratteristica, ma che tale colorazione si sviluppa mano a mano che si produce in essi, per effetto dell'ossigeno dell'aria, un fenomeno di ossidazione, per il quale il tannato ed il gallato ferrosi, bianchi, vengono trasformati in tannato e gallato ferrici, di color nero. Dobbiamo ora intrattenerci più diffusamente sul modo di preparazione di tali prodotti dell'industria, specialmente per esaminare quali possano essere le condizioni migliori per la loro fabbricazione, le sostanze più adatte a dare un inchiostro ben colorato e duraturo, le aggiunte di sostanze diverse che ad essi sono necessarie e le precauzioni da prendersi per ovviare agli inconvenienti che si possono presentare, sia per la loro preparazione che per la loro conservazione.

Sappiamo che il tannato di ferro che si forma negli inchiostri è un composto insolubile nell'acqua, e che per quanto, esso sia, nell'inchiostro, finissimamente diviso, pure, a lungo andare, si raccoglie al fondo del

liquido, lasciando questo quasi completamente scolorato. Si usa perciò agli inchiostri aggiungere una sostanza che serva da addensante, che agisca cioè in modo da rendere più denso, più spesso il liquido, e tenere sospeso nella massa il finissimo precipitato nero, impedendo la sua deposizione al fondo del liquido. A questo scopo si aggiunge agli inchiostri una certa quantità di gomma arabica o di destrina: altri usano anche lo zucchero o il melasso. Invece della gomma arabica si possono usare per economia delle gomme nostrane; la gomma arabica però dà lucentezza allo scritto ed impedisce all'inchiostro di attraversare la carta; ha però l'inconveniente, quando è in troppo forte quantità, di impedire la scorrevolezza dell'inchiostro e la sua discesa dalla penna. Poco adatti si mostrano invece lo zucchero ed il melasso (il primo anche per il suo prezzo elevato) perchè sono sostanze che costituiscono un ottimo substrato nutritivo ai fermenti e provocano quindi facilmente una fermentazione vischiosa per la quale l'inchiostro si trasforma in una massa densa, filante, completamente inadatta ad essere adoperata. Essi inoltre non sono capaci di tenere bene in sospensione la materia colorante e impediscono il rapido asciugamento dello scritto.

L'inchiostro contenente zucchero è però più scorrevole dalle penne: con esso si ottengono perciò tratti ben marcati.

Uno dei gravi inconvenienti che si osservano negli inchiostri preparati direttamente da estratti di noci di galla, è il loro rapido ammuffimento alla superficie. Per lo sviluppo di tali microorganismi si ha la precipitazione di una sostanza nera, mentre il liquido resta quasi completamente scolorato.

Tale fenomeno è dovuto al fatto che gli estratti tannici contengono forti quantità di sostanze glutinose: esso si presenta del resto anche sopra gli estratti tan-

nici tali e quali, ed ha qui come conseguenza di modificare profondamente la natura chimica dell'estratto, talchè in soluzione, dopo tale fenomeno (e noi già lo notammo) non si ha più la presenza di acido tannico, ma bensì quella di acido gallico.

Si nota però che tale liquido, quando venga liberato dallo strato di muffe sovrastanti e quindi venga sottoposto all'ebollizione per uccidere tutte le spore in esso contenute, è molto adatto alla fabbricazione degli inchiostri, perchè trattato con un sale ferrico dà la bella colorazione bleu-nera a noi già nota, e perchè, anche dopo parecchi mesi non si nota su di esso alcun sviluppo di microorganismi.

L'acqua, che è usata come veicolo per la preparazione degli inchiostri ha poca influenza sulla loro natura, quando non presenti proprietà e caratteristiche tali da influire sulla colorazione o da portare in soluzione sostanze che potrebbero agire chimicamente sui componenti; così poco importa se essa sia dura o no, se sia di pozzo o di pioggia: preferibile però naturalmente quella di pioggia come quella delle acque naturali che più si avvicina all'acqua distillata. Come veicoli furono proposti anche la birra, l'aceto, il vino bianco, l'alcool ecc. La prima però, oltre che aumentare il prezzo di costo del prodotto e di renderlo anche troppo denso, introduce nel prodotto una serie di altre sostanze che sono troppo adatte alla vita di microorganismi: di qui il facile ammuffimento degli inchiostri così preparati.

L'aceto non dà mai un inchiostro così nero come lo dà l'acqua semplice, il vino e l'alcool hanno naturalmente un prezzo troppo elevato: quest'ultimo poi causa, colla sua evaporazione rapida, il facile essiccamento dell'inchiostro, anche nei calamai.

Come vedemmo, numerosa è la serie di sostanze alle quali si può aver ricorso per la preparazione degli

inchiostri: oltre agli svariati estratti tannici che già nominammo, possono venire usate anche sostanze di natura chimica ben definita: non sempre però esse si mostrano completamente adatte, sia perchè non tutte danno (e lo dicemmo) colorazioni abbastanza intense, sia perchè le sostanze coloranti formate non presentano le necessarie proprietà di resistenza agli agenti atmosferici.

Anche in tale questione, per stabilire cioè quale sia la sostanza che dà l'inchiostro migliore sotto tutti gli aspetti, dobbiamo ricorrere al predetto pregevole lavoro di Schluttig e Neumann; da quanto ampiamente dicemmo nel capitolo precedente, essi avevano concluso che oltre al pirogallolo ed all'acido gallico, anche la pirocatechina, l'acido protocatechico e gli acidi orto-ossi-carbonici presentano la proprietà di dare sulla carta, coi sali di ferro, sostanze intensamente colorate: restava da dimostrare se tali sostanze coloranti avevano tutte la durata necessaria, cioè se, tenendo conto della costituzione chimica loro, è sufficiente per fabbricare un buon inchiostro, che la sostanza da cui si parte contenga due ossidrili (pirocatechina), o un ossidrile ed un carbossile (acidi orto-ossi-carbonici) in posizione orto, o se è necessaria la presenza di tre ossidrili nella molecola (acido gallico e pirogallolo).

A tale scopo essi prepararono le soluzioni dei sali di ferro dei sopradetti composti e con esse tracciarono sulla carta dei grossi segni avendo cura che essi riuscissero tutti della stessa larghezza e lunghezza, ed usando, per tracciarli la medesima quantità di soluzione. Quindi assoggettarono i grossi segni così eseguiti alla prolungata azione dell'aria, della luce e dell'acqua. Per la resistenza all'acqua ne dedussero che quelli formati con soluzioni di acido salicilico, β — resorcilico, idrochinonmono — e idrochinondicarbonico, floroglucincarbonico e paraossibenzoico

scomparivano molto facilmente: quelli della pirocatechina e dell'acido protocatechico sbiadivano fortemente, mentre quelli del pirogallolo, del tannino, dell'acido gallico e suoi eteri, dell'acido pirogallolcarbonico e dell'ematossilina, conservavano la medesima intensità.

Il tribromopirogallolo, il sale potassico dell'acido pirogallosolfonico, l'acido mono- e di-bromogallico sbiadiscono anch'essi notevolmente. Essi ne dedussero quindi che *« la presenza di due ossidrili o di un ossidrile e di un carbossile in posizione orto non è sufficiente a conferire la necessaria resistenza alle sostanze coloranti che si formano coi sali di ferro, ma che è assolutamente necessaria la presenza di tre ossidrili fenolici, vicini l'uno all'altro »*.

Notisi qui che anche i derivati di tali composti triossidrili, come l'acido pirogallolsolfonico e pirogallolcarbonico, il mono-, di- e tribromopirogallolo, gli eteri dell'acido gallico e del tannino, quei derivati insomma che non contengono gruppi sostituenti che abbiano influenza negativa, come il nitrogruppo, e che appartengono alle così dette « sostanze galliche », danno colorazione che senza presentare l'intensità e la resistenza all'acqua delle sostanze madri, pure sono sotto tale punto di vista, utilizzabili con buon risultato per la fabbricazione degli inchiostri.

La resistenza alla luce ed all'aria venne determinata tracciando dei segni sulla carta con inchiostri ottenuti da soluzioni all'1 % delle solite 28 sostanze ed esponendo tali segni all'aria ed alla luce: contemporaneamente a tali esperienze se ne istituirono di identiche per i sali di ferro delle sostanze tanniche del commercio comunemente usate per la fabbricazione degli inchiostri. Furono esaminati, in soluzioni variabili dall'1 al 5 %, gli estratti seguenti:

Galle chinesi	}	danno scritti colorati in nero-bleu di va- ria intensità	
» di Aleppo			
Sommacco			
Divi-divi			
Mirobolani			
Legno di quercia			
Galloni			
Vallonea			
Legno di castagno			
Algarobilla			
Legno di pino	}	danno scritti colorati in verde-giallo.	
Kino			
Quebraco			
Abete del Canada			
Catecù			
Legno giallo			
Quercitrone			
Legno del Brasile, scritto			nero-rosso.
» campeggio,			» nero.
Tannino,			» nero-viola.
Ematossilina,	» »		

Dopo 6 settimane di esposizione risultò che le colorazioni degli acidi paraossibenzoico e ortoossicarbonico scomparivano completamente: quelle del tannino, dell'acido pirogalloisolfonico, del tribromogallolo e dell'acido dibromogallico diventavano di color verde-giallo e che quindi il tannino non è la sostanza più adatta allo scopo; che restavano di color verde scuro le colorazioni degli acidi monobromogallico, pirogalloisolfonico e gallico: che il pirogallolo diveniva bruno-scuro e che si mantenevano inalterate quelle della pirocatechina, dell'acido protocatechico, degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico e della ematossilina: l'acido gallico presenterebbe quindi minor resistenza di alcuni altri corpi. Dall'esame di tali risultati se ne

dedusse poi anche che i composti colorati formati dai corpi sperimentati coi sali di ferro, presentano tanto maggior resistenza all'azione dell'aria e della luce quanto più sono intensamente colorati in nero: così le colorazioni date dal tannino, dal sale potassico dell'acido pirogallolsolfonico, dal tribromogallolo e dall'acido dibromogallico sono molto meno resistenti di quelle dell'acido gallico e dell'ematossilina che sono più intense di quelle dei primi. E la maggior resistenza all'aria ed alla luce presentata dalle colorazioni formate dalla pirocatechina e dall'acido protocatechico che non fanno parte del gruppo delle sostanze tanniche, è un nuovo appoggio alla conclusione più sopra enunciata sul comportamento dei corpi contenenti due ossidrili liberi in posizione orto fra di loro.

Per quanto poi riguarda il modo di comportarsi delle soluzioni degli estratti dei diversi legni sperimentate, i due più volte citati autori, ne trassero conclusioni completamente simili alle precedenti. I segni eseguiti sulla carta cogli estratti di legno di pino, catecù, quebraco, kino e abete del Canada, che erano i meno intensamente colorati, sbiadirono più rapidamente di quelli di legno di castagno e di quercia che erano colorati un po' più fortemente. Buon risultato si ebbero cogli estratti di legno giallo, legno del Brasile e quercitrone, ed ottimo lo si ebbe coi rimanenti, la cui resistenza in ordine crescente, può stabilirsi in questa serie: algarobilla, divi-divi, mirabolani, vallonea, galloni, sommacco, galle di Aleppo e galle chinesi. Tali estratti si comportarono così a tutte le concentrazioni dall'1 al 5 0/0: il legno di campeggio invece, che alla concentrazione dell'1 0/0 mostrò debole resistenza, alla concentrazione del 5 0/0 diede risultati di gran lunga più soddisfacenti e paragonabili a quelli ottenuti nell'estratto di galle chinesi.

E come conseguenza finale Schluttig e Neumann

potevano quindi concludere: «*tutte le nostre esperienze dimostrano che le noci di galla, senza alcuna distinzione fra le diverse loro qualità, rappresentano l'unica materia prima per la fabbricazione di un inchiostro adatto alla scritturazione di documenti*», che può dare cioè affidamento di una conservazione pressochè indefinita.

Le esperienze di Dieterich hanno poi dimostrato che se si adopera solamente l'acido gallico, si hanno inchiostri di qualità molto superiori sotto tutti i punti di vista a quelle degli altri inchiostri: esso ha però l'inconveniente di essere troppo costoso e di dare prodotti che non hanno intensità marcatissima in causa della poca solubilità in acqua dell'acido gallico, ma che diviene poi nerissimo a poco a poco. Per ovviare a questo inconveniente si può aggiungere all'inchiostro un colore addizionale, al quale scopo si usano gli azzurri di Berlino o di Turnbull, oppure dei colori di anilina.

Importantissima è poi la questione della quantità relativa di estratto tannico e di sale di ferro da adoperarsi per ottenere un buon inchiostro. Diciamo subito che in relazione al diverso contenuto in tannino dei differenti estratti usati nell'industria, non è possibile che nelle fabbriche si possa ogni volta determinare sperimentalmente la quantità necessaria di sale di ferro. Diversi e gravi sono gli inconvenienti che possono succedere per l'eccesso o il difetto di uno o dell'altro dei due componenti principali: così un eccesso di sali di ferro, mentre dà una colorazione più intensa, è causa dopo un certo tempo dello sbiadirsi e dell'ingiallirsi dello scritto, e ne abbiamo una prova negli scritti degli antichi: tale fenomeno è causato dall'azione che sul tannato di ferro esercita il sale di ferro libero, per cui il sale nero, viene decomposto ed il solfato ferroso libero si trasforma in solfato basico di color giallo-rossastro.

D'altro canto un eccesso di sostanza tannica libera, provoca un facile ammuffimento del prodotto, anche quando sia disteso sulla carta, il che causa la quasi totale scomparsa dello scritto dalla carta.

Per quanto riguarda la quantità di materia prima da usarsi nella preparazione degli inchiostri si ha, fra i primi sperimentatori una forte varietà di opinioni. Così Caneparo propone tre parti di galle per una di solfato ferroso, Lewis e Ribaucourt 3 di galle ed 1 di vetriolo, Reid 5 : 1, Bolley 5 : 1; ecc. ecc.; la maggioranza però protende per il rapporto 3 : 1; tali del resto sono le cifre confermate sperimentalmente da Schluttig e Neumann in seguito alle analisi, che noi descrivemmo nel capitolo precedente, eseguite sopra i tannati di ferro ottenuti praticamente.

Essi stabilirono che in tali composti il ferro sta al tannino come 1 : 14.27 e che cioè il rapporto migliore per non avere eccesso nè di uno nè dell'altro componente è di 1 grammo di solfato ferroso cristallizzato per gr. 2.88 di tannino. Per dare un'idea della quantità di tannino contenuta nei diversi materiali tannici del commercio, e quindi delle quantità di essi che sono necessarie per avere sempre lo stesso rapporto di 1 : 3 fra il solfato ferroso e l'acido tannico, riportiamo la tabella seguente:

Materiale tannico	% di tannino	Quantità di materiale necessaria per 1 di solfato ferroso
Acido gallo-tannico commerciale	86	3.8
Galle chinesi	75	4.3
» di Aleppo	62	5.0
» giapponesi	62	5.0
Divi-divi	40	8.0
Galloni	30	11.0
Vallonea	30	11.0
Mirabolani	30	11.0
Galle di quercia inglesi	26	12.5
Sommacco	22	14.6
Estratto di legno di castagno.	20	16.0
Legno di castagno	9	36.0

Svariati sono i mezzi che furono proposti e le sostanze che si consigliò di aggiungere ad un inchiostro per impedire in modo assoluto l'ammuffimento: già dicemmo della precauzione di lasciar dapprima ammuffire completamente all'aria l'estratto ottenuto dalle noci di galla, avendo cura di asportare ogni tanto lo strato di muffa per dar modo di svilupparsi a sempre nuove colonie di tali microorganismi.

L'acido gallico così formatosi, ha una buona azione conservatrice.

Una quantità di solfato ferroso superiore a quella

necessaria per la formazione del tannato, mostra di avere influenza sulla conservazione dell'inchiostro: non si deve però aggiungerne un troppo forte eccesso perchè in tal caso, oltre che venire aumentato il costo del prodotto, l'eccesso di solfato ferroso si deposita a lungo andare come solfato basico ed influisce naturalmente sulla colorazione.

L'allume, che ha anch'esso in qualche caso il potere di impedire lo svolgersi delle muffe, ha però lo svantaggio di conferire all'inchiostro reazione acida, per cui le penne di acciaio vengono rapidamente attaccate, e di formare, se nell'inchiostro sono presenti dei colori derivati dal catrame, delle lacche insolubili con essi, lacche che rendono l'inchiostro denso e causano la diminuzione della sua colorazione. Migliore sotto ogni riguardo è la sostituzione del solfato ferroso con pirolignito di ferro, o l'aggiunta di acido pirolegnoso all'inchiostro: esso agisce anche per quella piccola quantità di acido fenico che sempre contiene.

Ottimo poi sotto ogni riguardo è l'impiego dell'acido fenico che alla sua azione antifermentativa ed antisettica, unisce il vantaggio di dare di per sè coi sali di ferro una colorazione piuttosto intensamente violetta, che aumenta l'intensità di tinta dell'inchiostro. Si aggiunga poi che l'odore che esso presenta svanisce facilmente dall'inchiostro, senza che per questo venga diminuita la proprietà antisettica di quella porzione che resta nell'inchiostro.

Rammentiamo anche che in certi casi è utile l'aggiunta di piccole quantità di acido salicilico (0.1 a 0.3 per litro). Esso dimostra forte azione contro lo sviluppo delle muffe. Analogamente agisce l'acido borico nella quantità di 1 gr. per litro di inchiostro.

Non sono invece troppo adatti quei mezzi di conservazione che hanno potere venefico, come ad es. il sublimato corrosivo, che a tale inconveniente unisce poi anche quello di essere costoso.

Fu proposto anche allo scopo l'uso di oli essenziali differenti, come quello di chiodi di garofano, di timo, lavanda ecc. Essi però, quando sieno lasciati alcun tempo all'aria, resinificano completamente e perdono ogni loro potere. Anche la canfora consigliata da Bancroft non è consigliabile, perchè troppo volatile.

Prima di por fine a questo capitolo dobbiamo dire qualche parola sulla acidità degli inchiostri. È chiaro che quando si mescolino le due soluzioni di acido tannico o gallico e di solfato di ferro, per la combinazione del tannino con ferro, si mette in libertà l'acido solforico che era unito al ferro: di qui una forte acidità nel prodotto formato, che nuoce alla bontà dell'inchiostro perchè attacca rapidamente le penne di acciaio ed a lungo andare anche la carta.

Notiamo però che tale acidità viene neutralizzata in parte quando si scriva, dalle basi contenute nella pasta della carta, ed in parte nel processo di trasformazione dei sali ferrosi a sali ferrici.

Somma cura è poi da aversi per ottenere inchiostri che presentino una lunga durata sia nel calamaio che sullo scritto: sul quale argomento non sono mai abbastanza da biasimare quei fabbricanti che smerciano inchiostri fabbricati senza le necessarie garanzie di purezza delle materie prime oppure con materiali poveri o con metodi irrazionali, in vista solo di poterli ottenere a prezzo inferiore, onde vincere la concorrenza del mercato.

Schluttig e Neumann affermano che soltanto « *con materiali puri usati nelle giuste quantità si possono ottenere inchiostri che pur non contenendo come sostanze conservatrici acido cloridrico o acido fenico, presentano una lunghissima durata* ».



Già accennammo che il materiale tannico migliore per la preparazione di un buon inchiostro è costituito dalle noci di galla, in causa del loro forte contenuto in sostanza tannica e per le qualità speciali del tannino che esse contengono. Ciò non toglie, naturalmente, che in molti casi, riesca più conveniente usare altri materiali.

La prima operazione da eseguirsi su tale materiale è l'estrazione del tannino che essi contengono. A questo scopo le galle o i legni vengono grossolanamente frantumati ed assoggettati quindi all'azione dell'acqua in tini di legno, ripetendo l'estrazione con acqua finchè il materiale è completamente esaurito. La fine dell'operazione si riconosce con la carta all'ossido di ferro, la quale non è altro che carta da filtro imbevuta di una soluzione di 1 gr. di cloruro ferrico, 1 gr. di acetato di soda in 100 gr. di acqua, e poi tenuta all'aria. Tale carta ci svela colla colorazione bruna che su di essa si forma, la presenza del 0,01 % di acido tannico.

Il materiale si considera completamente sfruttato quando il liquido che ha agito su di esso contiene soltanto il 0,5 % di tannino. I tini usati per l'estrazione possono essere riuniti fra di loro in batterie. In tal modo il materiale viene completamente esaurito, senza bisogno di usare un troppo forte volume di liquido. Si usano all'uopo nelle fabbriche più importanti, delle vere e proprie batterie di diffusori di legno o di rame, sul tipo di quelle usate per l'estrazione dello zucchero dalle barbabietole e che sono costruite in modo da sfruttare completamente il materiale. In esse l'acqua ad una temperatura di circa 20°-25° passa dapprima sul ma-

teriale già quasi esaurito, e si fa passare su quello fresco quando è già quasi completamente carica di sostanze estrattive. Dall'ultimo recipiente della batteria si ottiene quindi una soluzione molto concentrata, nella quale è necessario determinare il contenuto in tannino, per calcolare quanto prodotto si possa da essa ottenere. Tali batterie di diffusori sono poi costruite in modo che l'estrazione può farsi avvenire a caldo: in tal caso si ricorre al riscaldamento col vapore d'acqua. È necessario però aver cura di non portare mai il liquido alla ebollizione, perchè le sostanze estrattive non sopportano una tale temperatura venendo decomposte. Il materiale tannico è poi pressato fortemente ed il liquido che se ne estrae è unito alla soluzione principale.

In alcune fabbriche si preparano gli inchiostri usando estratti tannici del commercio, in altri usando il tannino polverizzato commerciale, che si può trovare abbastanza puro. Le soluzioni così ottenute vengono poi filtrate per separarle dalle impurità: a tale scopo servono bene dei filtri di flanella; è buona cosa, per aiutare la separazione delle sostanze sospese, aggiungere all'estratto, prima della filtrazione, una certa quantità di talco in polvere finissima.

Il liquido così ottenuto deve poi essere lasciato a sè qualche tempo onde vi si sviluppi un'abbondante vegetazione di muffe, in modo che per tale fermentazione, l'acido gallotannico dia origine ad acido gallico. Lo si espone perciò all'aria, in recipienti a larga superficie, levando ogni tanto lo strato di muffa formatosi. Dopo circa 8 o 10 giorni si aggiunge al liquido fermentato dell'acqua bollente: si porta così in soluzione l'acido gallico formatosi, che essendo poco solubile nell'acqua (1:100) si era depositato al fondo.

Per quanto riguarda le quantità di sostanze tanniche che un buon inchiostro deve contenere, riportiamo qui

formula la proposta da Schluttig e Neumann in seguito ai loro studi, per l'inchiostro tipo, cioè per quell'inchiostro che meglio corrisponde a tutti i requisiti. Esso deve contenere per litro:

- gr. 23.4 di tannico;
- » 7.7 di acido gallico;
- » 10.0 di gomma arabica;
- » 2.5 di acido cloridrico espresso in HCl;
- » 30.0 di solfato ferroso;
- » 1.0 di acido fenico.

Ciò posto la soluzione tannica avuta dallo spossamento del materiale deve essere diluita in modo da potersi ottenere, nell'inchiostro preparato, le proporzioni suddette. Ad essa si aggiungono le altre sostanze nelle dovute quantità, avendo cura, se si usa invece del solfato di ferro, il pirolignito, di aggiungere la quantità corrispondente per ottenere sempre un prodotto contenente dal 4 al 6 % di ferro metallico.

Negli inchiostri così preparati si aggiunge di solito anche una sostanza colorante derivata dal catrame in proporzioni variabili dal 3 al 10 %, per far sì che esso dia, appena usato, una colorazione verde, o bleu, o rossa, o violetta, diversa da quella che lo scritto assume in seguito: la colorazione dello scritto si cambia poi in ogni caso, per quanto dicemmo sopra, in un bel nero intenso. Tale aggiunta di colore, oltre che avere lo scopo di appagare l'occhio del consumatore, ha anche quello di conferire all'inchiostro una forte intensità colorante, anche al momento dell'uso. I colori organici migliori per questo scopo sono, secondo Schluttig e Neumann, i seguenti:

per il bleu: il bleu Bayer D S F della Aktiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation di Berlino;

per il rosso: il Nacarat S della stessa fabbrica;

per il verde: il verde acido V B S Po di K. Oehler di Offenbach a/ Mein;

per il bruno: il bruno castagno della stessa fabbrica.

L'inchiostro così preparato è quindi abbandonato a sè per circa 8 a 10 giorni in recipienti di legno riempiti per quanto è possibile fino all'orlo. È buona pratica il mescolare spesso il prodotto durante questa sua esposizione all'aria o l'insufflarvi una corrente d'aria per facilitare il processo di ossidazione del sale di ferro.

CAPITOLO VII

Inchiostri di alizarina.

Già accennammo agli inchiostri cosiddetti di alizarina dicendo che essi di alizarina non hanno che il nome, perchè non contengono affatto tale sostanza colorante rossa che, come è noto, si estrae dalla *Rubia tinctorum*, nè alcun'altra sostanza della stessa specie. Il nome di inchiostro di alizarina fu dato per la prima volta dal Leonhardi nel 1856 ad un inchiostro da lui preparato in modo speciale e che per parecchie ottime proprietà si differenzia dai comuni inchiostri a base di acido tannico o gallico e di sali di ferro.

Sappiamo che negli inchiostri a base di tannino e di ferro, la colorazione è data da una sostanza colorante sotto forma di precipitato finissimo, la cui deposizione al fondo del vaso, è impedita dalla presenza di una qualunque sostanza addensante. Che se questa manca, in un tempo relativamente breve, tali inchiostri si scolorano completamente per la separazione meccanica dal liquido del composto colorato. Poichè però si sa che il tannato o il gallato di ferro sono solubili negli acidi, basta che ad un inchiostro tannico, in cui la sostanza colorante si sia separata, si aggiunga una certa quantità di un acido (anche acido acetico) perchè si abbia la soluzione del deposito e, come conseguenza, si ottenga il ripristinarsi completo dell'inchiostro con

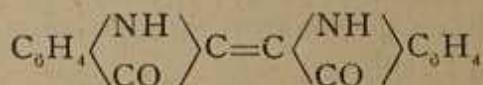
tutte le sue proprietà. I così detti inchiostri di alizarina, non sono appunto altro che inchiostri gallici o tannici che invece del sale ferrico già precipitato, tengono in soluzione il sale ferroso, il quale, deposto sulla carta si ossida a spese dell'ossigeno dell'aria trasformandosi in sale ferrico nero. Essi, diciamolo subito, sono gli inchiostri che si trovano al giorno d'oggi ordinariamente in commercio, essendosi quasi abbandonato l'uso di quelli tannici.

Gli inchiostri di alizarina, preparati come dicemmo, si presentano sotto forma di soluzioni colorate, limpide e che tali permangono anche se conservati per lunghissimo tempo: in essi inoltre, l'acido tannico e gallico sono solamente in parte combinati al ferro, l'altra parte è ancora libera, in soluzione. Prodotti siffatti si possono quindi sottoporre impunemente a operazioni di filtrazione senza che perdano alcuna delle loro qualità. Però preparati così semplicemente, oltre che presentare una acidità forte e tale da attaccare ben presto le penne di acciaio e da renderle inservibili, essi al momento dell'uso, non forniscono scritti colorati intensamente in nero, ma in verde bruno pochissimo carico: è solamente dopo un certo lasso di tempo che lo scritto con essi avuto assume colorazione intensamente nera. Come avvenga tale modificazione nel colore dello scritto, già dicemmo prima: essa avviene in causa della ossidazione dei sali ferrosi a ferrici, neri: perchè ciò si verifichi è necessario che l'inchiostro, deposto sulla carta, perda la sua acidità, il che avviene sia perchè l'acido in parte evapora, se è volatile come l'acido acetico, in parte viene neutralizzato dalla calce contenuta nella pasta della carta e dai vapori ammoniacali sempre presenti nell'atmosfera. Tale mancanza di colorazione è però un inconveniente piuttosto grave; ad essa si può facilmente ovviare aggiungendo al prodotto una sostanza colorante estranea, di natura

tale che la sua colorazione non venga modificata dalla presenza dell'acido libero. Si ottengono così inchiostri che forniscono immediatamente scritti fortemente colorati per la presenza di tale colore aggiunto, mentre alla precipitazione sulla carta del tannato o del gallato di ferro, sono dovute le altre ottime qualità di resistenza e di durata dello scritto del prodotto.

Il Leonhardi che aveva proposto il suo inchiostro prima che prendesse così forte sviluppo la chimica delle sostanze coloranti derivate dal catrame, prescriveva l'aggiunta di una soluzione solforica di indaco, come quella che, pur essendo di prezzo abbastanza elevato, era l'unica che si mostrava più adatta allo scopo.

L'indaco è la sostanza colorante che si ottiene per mezzo di un processo speciale di fermentazione dalla pianta dell'indaco (*Indigofera tinctoria* e *Isatis tinctoria*): ora si prepara anche sinteticamente. Esso ha probabilissimamente la formula:



e si presenta sotto forma di una polvere azzurro-cupa, insolubile nella maggior parte dei solventi, negli alcali e negli acidi diluiti, solubile nell'acido solforico concentrato e in quello fumante formando l'acido indacomonosolfonico e l'acido indacodisolfonico, il cui sale sodico costituisce il carmino d'indaco del commercio. In generale nella industria degli inchiostri si usa direttamente la soluzione solforica dell'indaco, dopo averne neutralizzata la maggior parte dell'acido con carbonato di calcio ed aver separato il liquido dal solfato di calcio formatosi.

Il carmino d'indaco è facilmente solubile nell'acqua producendovi colorazione fortissima: è anche facilmente solubile nell'alcool e nelle soluzioni saline.

Per la fabbricazione degli inchiostri di alizarina il Leonhardi consiglia di usare il metodo seguente: 42 parti di galle di Aleppo e 3 parti di rubia, vengono spostate con acqua, adoperando 120 parti di questa. Al liquido così ottenuto si aggiungono 1.2 parti di soluzione di indaco, 5.2 parti di solfato ferroso e 2 parti di pirolignito di ferro.

Tali inchiostri si preparano anche estraendo le galle con aceto, usando parte dell'estratto così avuto per sciogliervi a caldo il solfato ferroso e la gomma, ed aggiungendo infine la soluzione di carmino di indaco, finchè l'inchiostro cola dalla penna col colore e colla intensità desiderata. In alcune fabbriche, invece di aceto, si usa la birra inacidita, ma questa, come sappiamo ha l'inconveniente di conferire al prodotto formato una troppo forte facilità di ammuffire. Migliore dell'uso dell'aceto o della birra inacidita, è l'uso di acido pirolegnoso, che per il fatto di contenere sempre una piccola quantità di acido fenico, è come dicemmo, un buon mezzo di conservazione e un ostacolo alla formazione di muffe.

È stato anche proposto dal Dieterich il seguente modo di preparazione. La soluzione degli acidi tannico e gallico è preparata nel solito modo: in quella di indaco in acido solforico, prima della neutralizzazione, si fanno sciogliere dei chiodi o della limatura di ferro: si ha così in soluzione del solfato ferroso. L'acido rimasto non combinato è neutralizzato per la sua maggior parte con carbonato di calcio, in modo che ne resti libero solamente una piccolissima quantità. Si separa la soluzione limpida dal solfato di calcio depositatosi e la si unisce all'estratto tannico. Un tale inchiostro però viene ad avere un prezzo superiore a quello ottenuto usando il solfato ferroso del commercio.

Poichè gli inchiostri di alizarina sono costituiti da soluzioni limpide e non da sospensioni di una sostanza

indisciolta, è inutile in essi, l'aggiunta della gomma. Secondo Lehner si prepara un ottimo inchiostro di alizarina e che ha proprietà di gran lunga superiori agli altri, nel modo seguente. Si trattano per 8 giorni le galle polverizzate (40 p.) con acqua (100 p.) contenente acido pirolegnoso (5 p.): si ha così una soluzione di acido gallo-tannico non contenente acido gallico perchè la presenza dell'acido pirolegnoso impedisce la formazione delle muffe. Si prepara poi una soluzione di acetato ferroso sciogliendo fino a rifiuto del ferro in acido pirolegnoso (15 p.). Quindi si mescolano piccole porzioni dei due liquidi per osservare se l'acido acetico è presente in quantità sufficiente per tenere disciolto tutto l'acetato ferroso; se si ottiene una completa soluzione colorata in verde scuro, l'acido pirolegnoso è sufficiente: se si ha una soluzione non completa bisogna aggiungere dell'altro acido pirolegnoso. La quantità di acido necessaria si determina in centimetri cubici con una prova preliminare, la si calcola poi per tutta la massa dei liquidi da mescolare e la si aggiunge alla soluzione di acido gallo-tannico; si aggiunge in fine la quantità di carmino di indaco necessaria per ottenere la tinta voluta. Il prodotto ottenuto con tali operazioni ha il vantaggio di attaccare pochissimo le penne di acciaio.

CAPITOLO VIII

Inchiostri di campeggio ed inchiostri diversi.

Tratteremo in questo capitolo, oltre che degli inchiostri di solo campeggio e di quelli di campeggio e tannino, anche di altre specie di inchiostri, che hanno nella pratica un uso limitato, e che sono formati con prodotti svariati.

Gli inchiostri di campeggio contengono come materia colorante fondamentale quella che si estrae dal legno di campeggio. Già vedemmo che ad essa è stato dato il nome di ematosilina e dicemmo della sua formula di costituzione e delle conclusioni alle quali furono condotti Schluttig e Neumann nel loro studio sulle sostanze organiche capaci di servire alla preparazione degli inchiostri. L'ematosilina fu scoperta da Chevreul nel 1810 e ottenuta da Hesse. Si presenta sotto forma di cristalli, solubili in acqua, meno nell'alcool e nell'etere; per ossidazione all'aria si trasforma in emateina: la sua soluzione acquosa di color rosso assume colorazione fortemente violetta per aggiunta di un alcali e per azione di alcuni sali metallici dà origine a precipitati di color fortemente scuro, che hanno la forma e la composizione di vere lacche. La soluzione di emateina dà con ammoniaca colorazione violetta: trattata con acetato di piombo o con allume e quindi con ammoniaca dà origine ad una lacca bleu o violetta.

Interessantissimo è il comportamento di una soluzione di ematina con i sali dell'acido cromico. Mentre con i sali di ferro essa dà origine a precipitati che si raccolgono al fondo del recipiente, trattata con una soluzione di cromato o bicromato potassico, forma un liquido colorato fortemente in violetto carico, senza che si abbia la formazione di alcun precipitato in seno al liquido. Tale proprietà notata per la prima volta dal Runge, ci dà modo di ottenere inchiostri formati di sostanze completamente solubili, quindi ben diversi da quelli di tannino: essi però, preparati così semplicemente, non hanno tutta la resistenza degli inchiostri a base di ferro.

La formazione della colorazione nera in essi, è dovuta alla ossidazione, subita dalla sostanza colorante del campeggio per azione dei sali ossigenati (ferrici, rameici, cromici). Dal prodotto di ossidazione della ematossilina, si ha con i sali al massimo, la formazione di una vera lacca colorata intensamente.

Per queste proprietà il legno di campeggio o il suo estratto vengono largamente usati nella preparazione di inchiostri che, pur avendo di fronte ai lavaggi con acqua ed agli agenti atmosferici, una resistenza ed una stabilità alquanto inferiori a quelle degli inchiostri tannici, presentano però una giusta scorrevolezza, una tinta abbastanza intensa e gradevole all'occhio, attaccano meno le penne di acciaio, e, quel che è pure da tenersi presente, hanno un costo di gran lunga inferiore a quello degli altri tipi comuni.

Per la fabbricazione di tali inchiostri si può adoperare tanto il legno di campeggio quanto il suo estratto del commercio. L'estratto concentrato si diluisce con acqua fino a che contenga circa il 6^o/₁₀ di sostanza colorante: il legno viene trattato a caldo con acqua ripetutamente, in modo da esaurirlo completamente, avendo cura di far passare parecchie volte la stessa

acqua su nuove quantità di legno, per ottenere soluzioni sufficientemente concentrate. Il residuo è poi sottoposto a forte pressione. È ottima cosa aver cura, in tali semplici operazioni, di adoperare materiali ben puri. L'estratto così avuto è in seguito filtrato attraverso una stoffa di lana, per ridurlo poi con acqua o con estratti più diluiti ad un contenuto del 6 ⁰/₁₀ di sostanza colorante. Vi si aggiunge quindi il sale di ferro, (molto usato è il pirolignito di ferro), quindi una certa quantità di acido acetico e la quantità necessaria di gomma arabica. In alcuni casi anche non è inutile aggiungervi una materia colorante estranea. Così preparato esso ha però lo svantaggio di ammuffire facilmente, e di andare soggetto facilmente ad una fermentazione viscosa, per la quale si trasforma in una massa filante, inadatta all'uso: si ha così la formazione di una massa speciale a spese dell'estratto di campeggio. A tale inconveniente si pone rimedio aggiungendovi un po' di acido salicilico o fenico, oppure anche sostituendo all'acido acetico, l'acido pirolegnoso, che contiene sempre quantità non trascurabili di acido fenico.

Spesso però, per ottenere un inchiostro di campeggio che presenti durata e resistenza molto pronunciate, e nello stesso tempo non raggiunga il costo di quelli gallici, si suole preparare inchiostri misti di campeggio e di tannino: tali prodotti hanno una bella colorazione nero-bleu e conservano la proprietà di ottima scorrevolezza degli inchiostri a base di solo campeggio: attaccano le penne di acciaio meno di quelli tannici, e danno scritti che dopo asciugati, presentano le stesse qualità di resistenza e di durata degli inchiostri tannici. In questo caso l'estratto si prepara mescolando noci di galla e legno di campeggio in quantità determinate, sottoponendo il liquido a viva ebollizione, filtrando ed aggiungendo poi i sali e la gomma polverizzati finamente.

Si usano di solito il solfato ferroso ed il solfato di rame. Il primo dà origine a tannato ferroso che poi ossidandosi forma tannato ferrico, il secondo ossida la sostanza colorante del campeggio, che dà, come dicemmo sopra, combinandosi col rame, una lacca di colore intensamente nero.

È poi necessario lasciare che l'inchiostro si ossidi spontaneamente all'aria per un certo tempo.

Le penne di acciaio, quando sieno state usate con inchiostri di tal natura, si mostrano, dopo accurato lavaggio, ricoperte di uno strato biancastro e brillante, d'aspetto metallico: tale strato è quello che la preserva da un profondo attacco da parte dell'inchiostro.

Anche l'allume dà con le soluzioni di campeggio, inchiostri intensamente colorati, con una giusta scorrevolezza: si hanno con essi scritti di un bel nero difficilmente cancellabili con i mezzi chimici.

Venendo ora a parlare degli inchiostri a base di campeggio e di sali dell'acido cromatico, ripetiamo che essi si differenziano da quelli fin qui descritti, perchè devono la loro proprietà alla formazione di una sostanza che resta disciolta completamente nel liquido nel quale si è formata, mentre nei primi essa è dovuta o alla presenza di un vero precipitato tenuto sospeso nel liquido, o alla soluzione di tale precipitato per mezzo di un acido libero forte (acetico o solforico). Essi sono fondati sulla proprietà dei sali neutri di cromo di dare con una soluzione di estratto di campeggio, un liquido intensamente colorato in nero (Runge).

I sali più adatti a questo scopo sono il cromato ed il bicromato di potassio.

Il cromato dà però colorazione più netta e più intensa del bicromato, e gli inchiostri formati con esso, presentano maggior resistenza di quelli a base di bicromato: ciò è probabilmente causato dal fatto che

una metà dell'acido cromico contenuto nel bicromato, si trova colla base in combinazione meno stabile dell'altra metà e può agire sulla sostanza organica, decomponendola.

Non è ancora completamente noto a che cosa sia dovuta la colorazione di tali inchiostri: l'opinione più accettata è quella che ammette, anche in questo caso, la formazione di speciali prodotti di ossidazione della emateina.

Gli inchiostri al cromato si preparano aggiungendo direttamente all'estratto di campeggio ottenuto al solito, la quantità stabilita di cromato giallo. Si agita, si prova la colorazione dello scritto: se essa varia dal violetto al rossastro vi si aggiunge ancora del cromato fino ad ottenere una bella colorazione nera-bleu.

Tali inchiostri hanno ottime proprietà: sono molto neri, di lunga durata e di poco costo. Danno uno scritto di un bel nero, che resiste ai lavaggi con acqua ed anche a parecchi agenti chimici. Essi però hanno l'inconveniente di coagulare qualche volta per cause ancora non note: in seguito alle ricerche di Stein tale danno può evitarsi aggiungendovi un po' di sublimato corrosivo: Viedt propone invece il carbonato di sodio: secondo Böttger basta allo scopo escludere l'inchiostro dal contatto dell'aria.

In luogo del cromato di potassio sono stati proposti anche il cloruro o l'acetato di cromo: Perger ha proposto di sostituire negli inchiostri di campeggio al cromato di potassio il volframato di potassio, che riscaldato con l'estratto di legno di campeggio ed addizionato di acido acetico dà un inchiostro colorato intensamente in nero-violetto.

Invece dell'estratto di campeggio si può usare direttamente per la preparazione degli inchiostri la emateina. Gli inchiostri di emateina, che si presentano di un bel nero brillante e lucido, possono presentare

reazione alcalina o acida: quelli a reazione alcalina si preparano sciogliendo l'emateina nell'acqua a temperatura ordinaria, aggiungendovi carbonato di sodio e quindi la soluzione di cromato di potassio, gomma ed un po' di acido fenico. Per quelli acidi si scioglie l'emateina nell'acqua a temperatura non superiore a 39°, si acidifica con acido solforico diluito e vi si aggiunge una soluzione di solfato ferroso ed un po' di acido cloridrico.

Dobbiamo ora dire qualche cosa degli inchiostri tannici a base di vanadio. Abbiamo visto che Berzelius avendo trovato che il vanadato ammonico dà origine, con una soluzione di acido tannico, ad un liquido intensamente colorato in nero, per primo propose (1832) di sostituire al ferro l'acido vanadico e di preparare quindi un inchiostro per semplice aggiunta di vanadato ammonico ed un estratto filtrato di galle. Fu solo però molto più tardi (1889) che l'Appelbaum riprese in esame il concetto di Berzelius e trovò però che gli inchiostri di vanadio sono soggetti a scolorare abbastanza sensibilmente: più recentemente Mitchell ha confermato i risultati di Appelbaum per quanto riguarda gli inchiostri di estratto di galle e di vanadio: egli ebbe però ottimi risultati da inchiostri a base di acido gallotannico e di vanadio. Lo stesso Mitchell concluse anche che all'acido vanadico si possono applicare le deduzioni di Schluttig e Neumann per i sali di ferro, che cioè esso dà composti colorati con i corpi contenenti tre ossidrili liberi, adiacenti. Infatti l'acido gallico, l'estratto di campeggio, l'ematosilina ed il pirogallolo si combinano con il metavanadato ammoniaco dando origine a veri inchiostri neri, mentre il fenolo e l'acido benzoico, ecc., non formano composti di tal genere.

Gli inchiostri a base di vanadio sono ottimi, tanto che possono benissimo essere classificati fra gli in-

chiostri di sicurezza: essi infatti danno uno scritto che mentre quando è fresco si presenta sensibile all'azione degli acidi, degli alcali e del cloro, col tempo non risente quasi più l'azione di tali reagenti chimici mentre la sua colorazione passa dal nero debole al nero-verde intenso.

Essi danno uno scritto assai brillante e non intaccano affatto le penne: con gli acidi non si scolorano completamente se non quando l'acido è molto concentrato; con gli alcali assumono tinta giallastra, con il cloro, il bromo ed il permanganato di potassio perdono alquanto della loro intensità, ma non scompaiono completamente, e lo scritto resta sempre in ogni caso leggibilissimo. Hanno però l'inconveniente di costare un po' troppo, in causa del costo elevato del vanadato ammonico, ma è però da notare che per annerire una non indifferente quantità di estratto tannico, sono sufficienti poche gocce di soluzione di vadanato.

Abbiamo fin qui trattato specialmente di inchiostri formati a base di acido gallo-tannico. Ma noi sappiamo che per la preparazione degli inchiostri possono prendersi a base, oltre che l'estratto di galle, anche numerosi altri estratti vegetali contenenti tannini, che, come vedemmo, si differenziano alquanto da quelli di galla. Quantunque tali inchiostri non presentino tutte le buone qualità degli inchiostri di galle, pure, poiché in qualche caso il loro prezzo di costo può essere notevolmente inferiore a quello degli inchiostri a base di acido gallo-tannico, non è inutile conoscere quali, fra gli svariati materiali tannici, all'infuori delle noci di galla, diano i più soddisfacenti risultati.

Quali di tali estratti vegetali sieno i più adatti, già vedemmo quando riportammo le conclusioni degli studi di Schluttig e Neumann: essi stabilirono che, all'infuori delle noci di galla, i materiali tannici, a

seconda del valore decrescente che presentano, si possono porre nella serie seguente: sommacco, galloni, vallonea, mirabolani, divi-divi, algarobilla, quercitrone, legno del Brasile, legno giallo, di quercia, di castagno, di abete del Canada, kino, quebraco, catecù e legno di pino.

Gli estratti di tali materiali, contengono sempre una notevole quantità di sostanze estranee al tannino, che sono causa della differente colorazione da essi presentata quando vengano in contatto con i sali di ferro. Essi danno colorazioni variabili dal verde al bruno al rossastro: per evitare che anche gli inchiostri finiti presentino tale inconveniente, essi vengono di solito addizionati con qualche colore derivato dal catrame: molto opportuno è l'uso del carmino di indaco. Anche in tali prodotti è naturalmente necessaria l'aggiunta della gomma o della destrina come addensante: sempre necessaria è quella di acido fenico, perchè essi sono facilissimamente soggetti a rapido e completo ammuffimento.

In certi casi, quando si usino tali materiali tannici, si usa sostituire il sale di ferro con allume, che dà origine a colorazione nera per formazione di lacche speciali. Tali lacche sono insolubili nei liquidi alcalini, ma solubili in quelli acidi: è quindi necessaria l'aggiunta di una determinata quantità di un acido. Quando poi con essi si scriva, si ottengono scritti non troppo intensamente colorati; ma poichè, come vedemmo per gli inchiostri di alizarina, l'acido viene neutralizzato in parte dall'ammoniaca dell'aria ed in parte dalla calce contenuta nella carta, la lacca ha modo di precipitare sulla carta e di fornire così scritture intensamente colorate.

CAPITOLO IX

Inchiostri a base di colori derivati dal catrame ed inchiostri colorati.

5 1/2

Gli inchiostri a base di colori di anilina sono molto usati in commercio in causa della loro facile preparazione e del basso prezzo al quale possono essere venduti. Essi però non possono nè devono essere adoperati come inchiostri da documenti, in causa della loro debole resistenza all'aria ed alla luce e della facilità colla quale possono essere cancellati dalla carta per mezzo di reagenti chimici. Hanno però il vantaggio di presentare reazione completamente neutra e di non attaccare quindi in alcun modo le penne di acciaio, di non corrodere la carta, di non dare depositi o incrostazioni e di non alterarsi nei calamai. Essi consistono in una soluzione acquosa dei differenti colori, alla quale si aggiunge una soluzione di buona gomma o di destrina per rendere l'inchiostro un po' più spesso ed impedirgli di spandersi sulla carta.

Per la loro fabbricazione sono naturalmente da preferirsi quei colori derivati dal catrame che sono solubili nell'acqua, per evitare di dovere aggiungere alla soluzione dell'alcool, che essendo facilmente volatile, causerebbe, colla sua evaporazione, la precipitazione in seno al liquido della sostanza colorante insolubile nel-

l'acqua. È necessario poi aver riguardo alla diversa resistenza che i colori presentano alla luce, ed alla loro diversa intensità colorante: per il che è diversa la quantità di colore da adoperarsi nella fabbricazione: in alcuni casi anche può accadere che la aggiunta di colla o di destrina fatta allo scopo di ispessire il prodotto, provochi un intorbidamento o una precipitazione nel liquido della sostanza colorante: ad ovviare a tale inconveniente si adopera spesso come addensante lo zucchero, il cui uso però dà prodotti che facilmente diventano vischiosi. È da tenersi presente, quando si vogliono preparare inchiostri con la mescolanza di colori diversi per ottenere nuances speciali, di usare sostanze coloranti che, in relazione alla loro natura acida o basica, possano coesistere in una soluzione senza scomporsi.

Per la fabbricazione degli inchiostri a base di colori di anilina, vengono generalmente usate le sostanze seguenti:

per gli inchiostri neri: il bruno di Bismarck, l'indofenina β , il nero diammina, la nigrosina, l'indulina, il nero di naftilamina;

per gli inchiostri bleu: l'indulina solubile, il bleu alcalino, il bleu per cotone, il benzoblu, il bleu di metafenilene, il bleu di parametilene, il toluen-bleu l'indamina;

per gli inchiostri viola: un miscuglio di inchiostri ottenuti con bleu di metilene e safranina, rubramina o pironina, il violetto metile, il violetto acido;

per gli inchiostri rossi: fucsina acida, eosina, rosso ponceau, scarlatto brillante, eritrosina, cianosina;

per gli inchiostri color arancio: arancio alcalino, arancio per cotone, arancio oro, arancio d'acridina R, miscuglio di rosso safranina con euramina;

per gli inchiostri gialli: auramina, auranzia, giallo-oro, giallo metanilico;

per gli inchiostri verdi: verde diamante, verde malachite, verde brillante, verde metile.

Si preparano poi coll'alizarina i cosiddetti inchiostri alcalini di alizarina, formati di alizarina in pasta, la cui colorazione è modificata per aggiunta della stessa quantità di soda caustica. A seconda della alizarina adoperata, si ottengono colorazioni diverse: così l'alizarina in pasta dà colorazione rossa, il bleu di alizarina ne dà una verde, il nero di alizarina ne dà una bleu, il bordeau di alizarina, rosso-violetta, la β -mononitro-alizarina la dà invece rosso-fucsina. Questi inchiostri però, in causa della loro forte reazione alcalina, corrodono fortemente la carta.

Gli inchiostri di anilina sono usati per lo più in soluzioni variabili dal 5 al 10 ed anche al 20 %: sono molto fluidi e servono perciò molto bene come inchiostri per penne stilografiche.

A questi inchiostri di anilina è da aggiungere anche quello ottenuto con nero di anilina, il quale però si differenzia enormemente dai sopradetti. Infatti il nero di anilina è un colore insolubile nell'acqua, e si deve quindi, per poterlo usare, sospenderlo nel liquido in modo che esso venga depositato sulla carta sotto forma di polvere finissima, oppure produrlo sulla carta stessa per mezzo della reazione fra il cloridrato di anilina ed i sali di rame: di questo però, per le sue proprietà speciali, diremo meglio quando parleremo degli inchiostri di sicurezza, in quanto esso può veramente considerarsi come tale.



Oltre che con colori di anilina, gli inchiostri colorati possono venire preparati anche con sostanze diverse. Così si hanno, gli inchiostri con colori minerali e quelli con colori vegetali: per quelli di natura minerale

si usano le polveri metalliche d'oro o d'argento, finissimamente divise e tenute sospese nel liquido con gomma, zucchero o albumina: la loro preparazione non è fondata sopra alcuna reazione chimica, ma soltanto sulla massima suddivisione delle polveri nel liquido denso: il cinabro, lo ioduro di piombo, le leghe metalliche in polvere, i sali di rame, l'acido cromico e i suoi sali, i sali di cromo, il bleu di Prussia; colori di natura organica usati sono: il legno giallo, il legno rosso ed il campeggio, l'indaco ed il carmino d'indaco, la cocciniglia, la radice di curcuma, la gomma-gotta, la gomma lacca ecc.

Uno dei migliori inchiostri bleu ottenuti con una sostanza della natura delle suddette è quello preparato con bleu di Prussia, fondato sul fatto che tale sale è solubile in una soluzione di acido ossalico, dando un liquido di colore bleu carico. Quando è preparato da qualche tempo, il bleu di Prussia necessita, per sciogliersi completamente, un lungo trattamento con acido cloridrico o solforico concentrato con consecutivo lavaggio con acqua; quando però è precipitato da poco è facilmente solubile nell'acido ossalico. Perciò lo si prepara versando a poco a poco una soluzione di cloruro ferrico in un leggero eccesso di ferrocianuro di potassio, operando con soluzioni molto diluite. Si aggiunge poi fino a soluzione una soluzione concentrata di acido ossalico e si diluisce fino ad ottenere la tinta desiderata. Si ha però così un prodotto poco facilmente conservabile. Oltre al suo prezzo piuttosto elevato, tale inchiostro, pur non attaccando facilmente le penne, corrode fortemente e rapidamente la carta, per la presenza dell'acido ossalico.

Un inchiostro bleu non facilmente asportato dalla carta con lavaggi anche prolungati si ottiene anche per semplice soluzione di carmino d'indaco nell'acqua in cui sia sciolta della gomma.

Poco usati sono gli inchiostri di color bruno, per la difficoltà di ottenere un tono di colore gradevole. Uno dei più semplici è quello formato con una soluzione di permanganato di potassio in acqua, che produce sulla carta colorazione bruna dovuta alla ossidazione della sostanza organica della carta per mezzo del permanganato e alla precipitazione dell'ossido di manganese. Anche col mallo fresco delle noci, lasciate dapprima fermentare e poi sottoposte ad ebollizione si ha un liquido che reso alcalino con potassa può servire allo scopo. Anche il catecù può usarsi con buoni risultati.

Per gli inchiostri gialli è suggerito l'uso del bicromato di potassico sciolto in acqua e addizionato di acido solforico concentrato, la gomma gotta sciolta in alcool ed addizionata di acqua e di gomma arabica, la curcuma, le bacche del *Ramnus infectoria* L., lo zafferano, il legno giallo con allume ed acqua.

Gli inchiostri colorati in verde si ottengono quasi sempre col miscuglio di inchiostri bleu e gialli: in tal modo si possono preparare coi toni di colore desiderati. Si usava una volta il verderame, con l'acido tartarico: ma esso fu poi abbandonato in causa del suo potere venefico. La sua colorazione era dovuta alla formazione di tartrato di rame che restava disciolto nell'eccesso di acido tartarico e nell'acido acetico che si rendeva libero in seguito alla reazione. Meglio si preparano con indaco, gomma ed acido picrico, con bleu di Prussia solubile e gommagotta, con bicromato di potassio, acido solforico ed alcool; fu anche proposta la soluzione di acetato di rame in ammoniaca, con cui si hanno scritti colorati in bleu che si cambiano poi in verde. La colorazione presentata dagli inchiostri verdi preparati con inchiostri gialli ed azzurri, è basata sul fatto fisico che tali due colori sono complementari del verde, cioè che il miscuglio dei due produce appunto il color verde.

Svariate sono poi le materie prime che si possono adoperare per preparare inchiostri rossi. I migliori sono preparati con la cocciniglia, col legno di Fernambuco e col carminio. Per preparare quelli col legno di Fernambuco, si mescola l'estratto del legno con allume e gomma arabica e gomma adragante: si ha la formazione di una lacca fra la materia colorante del legno e l'allumina: fu proposta anche l'aggiunta all'estratto di cloruro di zinco. Per quelli di cocciniglia si consiglia di trattare a lungo la cocciniglia polverizzata con una soluzione di carbonato di soda o di ammoniaca; ed aggiungervi quindi dell'allume e dell'acido tartarico: quelli di carminio si ottengono facilmente per riscaldamento del carminio con una soluzione di ammoniaca o di cloruro ammonico e di gomma: il colore è dovuto in questo caso alla formazione di carminato di ammonio: essi però si scompongono per l'evaporazione della ammoniaca: una aggiunta di questa è sufficiente per ripristinarli. È stata consigliata anche l'addizione di acido citrico o tartarico.

Gli inchiostri violetti si possono avere da quelli preparati con colori vegetali, mescolando inchiostri rossi e bleu; si hanno in tal modo toni di colorazione che non possono in alcun modo competere per bellezza con quelli dei derivati dal catrame, ma che presentano però maggior resistenza alla luce. Anche l'estratto di campeggio, con gomma ed allume può dare un inchiostro di color violetto.

CAPITOLO X

Inchiostri diversi

(copiativi, ettografici, di sicurezza, simpatici,
per biancheria, per il vetro, per i metalli;
inchiostri solidi, in polvere, ecc.).

Si dicono inchiostri copiativi quegli inchiostri che danno scritti i quali possono venir trasportati con mezzi meccanici molto semplici ed alla portata di ogni persona, sopra un altro foglio di carta, di natura speciale, ottenendosi in tal modo la copia esatta dello scritto che si è eseguito. La loro particolarità consiste specialmente nel fatto di non asciugare così rapidamente come fanno gli inchiostri comuni, di conservare cioè una certa umidità anche dopo un certo tempo. Essi si possono preparare con qualunque degli inchiostri a base di tannino e di ferro, o di legno campeggio, ecc., purchè vi si aggiunga una sostanza igroscopica, alla quale è appunto affidata la particolarità di asciugare difficilmente. Come tale si usa generalmente lo zucchero, la destrina, il glucosio, la glicerina od anche una piccola quantità di cloruro di calcio. È da aversi attenzione di non aggiungere una troppo forte quantità di tali sostanze, che in questo caso l'inchiostro non asciugherebbe più e lo scritto resterebbe sempre appiccaticcio.

Si mostrano più adatti alla preparazione degli inchiostri copiativi, gli inchiostri di alizarina e campeggio e di colori di anilina, che non devono il loro potere colorante alla presenza di un precipitato tenuto sospeso nel liquido. Ciò perchè nei primi la sovrapposizione del foglio di carta su cui si imprimerà la seconda copia, asporta meccanicamente quasi tutta la sostanza colorante, lasciando lo scritto principale quasi incolore, il che non avviene per i secondi.

È però da rilevarsi che poichè cogli inchiostri copiativi, si devono ottenere almeno due copie di uno stesso scritto, il loro potere colorante dovrà essere maggiore di quello degli inchiostri semplici: essi dovranno essere più concentrati rispetto alla sostanza colorante. Nè è però da raggiungere l'eccesso opposto, cioè quello di introdurre una troppo forte quantità di colore, chè in questo caso si avrebbero facilmente scritti sbavati e perciò quasi illeggibili tanto nella copia che nell'originale. Si hanno inchiostri copiativi che possono dare tre e fino a quattro copie di uno stesso scritto quando sieno usati con una penna non troppo sottile in modo da depositare sullo scritto una quantità relativamente forte di liquido.

È noto come si fa avvenire la copia: basta allo scopo distendere sopra lo scritto un foglio sottile di carta senza colla, inumidito leggermente con acqua e sottoporlo ad una leggiera pressione nel torchietto per copie.

Molto simili ai copiativi sono gli inchiostri ettografici, quelli cioè che da un solo scritto permettono di ottenere una numerosa serie di copie, da 60 fino a 100, tutte distintamente leggibili. Naturalmente le ultime avute si mostrano di intensità notevolmente inferiore alle prime. Per questo scopo si usano gli ettografi, che sono preparati nel modo seguente: si fa sciogliere a bagno-maria in acqua della gelatina bianca di buona

qualità, nella misura del 5 0/0, vi si aggiunge della glicerina, quindi la si versa sopra un piatto rettangolare di latta, munito di bordi rilevati. Per raffreddamento la soluzione di gelatina si rapprende in una massa gelatinosa la cui superficie si presenta elastica, abbastanza resistente al tatto, unita e liscia. Si scrive sopra un foglio di carta coll'inchiostro ettografico, e quando lo scritto è asciugato completamente, si distende il foglio dalla parte dello scritto sulla superficie della gelatina passandovi sopra con un pannolino liscio e premendo leggermente. In tal modo l'inchiostro si fissa sulla gelatina. Levando la carta si ha così sulla gelatina la copia, rovesciata, dello scritto, sulla quale basta applicare dei fogli di carta di buona qualità e molto liscia, appena inumiditi e passarvi sopra con moderata pressione, per ottenerne copie di bell'aspetto e completamente utilizzabili.

Una volta ottenuto il numero di copie desiderato, si lava con acqua tiepida la superficie della gelatina per asportarne l'inchiostro rimastovi aderente; l'ettografo è così nuovamente adoperabile.

Per questi inchiostri è naturale quindi debba aversi specialmente di mira che essi contengano una fortissima quantità di sostanza colorante, perchè da questa dipende il numero di copie che si possono tirare e la intensità della tinta dello scritto. Essi si fabbricano quindi esclusivamente con colori derivati dal catrame e con glicerina: la sostanza colorante deve essere facilmente solubile nell'acqua: essi ne contengono fino a 20 volte di più di quelli comuni: alcune volte per aumentare la solubilità del colore si può aggiungervi anche un po' di alcool.

Si preparano molto semplicemente impastando a 40-50° la quantità necessaria di colore nella quantità pesata di glicerina, aggiungendovi quindi la quantità necessaria di acqua a poco a poco, seguitando ad

agitare, ed addizionandovi, ove occorra per completare la soluzione, un po' di alcool a 50°. Tali inchiostri si preparano generalmente di color viola, bleu, verde o rosso, poichè i colori neri danno di solito un numero troppo piccolo di copie.



Gli inchiostri di sicurezza, detti anche incancellabili o da documenti, sono, come lo dice la parola, quegli inchiostri che non possono in alcun modo cancellarsi dalla carta nè con mezzi chimici nè con mezzi meccanici. Per capire quale sia il valore che a tali proprietà si attribuiscono, basta pensare che con essi si stendono i documenti; essi devono quindi essere resistentissimi all'azione del tempo, per permettere la conservazione dei documenti stessi, e ne deve essere impossibile la cancellazione per evitare i falsi che facilmente potrebbero essere commessi. Debbono quindi contenere sostanze di natura tale da penetrare profondamente nello spessore della carta e dalla loro preparazione devono essere escluse quelle che possono facilmente scomporsi sotto l'azione di reagenti chimici diversi, scolorandosi completamente. Non possono quindi a questa categoria appartenere gli inchiostri tannici nei quali la sostanza organica è facilmente soggetta a decomposizione.

Una delle sostanze, anzi forse la sola, che non può in alcun modo andare soggetta a cambiamenti col mezzo di reagenti chimici, è il carbone in polvere finissima, che viene usato appunto per la preparazione degli inchiostri della China; questo è l'inchiostro che meglio di tutti si presta allo scopo. È da notarsi però che il carbone, anche in polvere finissima, non penetra negli strati profondi della carta, specialmente se essa è fortemente incollata, per cui anche esso può realmente

essere asportato dalla carta con mezzi meccanici, o con prolungati e successivi lavaggi.

Già dicemmo che questo inchiostro è conosciuto fin dai tempi più antichi e che la sua patria è l'India. Per la sua preparazione si usano neri diversi: il migliore, quello usato per i più fini, è il nero di lampada o il nero fumo ottenuto per combustione di legni resinosi, lavato con soluzioni alcaline o con alcool per liberarlo dalle sostanze resinose e con acido solforico diluito per separarlo dai sali minerali che sempre contiene.

Furono proposti anche il carbone di canfora o quello di carta e di biancheria.

Il nero di lampada si prepara ora industrialmente allo stato puro per combustione incompleta di sostanze grasse o resinose, quali gli olii e le essenze di trementina, facendo avvenire la combustione in camere speciali in presenza di una insufficiente quantità di aria. Per gli inchiostri inferiori si adoperano neri di sughero, di cotone, di graspi d'uva, ecc.

La preparazione di questi inchiostri è delle più semplici. Basta all'uopo triturare finissimamente la sostanza carboniosa, assieme a della gelatina d'ossa, e comprimere la pasta ottenuta entro gli appositi stampi, per ottenere i bastoncini di inchiostro di China. Quando si vogliono usare, se ne scioglie una piccola quantità con poca acqua in un adatto recipiente. Questo il modo generale di preparazione, cui però furono proposte numerose modificazioni, sia riguardo alle sostanze da usare, sia al metodo da seguire. Così al nero fumo ed al nero di lampada si propose di sostituire il catrame che resta nella distillazione secca del legno, polverizzato finamente dopo completo essiccamento. Tale catrame è solubile negli alcali, dando composti analoghi ai saponi: colla soda dà però composti gelatinosi anche a forte diluizione. Per questo

prodotto, che si conserva molto bene e presenta ottime qualità, non è necessaria l'aggiunta della gomma: esso non è però di un bel nero, ma di un bruno carico. Può essere asportato, in parte solamente, con prolungati lavaggi con acqua.

Fu anche proposta l'aggiunta, a tali inchiostri carboniosi, di indaco, di cloruro ammonico, di zucchero, ecc., oppure anche di inchiostri di galle e ferro. Un'altra formula consiglia l'aggiunta di un liquido ottenuto per trattamento a caldo di colofonia con soda caustica, e di carbonato di soda e gomma al nero di lampada.

Il Bizio propose di sostituire il carbone con nero di seppia (*Sepia officinalis*) che secondo un'analisi di Girod è formato di acqua 60, sostanze minerali 8.6, sostanza organica insolubile 30.64, sostanze estrattive 0.86 %. La sostanza minerale contiene calcio, magnesio, sodio, potassio, ferro, carbonati, solfati e cloruri. La sostanza colorante nera è insolubile in acqua, alcool, etere e negli acidi, meno che nel nitrico; essa ha la composizione: C = 53.6, H = 4.04, N = 8.8, O = 33.56.

Allo scopo si secca completamente il nero di seppia, lo si polverizza e lo si tratta con egual peso di acido nitrico diluito con due volumi di acqua, lasciandovelo a contatto finchè si è disciolta tutta la sostanza gialla contenuta nel nero. Lo si lava quindi a più riprese con acqua fino ad eliminazione totale dell'acido, e lo si fa bollire con una soluzione alcalina di carbonato ammonico e potassico (5 %).

Si ha così la soluzione di quasi tutta la sostanza nera: tale soluzione è poi concentrata fino alla voluta intensità: vi si aggiunge in seguito la gomma; il prodotto così ottenuto è solubilissimo nell'acqua, non forma deposito nel calamaio, ma però non è troppo difficilmente asportabile, almeno in parte, dalla carta

Tale sua dannosa proprietà scompare col tempo. L'acido solforico anche concentrato, mentre distrugge la carta, non ha azione sullo scritto: l'acido nitrico lo ingiallisce, l'acido cloridrico e gli acidi organici non hanno effetto. Il cloro lo fa diventare di colore aranciato.

Basandosi poi sul fatto che gli inchiostri da stampa formati a base di olii e di grassi, sono indelebili, essi furono proposti come inchiostri da scrivere. Al loro uso si oppone la proprietà di non essere punto scorrevoli dalla penna.

Oltre a quelli a base di carbone, numerosi e di svariata preparazione sono gli inchiostri di sicurezza proposti per gli usi comuni. Alcuni di essi sono basati sulla proprietà di alcune sostanze le quali, rese prima solubili, danno poi sulla carta uno scritto che è completamente insolubile quando sia asciugato.

Una tale proprietà si riscontra nella gomma-lacca la quale si scioglie nelle soluzioni acquose di borace, dando liquidi rossastri, che possono essere usati come inchiostri quando vi sia stato aggiunto il 2 % di nigrosina (gomma lacca 15, borace 8, gomma arabica 8, acqua 130). Invece della nigrosina si può aggiungervi del nero di lampada o un qualche altro colore del catrame che abbia reazione alcalina. Essi danno scritti che hanno in principio colore bruno-rossastro e che presentano ottime qualità di resistenza alla luce ed agli agenti chimici. Sono però attaccati dalle soluzioni alcaline, senza però esserne completamente cancellati. Inchiostri di tali qualità si hanno anche mescolando con soluzioni di gomma-lacca nel borace, gli inchiostri di campeggio e cromo o di campeggio e ferro.

Braconnot ha proposto di preparare un inchiostro di sicurezza facendo bollire per un paio di ore dei ritagli di pelle con zolfo e potassa. Si evapora fino a secco, agitando con cura, finchè la massa è ridotta pastosa, si

riprende con acqua e si ha così una soluzione di color bruno, che dopo filtrazione fornisce un inchiostro molto resistente alla luce, agli acidi ed alle soluzioni alcaline.

Kindt prepara un inchiostro indelebile con miele sciolto in acqua, acido solforico fumante e carmino d'indaco: Spiller scioglie l'indaco nell'acido solforico quindi vi aggiunge una densa mucillagine di gomma e zucchero. Ambedue questi inchiostri danno scritti che diventano assolutamente indelebili e di un bel colore nero quando si passi sullo scritto un ferro da stirare caldo: in tal modo l'acido solforico decompone lo zucchero e la gomma, ed il carbone prodotto da tale decomposizione resta fissato nella massa della carta. Essi sono però fortemente acidi e non possono essere adoperati con penne metalliche.

Il Trail in seguito ai suoi studi su tale argomento propose una soluzione di glutine nell'acido pirolegnoso, mescolato a nero fumo: si fa la soluzione a caldo del glutine nell'acido, si diluisce con acqua fino all'acidità di circa il 5⁰/₀, e si mescola il 2⁰/₀ di nero fumo ed il 0.30 di indaco. Questo inchiostro ha un bel colore e scorre bene dalle penne, penetra profondamente nella carta e presenta ottima resistenza agli agenti chimici.

Per preparare inchiostri indelebili fu poi anche proposto il nero di anilina. Come per l'inchiostro della China, si ha però l'inconveniente di aver a che fare con una sostanza insolubile, per cui è necessario che essa venga tenuta sospesa nel liquido a mezzo di addensanti: si ha così un inchiostro poco scorrevole.

Invece del nero di anilina già preparato, si propone di adoperare delle sostanze solubili, che reagendo fra di loro possano dare origine al nero di anilina, il quale trovandosi così allo stato di estrema divisione resta sospeso nel liquido che funziona da veicolo. Ma non si hanno però risultati soddisfacenti: infatti mescolando due soluzioni di cloridrato di anilina e di un

sale di rame, si ha bensì la formazione di nero di anilina, ma l'inchiostro formato assume colorazione verde, ed annerisce soltanto in seguito: non solo, ma in breve volgere di tempo il nero di anilina si deposita al fondo.

Invece del nero di anilina fu anche proposta la nigrosina solubile, che in realtà non ha colore nero, ma azzurro molto intenso, che appare quasi nero: l'inchiostro che essa forma quando sia sciolta nell'acqua nella proporzione di circa l'1^o/₀, non ha bisogno di addensanti, è molto scorrevole dalla penna, e dà caratteri che quando sono asciutti non vengono cancellati dagli acidi, assumendo con questa colorazione azzurra.

Coll'indulina al 2^o/₀ si ha pure un liquido che può servire allo scopo.

Il Puscher, consiglia di aggiungere all'inchiostro di nero di anilina un po' di alcool (15^o/₀) per sciogliere il nero, qualche po' di acido cloridrico (3^o/₀) e, al solito, della gomma. In tal modo il nero non si deposita più al fondo: non si può però con tale inchiostro scrivere con penne metalliche.

Anche l'inchiostro al tannino ed al vanadio, proposto da Berzelius e che si prepara aggiungendo ad un estratto di galle una piccolissima quantità di vanadato ammonico, è da considerarsi un inchiostro di sicurezza.

Di tale inchiostro già vedemmo più indietro le ottime qualità e le proprietà che ne fanno uno dei migliori preparati attualmente conosciuti.

Un altro mezzo proposto per ottenere inchiostri indelebili è quello di far entrare nella loro composizione delle sostanze che intacchino leggermente la carta, in modo che, anche dopo avvenuta la cancellatura o l'asportazione dello scritto, ne restino sulla carta tracce ben visibili. Così si usarono gli acidi o le basi, o miscugli di altre sostanze dalla cui reciproca azione si generassero sostanze corrosive. La Commissione no-

minata dalla Società di Incoraggiamento di Parigi per esaminare tale questione e suggerire i mezzi adatti ad ovviare agli inconvenienti, suggerì l'uso di inchiostro di China stemperato in acido cloridrico diluito fino a gradi 1.5 dell'areometro Baumé. Secondo il Dumas, che fu appunto il relatore della suddetta proposta, si deve dare la preferenza, per gli inchiostri indelebili, a quelli preparati a base di carbonio, perchè tale sostanza è la sola che è inattaccabile da tutti gli agenti chimici; esso però può essere con relativa facilità asportato meccanicamente dalla carta. A questo riguardo appunto, l'aggiunta dell'acido ha lo scopo di far penetrare la sostanza carboniosa nella carta: bisogna però tener presente che su di ciò influisce grandemente anche la qualità della carta, che se è troppo fortemente incollata, impedisce completamente la penetrazione della sostanza colorante.

In questo caso il Dumas propone di aggiungere una più forte quantità di acido, oppure di inumidire leggermente la carta su cui si scrive. Recenti esperienze hanno dimostrato che anche in questo modo non si può avere assoluta sicurezza che gli scritti non vengano cancellati.

Può servire allo scopo anche un miscuglio di una soluzione di acetato di manganese col nono del suo volume di acido acetico ed inchiostro di China. Lo scritto ottenuto con tale inchiostro, viene reso indelebile sulla carta con vapori di ammoniac.

Un buon inchiostro che resiste agli acidi, alle basi ed agli ipocloriti, sembra essere quello preparato con una mescolanza di nero di lampada (10%) in vetro solubile. Per azione della anidride carbonica dell'aria, si mette in libertà l'acido silicico e contemporaneamente si forma del carbonato sodico. L'acido silicico precipitato trattiene le particelle di carbone. Qualora con tale inchiostro si debbano scrivere dei

documenti da conservarsi, è necessario asportare il carbonato di sodio formato, che potrebbe danneggiare la carta: ciò si compie tenendo immersa per qualche tempo la carta in acqua o meglio in acido acetico diluito, lavandola poi con acqua pura.

Scritture indelebili si hanno anche con inchiostri del tutto diversi purchè usati con carte preparate in modo speciale. Così il Ballaude aveva proposto di spalmare la superficie della carta con calomelano nella quantità dal 4 all'8 % del peso della carta, oppure di introdurre tale composto nella pasta della carta nella quantità dal 20 al 30 %. Su tale carta si scrive poi con un inchiostro che contenga dell'iposolfito di sodio e dell'allume (acqua con 4-5 % di gomma, 1000 p.: allume 40-60, iposolfito 25-50). Per azione dell'iposolfito sul calomelano si ha formazione di una colorazione nera che viene fissata sulla carta dall'allume, e che, quando il calomelano è mescolato alla pasta della carta, non può in alcun modo essere asportata.

Un altro procedimento è quello di impastare assieme alla carta un miscuglio di un sale di ferro e di un ferrocianuro insolubile nell'acqua ma solubile negli acidi, come ad es. il ferrocianuro di piombo: scrivendo con una soluzione di un acido si ha la formazione di bleu di Prussia nei punti sui quali ha avuto azione l'acido: tale carta presenta rispetto alla precedente il vantaggio di non essere velenosa.

Si usano ancora come carte di sicurezza, carte ricoperte di un disegno finissimo e complicato prodotto con inchiostri da stampa o con inchiostri facilmente cancellabili, carte colorate in pasta con tornasole, curcuma, indaco solubile: altre mescolate in pasta con fibre vegetali o animali, colorate diversamente con colori sensibilissimi agli acidi o alle basi: in questo modo si rende visibilissima qualunque traccia anche minima di cancellatura. Fu anche proposto di mesco-

lare alla pasta della carta un sale di ferro insolubile (borato, tartrato, arseniato), un sale di manganese insolubile (carbonato, solfato, borato, arseniato, antimoniato), un cianuro insolubile e non colorato (di ferro, di manganese, di zinco o di piombo), del carbonato di calcio e del solfato d'indaco. La carta così preparata diventa bleu cogli acidi, bruna col cloro e cogli ipocloriti, marrone cogli alcali.

Anche la carta Mozard che contiene nella pasta del ferrocianuro di manganese, diventa bleu con l'acido cloridrico, giallo-ocra con le basi, bruna, per formazione di sesquiossido di manganese, con il cloro e gli ipocloriti. Ma tali colorazioni però scompaiono tutte con l'ammoniaca e con l'acido ossalico diluito, oltre che con l'acido solforoso e tartarico.



Inchiostri simpatici sono quelli che, quando sieno usati per scrivere, non danno sulla carta segni visibili neanche dopo asciugamento, ma che per trattamento con determinati mezzi chimici o fisici (calore) si rendono manifesti e leggibili.

Non hanno grande importanza nella pratica e sono usati solamente quando non si voglia far conoscere ad altri ciò che si scrive.

Sono noti, come vedemmo, fino dall'antichità: così Plinio suggerisce di scrivere col latte e di spargere poi, sopra lo scritto, quando lo si voglia leggere, della polvere finissima di carbone, che aderisce allo scritto e lo rende leggibile. Gli inchiostri simpatici moderni però sono tutti fondati sopra vere reazioni chimiche. Il primo inchiostro simpatico basato sopra una reazione chimica fu proposto dal Waitz nel 1805.

I più semplici sono quelli che si rendono manifesti per azione del calore: essi sono formati da sugo di

limone, di cipolla, di aglio ecc.: esposti al calore imbruniscono leggermente.

Può servire anche allo stesso scopo una soluzione di un idrato alcalino o di acido solforico (2%) in acqua.

Anche da soluzioni diluite di cloruro di cobalto o di acetato di cobalto e cloruro potassico, si ottengono scritti quasi completamente invisibili, che danno, per riscaldamento, colorazioni azzurre piuttosto intense; il colore scompare di nuovo col raffreddamento: tale proprietà è basata sul fatto che mentre il cloruro di cobalto contenente acqua di cristallizzazione è solo leggermente roseo e quindi riesce invisibile sulla carta, lo stesso sale anidro è colorato fortemente in azzurro. Che tale sia la ragione di questi fenomeni si dimostra facilmente: basta all'uopo mettere in presenza di sostanze essiccanti nel vuoto uno scritto eseguito con cloruro di cobalto, per vederne comparire la colorazione azzurra.

Analogamente si hanno inchiostri simpatici con soluzioni diluite di solfato di rame e di cloruro di potassio; con bromuro di potassio e solfato di rame: il solfocianuro di cobalto ha le stesse proprietà, e basta per renderlo visibile il solo calore della mano.

Basandosi sulla teoria dei colori complementari, si possono pure ottenere inchiostri simpatici: così sappiamo che il color giallo e l'azzurro sono complementari del verde: se quindi noi scriviamo con una soluzione diluitissima di cloruro ferrico e di cloruro di cobalto, non si avranno segni visibili: per riscaldamento però il cloruro di cobalto dà colorazione azzurra, che unita al giallo del cloruro ferrico, produrrà colorazione verde.

Un brevetto inglese (Möller) per ottenere un inchiostro contemporaneamente simpatico e di sicurezza, propone di sciogliere 100 gr. di allume e 100 gr. di succo d'aglio in acqua, a caldo, ed aggiungervi 15 a

20 gocce di acido solforico. Per riscaldamento lo scritto appare di color nero.

Numerosi poi sono gli inchiostri simpatici basati su vere reazioni chimiche, che hanno cioè bisogno di essere trattati con determinati reagenti, per dare scritti visibili. Così può adoperarsi per scrivere una soluzione sufficientemente diluita di salda di amido ottenuta per ebollizione della fecola di patate; lo scritto comparirà in azzurro quando lo si tratti con soluzione diluita di iodio in ioduro di potassio, per la formazione di ioduro di amido.

È necessario però che la carta usata per scrivere non contenga affatto amido.

Uno scritto ottenuto con una soluzione diluita di un sale di ferro, si rende manifesto quando lo si inumidisca con una soluzione di ferrocianuro di potassio: per la reazione fra i due sali si forma ferrocianuro ferrico, di color bleu. Nello stesso modo lo scritto ottenuto con un ordinario inchiostro a base di ferro e di tannino, scolorato con acqua di cloro, può dare colorazione bleu per trattamento con una soluzione di un ferrocianuro; si ha colorazione nera se lo si tratta con solfuro ammonico, oppure lo si espone all'azione dell'idrogeno solforato.

La ragione di tale rinnovamento del colore dell'inchiostro, sta in ciò che per azione del cloro si era dapprima scomposto il sale organico, tannato o gallato di ferro, con formazione di un sale inorganico di ferro: questo, per azione del ferrocianuro o dell'idrogeno solforato, ha dato origine al ferrocianuro di ferro bleu, ed al solfuro di ferro nero.

Se si scrive con una soluzione ottenuta sciogliendo del ferro in acido cloridrico e nitrico e si tratta poi lo scritto con un solfocianuro alcalino, si ottiene una bella colorazione rosso-porpora dovuta alla formazione di solfocianuro ferrico, che torna a scomparire se si espone lo scritto ai vapori di ammoniaca.

Una soluzione di cloruro doppio d'oro e di potassio, dà con una soluzione di cloruro stannoso, un precipitato violetto di porpora del Cassius per riduzione del sale d'oro ad oro metallico finissimamente diviso. Analogamente agisce una soluzione al 10% di acido ossalico. Tali reazioni si possono utilizzare per la preparazione di inchiostri simpatici.

Anche uno scritto ottenuto con una soluzione di un sale di ferro, può dare, per trattamento con una soluzione di acido gallico, segni ben visibili: in questo caso ci si basa sulla stessa reazione che forma la base dei comuni inchiostri di tannino e ferro.

Si possono ancora utilizzare per la preparazione di inchiostri simpatici le seguenti reazioni: una soluzione di nitrato mercurioso dà con gli alcali caustici e carbonati o con ammoniaca una colorazione nera; l'acido salicilico o la resorcina danno coi sali ferrici colorazione violetta; i sali di rame con ammoniaca formano composti ammoniacali colorati fortemente in azzurro; una soluzione di nitrato d'argento dà scritti che sono incolori se conservati al riparo della luce, ma che si colorano in bruno se esposti ai raggi del sole per la riduzione del sale di argento; se si sciolgono in 100 di acqua, una parte di acetato di piombo, una di acetato di uranio ed una di citrato di bismuto, e si aggiunge ammoniaca fino ad ottenere soluzione limpida, si ha un liquido, che dà scritti che diventano visibili quando sieno esposti all'azione dell'idrogeno solforato: analogamente si ottiene con una soluzione di acetato di piombo neutro.

Una soluzione al 10% di acetato di piombo dà scritti che si colorano in giallo quando si trattino con un ioduro solubile: collo stesso reattivo si hanno segni di color rosso se si è usata per la scrittura una soluzione di cloruro mercurico; nel primo caso si forma ioduro di piombo giallo, nel secondo ioduro mercurico.

È da tener presente che non si deve eccedere nello ioduro, perchè ambedue i detti composti sono solubili in eccesso di reattivo.

Oltre ai suddetti, numerosi poi sono le ricette indicate per la preparazione di inchiostri simpatici, apparsi negli anni decorsi e che sono riferite negli elenchi dei brevetti delle diverse nazioni.



Gli inchiostri per marcare sono quelli che servono per scrivere sui tessuti e sulla biancheria. Essi devono presentare naturalmente come proprietà principale quella di poter esser assoggettati al lavaggio, anche ripetuto, con acqua e con liquidi da bucato, senza scomparire; appartengono quindi al gruppo degli inchiostri indelebili. A questo scopo potrebbero usarsi anche gli inchiostri da stampa, che presentano una forte resistenza al bucato; ma essi, oltre che necessitare di un tempo troppo lungo per asciugarsi completamente, hanno l'inconveniente di produrre sul tessuto, tutto all'intorno allo scritto, una macchia di grasso che ingiallisce fortemente.

Numerose sono le sostanze che possono servire di base per la fabbricazione di questi inchiostri la migliore però è sempre il carbone in polvere finissimo, che, quando sia fatto penetrare profondamente nelle fibre, è assolutamente incancellabile. Possono poi adoperarsi diverse soluzioni metalliche, di oro, argento, platino, quando si faccia precipitare il metallo in polvere finissima sulle fibre: tutti questi però hanno lo svantaggio, meno l'argento, di essere di costo troppo elevato.

Servono allo scopo, oltre ad altre basi metalliche, anche alcuni composti organici, quale l'indaco, che resiste bene ai lavaggi, ma non però all'azione del

cloro e dell'acido nitrico, e gli estratti o i succhi secreti da talune piante, fra le quali ricordiamo l'*Anacardium*, ed anche le lacche formate da talune sostanze coloranti con sali di metalli pesanti.

Gli inchiostri per biancheria a base di argento sono comunemente preparati col nitrato di argento: la loro azione è dovuta al fatto che il nitrato di argento in soluzione, fatto assorbire dalle fibre, viene poi decomposto per mezzo della luce o di qualche agente chimico, in modo che l'argento metallico finamente diviso si deposita nella fibra colorandola in nero. Possono essere anche preparati mescolandovi qualche sostanza che abbia il potere di ridurre il sale di argento a caldo; si preparano così gli inchiostri a base di nitrato di argento con iposolfito sodico, o cremortartaro e zucchero. In tal caso, dopo aver scritto sul tessuto, vi si passa sopra un ferro da stirare ben caldo. Per azione del calore l'iposolfito di argento è trasformato in solfuro di argento nero. Poichè tali soluzioni sono in generale incolore, si suole mescolarvi anche un colore qualunque, anche carbone in polvere, per rendere visibile lo scritto mentre lo si traccia. Per scrivere o per stampare con questi inchiostri è necessario usare una penna di oca o una stampiglia di legno, perchè le penne di acciaio o gli stampi metallici scompongono il sale d'argento, precipitandone il metallo.

Per impedire che a lungo andare le soluzioni di nitrato di argento precipitino sotto l'azione della luce, si può aggiungervi della ammoniaca fino a ridisciogliere il precipitato di ossido d'argento che si forma; si hanno così gli inchiostri ammoniacali di argento, che vengono usati come i precedenti, facendone precipitare il metallo, per azione del calore. Altre volte si può anche usare una soluzione ammoniacale di ossido di argento e di ossido di rame: per azione di un ferro caldo, l'ammoniaca viene eliminata, l'ossido di

rame nero si deposita e l'ossido di argento è scomposto in argento metallico.

Si può ancora impregnare il tessuto con una soluzione di cloruro di sodio e scrivere con una di nitrato di argento: il cloruro d'argento che si forma annerisce per azione della luce.

Notiamo che gli scritti a base di argento metallico, possono essere tutti fatti scomparire dai tessuti per lavaggio con una soluzione di cianuro di potassio.

In modo analogo si usano soluzioni di sali di oro e di platino, colle quali si ottengono colorazioni nere, brune o rosso porpora. Si può ottenere lo stesso scopo con una soluzione di ioduro di ammonio e ioduro di oro, sciogliendo dello iodio in solfuro ammonico, filtrando il liquido per separare lo zolfo precipitato ed introducendovi dell'oro in foglie, che viene rapidamente disciolto. Mescolando tale prodotto con una soluzione di nitrato di argento, si ha sui tessuti una colorazione bruno-cupa, sulla quale il cianuro di potassio non ha azione.

Similmente può servire una soluzione di cloruro di oro e di sodio, che per trattamento con acido ossalico o cloruro stannoso precipita nel tessuto la porpora del Cassius. Analogamente si ottiene colorazione nera, scrivendo con cloruro di platino e precipitando con acido ossalico.

In causa del prezzo piuttosto elevato che presentano tali qualità di inchiostri, furono proposti allo scopo anche sali di metalli comuni. Così se si scrive con una soluzione ammoniacale di un sale cupro-ammoniacale, e si passa sullo scritto un ferro da stirare ben caldo, si ha separazione di ossido di rame, che si fissa sulla fibra con colorazione nera. Si può adoperare una soluzione ammoniacale di un sale di rame con poco nitrato di argento.

Molto più facili a prepararsi e di gran lunga meno

costosi, sono gli inchiostri per biancheria a base di ferro.

Numerose sono le ricette che sono state proposte. Un miscuglio di una soluzione di solfato di ferro con una ottenuta sciogliendo del ferro in acido pirolegnoso, può, dopo aggiunta di gomma, essere usato come inchiostro da marcare. Lo stesso percloruro di ferro si decompone sulle fibre vegetali ed origina segni di colorazione ben marcata.

Nè qui si ferma la lunga serie di ricette proposte. Per dire solo di alcune altre, ricordiamo l'inchiostro a base di solfato di manganese e di nero fumo, impastati con acqua, gomma e zucchero ed i cui scritti vengono resi indelebili con una soluzione di potassa; quello formato da una semplice soluzione di permanganato di potassio che a contatto della tela si decompone liberando l'ossido; quelli a base di sali di rame e di anilina e bicromato di potassio che devono la loro colorazione alla formazione di nero di anilina in polvere finissima; un'altro è formato da una soluzione in acido cloridrico di ossido di molibdeno e di succo di liquirizia: la precipitazione dell'ossido metallico si ottiene con una soluzione di cloruro stannoso; un'altra ancora da un impasto di gelatina e di bicromato di potassio, che per azione della luce viene ridotto.

Abbiamo già detto che certe piante secernono dei succhi coi quali si possono ottenere sui tessuti scritti che resistono ottimamente al bucato. La colorazione nera formata è dovuta ad una azione di ossidazione subita da certi componenti del secreto. Di tali proprietà troviamo menzione nei documenti chinesi fin da circa 3000 anni prima di Cristo.

Fra le piante di questo genere le principali sono: l'*Anacardium orientale* delle Indie Orientali, i cui semi contengono una sostanza densa, estraibile con un mi-

scuglio di etere solforico e di alcool, che usata per scrivere sui tessuti, dà segni che si rendono ottimamente visibili quando sieno umettati con acqua di calce e che sono resistenti all'acido cloridrico caldo, all'ipoclorito di calcio ed al clorato di potassio; l'*Anacardium occidentale* delle Indie Occidentali, il *Rhus toxicodendron* del Nord America; il *Rhus venenata* ed il *Rhus radicans*. Non dello stesso valore, ma adoperabili con vantaggio sono i latici del papavero, del macerone e del cardo.



Gli inchiostri per scrivere sui metalli, sono di natura speciale e variano a seconda del metallo sul quale essi devono essere adoperati. In generale per tutti i metalli si possono usare delle vernici a base di oli seccativi, oppure una vernice al coppale nella quale sia stato incorporato del nero fumo.

Sono numerose poi le ricette date per i differenti metalli. Per lo zinco serve bene una soluzione di clorato di potassio e cloruro o solfato di rame, oppure una soluzione di acetato basico di rame in cui siasi incorporato del nero fumo. In questi inchiostri la colorazione è dovuta alla precipitazione degli ossidi metallici per azione dello zinco più elettropositivo del rame. Per la latta può servire una soluzione in acido nitrico diluito di rame metallico. Per lo zinco, la latta, il rame e l'argento si adopra il liquido che si ottiene facendo bollire con una soluzione di potassa caustica del solfuro di antimonio ridotto in polvere impalpabile, lasciando raffreddare e filtrando.

Il così detto inchiostro per orticoltori, da servire per scrivere sulle laminette di zinco usate dai giardinieri è a base di cloruro di platino, e si prepara sciogliendo 1 parte di cloruro di platino ed 1 di gomma

in 10 di acqua. Anche le matite formate di nero fumo e nella cui composizione entra l'allume, danno sullo zinco segni indelebili, forse perchè l'allume agisce come mordente. Si può così preparare anche un inchiostro, incorporando del nero fumo in una soluzione di allume. Per scrivere sull'argento si adopera una soluzione al 7 % di cloruro doppio di oro e di sodio, che annerisce per azione della luce, oppure un miscuglio di ossido di piombo, zolfo ed aceto. Per riscaldamento del metallo, lo scritto diventa indelebile. Per il rame può servire un miscuglio di cloruro di rame (5), cloruro di ammonio (3), acido cloridrico (3), gomma (2), nero di lampada (1), acqua (5).

Per scrivere sul vetro, il mezzo più semplice è quello di adoperare l'acido fluoridrico in soluzione diluita, che corrodendone la superficie, vi forma una specie di smerigliatura, oppure un impasto di fluoruro di sodio (36), solfato di potassio (7) ed acqua distillata (500), che mescolata con ugual volume di una soluzione ottenuta con cloruro di zinco (14), acido cloridrico (65), ed acqua (500), sviluppa acido fluoridrico ed intacca il vetro. Di natura simile sono gli inchiostri per il vetro ottenuti con solfato di bario, fluoruro di ammonio ed acido solforico, oppure con acido fluoridrico, mucillagine di gomma arabica, glicerina e caramello.

Per la scrittura sul vetro si possono anche adoperare inchiostri non corrosivi; uno dei più antichi è basato sulla decomposizione dell'ossido o del carbonato di argento per azione della luce. Basta sciogliere nell'acido nitrico diluito del carbonato di calce fino a farne una poltiglia ed aggiungervi del nitrato d'argento. Quando la si voglia adoperare si spalma con esso la superficie del vetro quindi vi si applicano le lettere o le parole che si vogliono scrivere intagliate a giorno in un foglio di carta, e si espone alla luce

del sole: la parte illuminata annerisce e la sostanza aderisce fortemente al vetro nei punti illuminati.

Una soluzione di coppale o di gomma lacca e trementina veneta nella trementina, alla quale si aggiunge un po' di indaco, dà un inchiostro col quale si può scrivere sul vetro e che resiste all'azione degli acidi: uguale risultato si ha con una soluzione di coppale nell'essenza di lavanda a cui siasi aggiunto un po' di nero fumo.

Il bianco di barite mescolato a silicato di soda, il bianco di zinco misto a precipitato bianco, gomma ed acqua servono pure per scrivere sul vetro, e danno scritti resistenti agli acidi ma che possono però essere facilmente raschiati dalla superficie liscia.

Un inchiostro nero indelebile per il vetro si ha usando un miscuglio di inchiostro di china e di silicato di soda: esso serve anche per i metalli.

Per scrivere sulla pelle serve bene una soluzione al 10 % di acido gallo-tannico contenente 1 % di gomma arabica. Si ripassa poi sullo scritto con una soluzione di solfato ferroso (2), gomma (3) in 20 p. di acqua, alla quale siasi aggiunto un po' di carmino. Si hanno scritti molto resistenti al lavaggio.

Per le superfici di avorio Lehner raccomanda l'uso di una soluzione di nitrato di argento (1 %). È necessario però preparare prima la superficie dell'avorio, immergendolo in una soluzione di ammoniaca e lavandolo poscia con acqua. Se si vogliono ottenere segni con toni dorati si usa una soluzione di cloruro d'oro e di sodio (1 %) che si fissa sulla superficie immergendo l'avorio in una soluzione di iposolfito sodico.

Per la scrittura sul legno deve prima preparare il legno bollendolo in una soluzione di gelatina e successivamente mordenzandolo in una soluzione di 10 parti di allume, 2 p. di acido cloridrico e 10 di cloruro stannoso in 50 di acqua. Sul legno così preparato si scrive

in nero con un inchiostro di Anacardium, di cui dicemmo sopra; bagnando lo scritto con ammoniaca si sviluppa la colorazione nera; in bruno si scrive con una soluzione acquosa di permanganato di potassio, in bleu con estratto di legno di campeggio, in rosso con estratto di legno di Fernambucco o con rosso di cocciniglia in soluzione ammoniacale, in giallo con estratto di grani gialli chinesi o con soluzione di acido picrico.

Gli inchiostri metallici di oro, d'argento o di bronzo si ottengono mescolando le relative polveri metalliche con mucillagine di gomma arabica, o tritutando finamente in un mortaio colla stessa mucillagine le foglie dei metalli stessi. I caratteri ottenuti possono essere bruniti ed acquistare così lo splendore dei metalli.

È interessante ricordare che furono proposti anche degli inchiostri speciali cosiddetti incombustibili, da usarsi sopra carte fatte di fibre di amianto oppure di fibre di legno 1 p., asbesto 2 p., borace 0.1 p. ed allume 0.2 p.: i documenti così scritti resistono all'azione del fuoco.

Meihé ha proposto il seguente miscuglio: cloruro di platino 5, olio di lavanda 15, inchiostro di China 15, gomma arabica 1, acqua 64. Si può anche usare il seguente: grafite 85 p., vernice di coppale 0.08 p., solfato ferroso 7.5 p., tintura di galle 30, p. colorando con carmino di indaco.



Gli inchiostri secchi sono formati da composizioni in polvere o in bastoncini e tavolette, che per soluzione nell'acqua danno inchiostri comuni da scrivere. Sono preparati con lo scopo di evitare gli inconvenienti che possono aversi cogli inchiostri comuni, e

per essere facilmente trasportabili. Possono essere di natura diversa: così abbiamo le polveri di inchiostro a base di tannino, preparate evaporando fino a secco, alla più bassa temperatura possibile, gli estratti di noce di galla e mescolandovi poi il solfato ferroso e la gomma, polverizzati sottilmente; l'inchiostro secco a base di campeggio e di carbonato potassico, che si ottiene mescolando intimamente il residuo dell'evaporazione di un estratto di campeggio con carbonato di potassa: quello a base di cromo e di campeggio preparato nello stesso modo e con l'aggiunta di piccolissima quantità di carmino di indaco; quello in tavolette a base di estratto di noci di galla, acetato di ferro e solfato d'indaco. Anche la nigrosina solubile e tutti i colori derivati dal catrame solubili nell'acqua, possono essere considerati come inchiostri secchi. In generale diciamo che non è buona regola, per la preparazione di un inchiostro secco, l'evaporare un inchiostro comune fino a secco, perchè in questo caso i componenti dell'inchiostro diventano quasi completamente insolubili nell'acqua.

Si possono anche avere, per l'aggiunta di glucosio, degli inchiostri secchi, copiativi.

CAPITOLO XI

Mezzi per ripristinare scritti cancellati dal tempo. — Falsificazione degli scritti e mezzi per riconoscerle. — Riconoscimento della qualità dell'inchiostro con la quale venne ottenuto uno scritto. — Mezzi decoloranti.

Di grande interesse è la conoscenza di tutti quei mezzi di natura diversa che hanno lo scopo di rendere di nuovo visibili gli scritti resi illeggibili dal tempo e quelli coi quali si può riuscire a provare l'esistenza di una falsificazione eseguita a scopo delittuoso, sopra documenti a volte importantissimi.

Nè minor interesse presenta la conoscenza dei mezzi coi quali è reso possibile di ripristinare i palinsesti, i cui scritti furono ad arte cancellati per poter nuovamente utilizzare i fogli di pergamena.

Si ha spesso occasione di notare che in alcuni libri, anche non relativamente vecchi, lo scritto ha cambiato di colore, assumendo tinta sbiadita, ed in qualche caso anche rossastra, debole, difficilmente leggibile. Non solo: ma in alcuni casi, anche la carta o la pergamena con cui essi libri sono stati fatti, ha assunto colorazioni svariate, certe volte molto cariche, che impediscono del tutto la lettura. Tali modificazioni devono in certi casi attribuirsi alla na-

tura dell'inchiostro e della carta, altre volte alla cattiva conservazione dei libri stessi in locali umidi o nei quali potevano avere accesso gas di natura diversa, acida o corrosiva, altre volte ancora allo sviluppo di una flora di ifomiceti che ha completamente scomposto l'inchiostro o la carta.

Sopra scritti di tal natura il microscopio lascia infatti scorgere la presenza di vegetazioni crittogamiche e delle loro spore.

Tali inconvenienti si verificano però solamente per gli inchiostri a base di sali metallici e di tannino, e non per gli scritti ottenuti con inchiostri a base di carbone poichè tale elemento è, come sappiamo, inattaccabile da qualunque agente fisico o chimico.

La colorazione rossastra assunta da tali inchiostri, è causata dalla decomposizione delle sostanze organiche con conseguente formazione di ossido di ferro o di solfato di ferro basico: nè a tale scomposizione ha potuto opporsi la presenza di mezzi conservativi nell'inchiostro, perchè essi, sono quasi sempre di natura volatile.

Per ripristinare gli scritti su documenti che possono anche essere di grande valore, è necessario anzitutto accertarsi sulla natura dell'inchiostro che fu adoperato, ed eseguire i singoli saggi di prova sopra piccoli tratti dello scritto, ad evitare che, con un trattamento non troppo appropriato, si ottenga invece il risultato di rendere completamente impossibile l'ulteriore ripristinamento dello scritto.

Uno dei mezzi (Lehner) che sembra essere il migliore per ripristinare scritti fatti a base di sali di ferro, è quello di trasformare il ferro in solfuro di ferro nero; esso ha però lo svantaggio che dopo qualche tempo la colorazione nera assunta dagli scritti, torna a scomparire per ossidazione del solfuro di ferro e formazione di solfato basico: se però lo scritto così

ripristinato si conserva in un ambiente contenente solfuro ammonico, esso resta sempre leggibile in quanto il solfuro ammonico impedisce la ossidazione del solfuro di ferro.

Per questo scopo si inumidisce leggermente la carta con acqua distillata, quindi la si espone in ambiente chiuso ai vapori che si sviluppano da una soluzione di solfuro ammonico giallo. Dopo un certo tempo si nota la comparsa della colorazione bruna, che si intensifica sempre più fino a comparire nera: lo scritto in tal modo riesce leggibilissimo e se ne può allora trarre copia o eseguirne la fotografia. A tale scopo basta serrare il foglio di carta fra due lastre di vetro ed esporlo davanti all'obbiettivo di una macchina fotografica.

In altri casi è necessario procedere nel modo seguente (Lehner): si immerge la carta per qualche istante in una soluzione all'1 % di acido cloridrico in acqua distillata, avendo cura di usare un acido assolutamente esente anche da minime tracce di ferro: appena la carta è leggermente imbevuta di liquido, la si estrae e la si ricopre, dalla parte dello scritto, di un leggerissimo strato di prussiato giallo in polvere finissima: si serra il foglio di carta fra due lastre di vetro per impedirgli di seccare e dopo alcune ore lo si leva, si secca e si asporta la polvere di prussiato con un pennello molto fino. Si osserva allora, nei punti in cui esisteva lo scritto, la formazione di una colorazione bleu, dovuta al fatto che il sale di ferro depositato nella carta, sciolto per azione dell'acido cloridrico, ha reagito con il prussiato giallo ed ha dato luogo alla formazione di ferrocianuro ferrico. Dai documenti così trattati devono poi essere eliminate anche le ultime tracce di acido cloridrico, che potrebbe avere azione corrosiva sulla carta: a tale scopo si immergono in una soluzione al 2 % di car-

bonato di soda e si completa poi il lavaggio con acqua distillata. Gli scritti così ripristinati mantengono completamente la loro colorazione, purchè conservati al buio.

Può anche riuscire utile spargere sulla carta, valendosi di un pennello sottile, un estratto alcoolico od acquoso di noci di galla: il tannino in essi contenuto, coi sali di ferro rimasti sulla carta, forma tannato di ferro nero, che permette la lettura dello scritto. La soluzione da usarsi può essere preparata trattando per alcuni giorni gr. 15 di galle polverizzate con 60 di acqua ed aggiungendovi poi gr. 7.5 di acido citrico. Se si può assodare che la scomparsa dell'inchiostro è dovuta all'azione di un acido, può essere vantaggioso l'uso di una soluzione di potassa molto diluita, in casi particolari si può giungere allo scopo anche coll'impiego di una soluzione di solfato ferroso.

Quando si abbia a tentare la rinnovazione di scritti eseguiti sopra la pergamena, bisogna porre attenzione al fatto che la pergamena non sopporta l'azione di certi reagenti, azione che si esplica con un imbrunimento totale del foglio, il che rende completamente illeggibile lo scritto. Tale è il caso della rinnovazione dei palinsesti, nei quali, come è noto, la scomparsa dello scritto primitivo, può essere stata ottenuta o con raschiamento per mezzo di pietra pomice o con un miscuglio di formaggio, latte e carbonato di calcio oppure con lavaggi ripetuti con vino ed acqua, calce, zucchero, gusci d'ova, o ceneri di guado ed acqua. Se lo scritto era stato ottenuto con un inchiostro a base di nero fumo, che venne poi raschiato dalla superficie, è inutile qualunque trattamento chimico per farlo ricomparire.

Invece per il ripristinamento degli scritti eseguiti con inchiostri a base di sali metallici, e precisamente a base

di sali di ferro si era già anticamente proposto l'uso di una soluzione di estratto di noci di galla (Pedemontano, Porta e Caneparo). Si ha però così lo svantaggio che la pergamena si colora fortemente in bruno perchè contiene spesso del ferro; ad evitare ciò si propose l'uso di una soluzione di solfocianuro potassico che con il sale ferrico dello scritto dà origine a solfocianuro ferrico di color rosso sangue. Si può anche esporre la carta all'azione dell'acido solfocianico gassoso, che si fa svolgere per azione dell'acido cloridrico sopra il solfocianuro di potassio solido (Studemund). Un interessante studio sull'argomento fu eseguito dal Moride, che ha proposto un adattatissimo metodo. Si immerge la pergamena nell'acqua fredda fino a che essa perde completamente la sua rigidità, la si libera dall'acqua eccedente e la si tuffa quindi per cinque secondi in una soluzione all'1 % di acido ossalico nell'acqua. Si risciacqua con cura anche per eliminare dalla superficie l'ossalato di calcio che vi si può essere depositato e si immerge in seguito in una soluzione acquosa al 3 % di acido gallico. Quando lo scritto è ricomparso, si lava di nuovo la pergamena e la si asciuga rapidamente fra carta da filtro. Sono necessarie però parecchie precauzioni, quali quella di eseguire le operazioni con rapidità per impedire l'annerimento della pergamena imbevuta di acido gallico per azione dell'aria, di usare soluzioni molto fredde e di non esporre i fogli nemmeno al calore del sole per evitarne l'accartocciamento e la nuova scomparsa dello scritto.

In tale metodo l'azione dell'acido ossalico si esplica rendendo solubile il sale di ferro fissato nella pergamena; questo sale viene poi annerito per azione dell'acido gallico.

È stato anche proposto di sottoporre le pergamene all'azione successiva e della durata di pochi minuti

di acido cloridrico, ammoniaca e solfuro ammonico, tutti tre sotto forma di gas (Gardthausen): ciò presenta il vantaggio che la pergamena non può in alcun modo soffrire per l'azione dei reattivi.

Lehner ha proposto di esporre la pergamena, imbevuta d'acqua, all'azione dei vapori di acido acetico e di trattarla poi, dopo asciugamento, con soluzione di acido gallico.

Tutti questi metodi però presentano lo svantaggio comune, che le pergamene così trattate, o presto o tardi assumono colorazioni brune, per cui gli scritti si rendono nuovamente illeggibili; in questo caso è resa inoltre impossibile una seconda rinnovazione. Per tale ragione in molti casi nei quali è assolutamente necessario di non mettere a repentaglio l'esistenza del documento, si ricorre, ed anche con risultato buono, alla fotografia.

Secondo Pringsheim e Gradeviss ⁽¹⁾ si possono ottenere dai palinsesti delle riproduzioni fotografiche nelle quali, con accorgimenti speciali, si può mettere in evidenza lo scritto vecchio, mentre contemporaneamente si rende pochissimo visibile quello nuovo. Si preparano due negativi fotografici *A* e *B*, che sieno geometricamente congruenti, ma di intensità molto differente. Sul primo lo scritto vecchio deve avere la maggiore intensità possibile, mentre il nuovo deve essere poco visibile; sul secondo tanto il nuovo che il vecchio scritto devono avere, per quanto è possibile, uguale intensità. Di questo secondo si prepara una diapositiva *B'* e la si sovrappone alla negativa *A* facendo combaciare gli strati di gelatina ed in modo che le parti corrispondenti vengano a sovrapporsi.

(1) Vedi *Muspratt's, Handbuch der Technischen Chemie*, 1905, vol. 8^o, 1397.

Osservando le due lastre per trasparenza avremo:

	Negativa	Diapositiva
Fondo	forte	debole
Scritto nuovo	debole	forte
» vecchio	forte	forte

In tal modo essendo la tinta del fondo data da una tinta forte e una debole, quella dello scritto nuovo da una debole e una forte, tali due tinte verranno quasi a confondersi, mentre su di essi spiccherà in modo sufficientemente leggibile, quella dello scritto antico, formata dalla sovrapposizione di due tinte forti.



Anche il riconoscimento di una falsificazione eseguita sopra uno scritto, è di grande importanza, specialmente per quanto riguarda le perizie chimico-legali e le domande che su tale argomento possono essere rivolte al chimico dal giudice inquirente. Tali falsificazioni possono essere parziali o totali, eseguite cioè sopra tutto il documento in questione o soltanto sopra una o più parole di esso. Possono essere ottenute con mezzi fisici, come il raschiamento, o con mezzi chimici quali il lavaggio con reattivi differenti (cloro, acqua di Javelle, acidi organici ed inorganici, ecc.). I mezzi per la loro scoperta sono anche fisici o chimici.

Qualora si abbia sospetto che lo scritto sia stato eliminato per mezzo di raschiature, si esamini ad occhio nudo o con una lente il documento sospetto, per trasparenza contro una luce viva: i punti raschiati si manifesteranno subito perchè più facilmente permeabili alla luce per la diminuzione di spessore della carta: anche l'osservazione microscopica del punto sospetto ci permetterà di scoprire la lacerazione delle singole fibre.

In molti casi però il falsificatore, dopo la cancellazione ha spalmato di colla o di resina in polvere il punto raschiato, per impedire le sbavature dell'inchiostro e per ridare lucidità alla superficie: in tal caso si osservi diligentemente la natura, la forma, la pienezza dei tratti scritti: si potrà forse notare una differenza, per quanto lieve, di tinta nell'inchiostro: si tenga presente che se l'incollamento della parte raschiata è stato troppo debole, in questo punto i tratti di penna si mostreranno molto più larghi che negli altri, mentre succederà il contrario quando la carta sia stata ricoperta di resina. Da osservarsi con cura sono anche le macchie o le piccole differenze di colore che possono ripetere la loro origine o da un lavaggio o da qualunque altra operazione. Tali macchie si renderanno più manifeste passando sul foglio, protetto da un foglio di carta bibula, un ferro da stirare ben caldo. Secondo Warmé, se il foglio è prima inumidito con alcool, si possono alcune volte, coll'azione del ferro da stiro caldo, far ricomparire le parole cancellate. Un mezzo che presenta però il pericolo di distruggere il documento e da eseguirsi quindi con somma precauzione, e come ultimo mezzo eroico, è quello proposto da Chevallier e Lassaigue, di sottoporre il documento all'azione del calore in modo da fargli assumere una colorazione giallo-camoscio chiaro; la scrittura molto spesso ricompare.

Per l'esame chimico si ricorre innanzitutto all'azione dell'acqua distillata: se la carta è stata raschiata ed incollata, essa assorbe molto più rapidamente l'acqua nel punto raschiato. Basta per questo scopo stendere il foglio su di una lastra di vetro e bagnarlo a poco a poco con pennello. Inoltre l'acqua ci dà modo di riconoscere la natura delle sostanze a cui sono dovute le macchie che si possono notare sul documento: si depone qualche goccia d'acqua sulla macchia, la si

lascia sul posto qualche tempo, quindi la si esporta con una pipetta e la si esamina.

Per scoprire se la superficie raschiata venne ricoperta con della resina Tarry usa l'alcool a 86°-87°: la resina si scioglie e si rende così manifesto il lavoro del falsario. Se si suppone che sieno state usate contemporaneamente colla e resina, si usa l'acqua e l'alcool.

Per stabilire se la cancellazione ha avuto luogo con mezzi chimici e specialmente con acidi o con basi, è molto comodo l'uso delle carte reattive. Tale operazione si eseguisce sovrapponendo un ritaglio di carta di tornasole, rossa o bleu, al punto sospetto, bagnato di acqua e sottoponendo il foglio così preparato ad una pressa. Dopo alcune ore di applicazione si osserva la carta, e dal suo eventuale mutamento di colore, si arguisce la presenza nel punto sospetto di tracce residuali di acidi o di basi che non poterono essere completamente asportate dopo l'operazione di falso. Sull'acqua che sia mantenuta qualche tempo in contatto col punto sospetto si fa la ricerca del cloro col nitrato d'argento: la precipitazione di piccole quantità di cloruro di argento ci potrà dimostrare una cancellatura eseguita a mezzo di cloro o di ipocloriti. Per ripristinare le parole cancellate possono poi usarsi i diversi mezzi di cui dicemmo sopra. È da ricordare che, naturalmente, tali ricerche sopra i punti sospetti del documento debbono essere eseguite di confronto con identiche ricerche istituite sopra punti non sospetti.

Secondo Chevallier e Lassaigne un buon metodo per scoprire se un documento fu assoggettato a qualche operazione di cancellatura, consiste nell'esporlo ai vapori di iodio per qualche minuto alla temperatura di 15°-16°. A questo scopo si applica la porzione di documento da esaminare, sulla bocca di

un vaso a largo collo, contenente dello iodio, tenendovelo aderente. Se la superficie del documento non fu trattata con alcun liquido (acqua, alcool, acqua salata, aceto, saliva, urina, acidi, sali acidi o alcalini) essa assume una colorazione giallastra o giallo-bruna, uniforme, il che non avviene nei punti della superficie che fossero stati lavati e poi seccati. Notiamo che con tale trattamento la carta spalmata di resina e le macchie prodotte da un lavaggio con alcool prendono una colorazione giallo-bistro, mentre quelle causate dall'acqua si colorano in bleu-violaceo. Gli acidi deboli agiscono come l'acqua: quelli minerali concentrati alterano i componenti delle sostanze collanti e danno macchie differenti. La pasta delle carte bollate, che è molto incollata, è invece poco attaccata dall'acqua, alcool, acidi deboli e soluzioni saline. In essa, le macchie, con i vapori di iodio, si formano soltanto se l'agente chimico ha fortemente alterato sia le fibre della carta che la colla che le unisce. È quindi da ritenersi che tale carta presenta molto maggiore garanzia contro le falsificazioni, della comune carta di pasta meccanica.

Quando la carta sia spalmata di uno strato di amido, essa si colora rapidamente e completamente in bleu con i vapori di iodio: nei punti però dove essa venne sottoposta a qualche trattamento, si osserva sempre qualche netta differenza, sia nella intensità che nella differenza di colorazione.

I due autori succitati concludono quindi che il trattamento con i vapori di iodio presenta il doppio vantaggio di indicare esattamente il posto dove si può supporre compiuta una falsificazione qualsiasi, e di dare modo di agire su quei punti soltanto, coi reattivi adatti a far ricomparire le lettere cancellate. In ogni caso però è a dirsi che solamente quando si potranno far ricomparire nettamente le lettere o le cifre

cancellate, si potrà con certezza concludere essere avvenuta una falsificazione (¹).

Secondo Campuis bagnando il punto sospetto con una soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, ed esponendola per dieci minuti alla luce diretta, l'annerimento dovuto alla riduzione avviene molto più rapidamente nel posto dove erano stati tracciati dei segni che negli altri.

Per la scoperta delle falsificazioni nei *coupons*, Blarez ha suggerito l'uso di una soluzione di una parte di olio di ricino in 6 parti di alcool a 95^o, che scioglie e fa scomparire lo scritto nuovo molto più rapidamente del vecchio.

Un metodo che può dare anche buoni risultati, è quello della fotografia dei documenti. Colla fotografia ingrandita del documento si possono rivelare le cancellature e le lesioni della superficie: colle riduzioni fotografiche, si possono invece far risaltare meglio le differenze di colore, la forma o la direzione delle lettere e delle vocali; le fotografie per trasparenza, che si ottengono sovrapponendo lo scritto alla lastra, ed esponendola poi per qualche istante alla luce, ci danno modo, specialmente se si ha cura di impressionare la lastra con luci colorate, o di usare lastre preparate con eosina, fluoresceina, ecc. in modo che sieno meno sensibili ai colori complementari, di osservare certe sfumature, che avrebbero potuto sfuggire sull'originale.

(¹) Per questo argomento, sul quale, per la natura del presente Manuale, non possiamo più oltre dilungarci, rimandiamo il lettore ad un pregevole articolo del prof. Vitali, comparso sul Supplemento annuale alla *Enciclopedia Chimica* degli anni 1909-1910, pag. 23 e all'opera: *Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut*, ecc. Denstedt e Voigtländer, Braunschweig, 1906.



Per il riconoscimento della qualità di un inchiostro col quale venne ottenuto uno scritto od anche per riconoscere se scritti diversi furono ottenuti con lo stesso inchiostro o con inchiostri diversi, è bene innanzitutto stabilire quale sia il comportamento dello scritto di fronte all'acqua pura. Si osserverà con una buona lente, la sua resistenza; se si osservano cambiamenti o se l'acqua si colora o meno. Si potrà anche assoggettare il documento all'azione del torchio, sovrapponendovi un foglio di carta velina leggermente inumidita: si avrà così modo di osservare quali parti hanno copiato distintamente e quali no; la prova della copia si potrà anche fare usando acido cloridrico all'1 0/0; solo però nel caso di notevoli e spiccate differenze nel modo di comportarsi delle varie parti dello scritto, si potrà stabilire con certezza sulla diversa natura degli scritti. Dopo il trattamento con acido cloridrico diluito, si avrà cura di lavare il documento con ammoniaca diluitissima, per neutralizzare l'acido.

Con l'uso di reattivi di natura acida o alcalina o di soluzioni di sali diversi, si potrà stabilire la natura dell'inchiostro in esame, valendosi dei risultati ottenuti da Robertson e J. J. Hoffmann, usando le soluzioni seguenti:

- a) Acido ossalico 3 0/0;
- b) » citrico 10 0/0;
- c) » cloridrico 10 0/0;
- d) » solforico 15 0/0;
- e) » nitrico 20 0/0;
- f) » solforoso, soluzione satura;

g) Cloruro stannoso 10, acido cloridrico 10, acqua 100;

- h) Cloruro d'oro 4 ‰;
 i) Iposolfito sodico 1, ammoniaca 1, acqua 10;
 l) Ferrocianuro di potassio 1, acido cloridrico 1,
 acqua 25;
 m) Soda caustica 4 ‰;
 n) Ipoclorito di calcio 2 ‰.

Possono riuscire utili in alcuni casi anche l'acido iodico 10 ‰, l'acqua ossigenata, una soluzione di soda caustica al 4 ‰ con glicerina 20 ‰, il cloruro di titanio e l'idrogeno nascente (acido cloridrico al 50 ‰ e zinco).

Le esperienze si eseguono toccando i segni o le parole tracciate sulla carta con delle bacchette di vetro tirate in punta e bagnate nel reattivo; i suddetti autori in base alle prove da essi eseguite hanno compilata la tabella a pag. 140-141; diciamo subito però che è oltremodo opportuno, anzi è necessario, che ognuno, in casi simili, prima di procedere alle prove sul documento da esaminarsi, faccia numerose prove sopra i diversi inchiostri del commercio. Devesi qui notare che le colorazioni che assumono gli scritti sotto l'azione dei singoli reattivi, possono essere diversissime e mascherare la vera natura dell'inchiostro e quindi trarre facilmente in errore, quando si abbia a che fare con scritti eseguiti con inchiostri che contengano anche delle sostanze coloranti derivanti dal catrame, sensibili all'azione degli acidi o delle basi.



Può anche essere necessario, in alcuni casi, rispondere alla domanda se sopra un dato foglio di carta o sopra un documento, sieno stati eseguiti degli scritti con inchiostri simpatici. Secondo Hager la prima prova da eseguirsi è quella di esporre lo scritto ad un mo-

derato calore. Abbiamo già visto che con tale mezzo si rendono manifesti gli scritti eseguiti con sali di cobalto, che diventano bleu, con sali di nikel, che diventano verdi, con acido solforico o con succhi di piante, che anneriscono. In caso negativo si adoperano allora soluzioni di tannino, di ferrocianuro potassico, di idrogeno solforato, di solfuro ammonico, di solfato di rame o di ferro, di ioduro di potassio, ammoniacca, acqua di calce. È necessario però che tutte queste prove sieno eseguite su singoli punti del documento da esaminare, toccandolo leggermente con una penna d'oca, intinta nelle diverse soluzioni. Quando si è ottenuto qualche risultato positivo con uno dei reattivi suddetti, si tratta tutto il foglio con il reattivo stesso, oppure lo si comprime in una pressa a contatto di un foglio di carta imbevuto del reagente stesso.

In caso di risultati negativi si può esporre il foglio ai vapori di iodio, oppure lo si cosparge di polvere di carbone, e lo si comprime in una pressa: se lo scritto fosse stato ottenuto con una soluzione di gomma, di destrina o di glucosio, dopo aver eliminato l'eccesso di polvere di carbone dal foglio, esso diviene generalmente visibile.

Può darsi anche che si debbano cancellare scritti eseguiti su documenti od altro. A questo scopo si può ricorrere ad operazioni meccaniche quali la raschiatura, o a lavaggi con acqua o a mezzi chimici. Le sostanze decoloranti a cui si può ricorrere, nei casi però in cui non si tratti di inchiostri a base di sostanze carboniose, sono: l'acqua di cloro, la soluzione acida di ipoclorito di calcio, l'acqua di Javelle, che cancellano completamente gli scritti; l'acido nitrico, solforico e cloridrico, diluiti, che li fanno scomparire se usati ripetutamente: le soluzioni di perossidi alcalini e l'ammoniaca, che ne fanno soltanto im-

Reattivi	Inchiostro di galle	Inchiostro di campeggio e cromato giallo
Acido ossalico	Scompare	Viola
» citrico	Impallidisce	id.
» cloridrico	Scompare e lascia macchia gialla	Rosso porporino
» solforico	Scompare	Rosso
» nitrico	id.	id.
» solforoso	Impallidisce	Grigio violaceo
Cloruro stannoso	Scompare	Rosso
» d'oro	Impallidisce	Rosso bruno
Iposolfito sodico ed ammoniacca	Rosso bruno	Inalterato
Ferrocianuro di potassio ed acido cloridrico	Azzurro puro	Rosso
Soda caustica	Rosso bruno	Bruno
Ipoclorito di calcio	Scompare	Scompare

Inchiostro di campeggio e solfato di rame	Inchiostro di nigrosina	Inchiostro al vanadio	Inchiostro di resorcina
Arancio	Inalterato	Impallidisce e spande	Rosso debole
id.	Azzurro: spande	id.	Scompare
Rosso carico	Quasi inalterato	Giallo bruno	Rosa pallido
Rosso porporino	Inalterato	Impallidisce	id.
id.	Inalterato: spande	id.	id.
Rosso	Inalterato	Impallidisce e spande	Scompare
Rosso scarlatto	id.	Impallidisce	id.
Bruno	id.	Inalterato	Bruno: spande
Azzurro carico	Viola carico: spande	Spande	Bruno
Rosso mattone	Inalterato	Inalterato	Rosa
Rosso carico: spande	Viola carico	Giallo bruno	Inalterato
Scompare e lascia macchia gialla	Bruno: spande	Inalterato: spande	Bruno

Reattivi	Inchiostro di galle	Inchiostro di campeggio e cromato giallo
Acido ossalico	Scompare	Viola
» citrico	Impallidisce	id.
» cloridrico	Scompare e lascia macchia gialla	Rosso porporino
» solforico	Scompare	Rosso
» nitrico	id.	id.
» solforoso	Impallidisce	Grigio violaceo
Cloruro stannoso	Scompare	Rosso
» d'oro	Impallidisce	Rosso bruno
Iposolfito sodico ed ammoniacale	Rosso bruno	Inalterato
Ferrocianuro di potassio ed acido cloridrico	Azzurro puro	Rosso
Soda caustica	Rosso bruno	Bruno
Ipoclorito di calcio	Scompare	Scompare

Inchiostro di campeggio e solfato di rame	Inchiostro di nigrosina	Inchiostro al vanadio	Inchiostro di resorcina
Arancio	Inalterato	Impallidisce e spande	Rosso debole
id.	Azzurro: spande	id.	Scompare
Rosso carico	Quasi inalterato	Giallo bruno	Rosa pallido
Rosso porporino	Inalterato	Impallidisce	id.
id.	Inalterato: spande	id.	id.
Rosso	Inalterato	Impallidisce e spande	Scompare
Rosso scarlatto	id.	Impallidisce	id.
Bruno	id.	Inalterato	Bruno: spande
Azzurro carico	Viola carico: spande	Spande	Bruno
Rosso mattone	Inalterato	Inalterato	Rosa
Rosso carico: spande	Viola carico	Giallo bruno	Inalterato
Scompare e lascia macchia gialla	Bruno: spande	Inalterato: spande	Bruno

pallidire la tinta. A questi reattivi si possono poi anche aggiungere l'acqua di bromo, la soluzione di anidride solforosa, l'acido citrico, l'acqua ossigenata, il bisolfato potassico. Un buon risultato si ha anche bagnando i segni da far scomparire con una soluzione di permanganato di potassio al 2 0/0 e facendo scomparire la macchia bruna formatasi con una soluzione satura di bisolfito potassico.

Se avremo a che fare con inchiostri contenenti colori del catrame molto resistenti, la loro scomparsa potrà essere più difficile, ma in ogni caso potremo sempre giungere con molta cura e ripetute prove, ad ottimi risultati.

CAPITOLO XII

Analisi degli inchiostri.

Prima di procedere alle ricerche analitiche sopra un inchiostro, per determinarne i componenti, è molto interessante sottoporre il campione ad una serie sistematica di prove, che ci daranno buoni indizi sulla sua composizione e sulle sue qualità.

Per indicare l'andamento di tali prove, ci atterremo fedelmente al metodo proposto dallo Schluttig nella 6^a edizione dell'ottimo trattato del Lunge-Berl: « Chemisch-technische Untersuchungsmethoden » (Berlino, 1911, vol. IV, pag. 399).

Innanzitutto dovremo tener presente che la natura di un inchiostro varierà naturalmente secondo il modo di preparazione e secondo l'uso al quale esso è destinato. Può darsi che si tratti di una sospensione di una sostanza solida in un liquido, e questo è il caso degli inchiostri di China, nei quali la sostanza in sospensione è di natura inorganica, e degli inchiostri di galle o di certi da marcare la biancheria, nei quali la sostanza in sospensione è di natura organica.

Abbiamo anche degli inchiostri che ci si presentano come vere e proprie soluzioni: in questo caso possiamo trovare: *a*) inchiostri incolori o poco colorati, quali i simpatici e quelli per incidere il vetro (acido fluoridrico); *b*) inchiostri colorati che non au-

mentano di intensità quando sieno secchi e per i quali la sostanza colorante può essere inorganica (bleu di Prussia) od organica: in questo caso può essere: naturale come quella formata da estratti vegetali in combinazione con taluni metalli (cromo, ferro, rame, allumina) da indaco, carmino ecc., artificiale, (inchiostri di colori del catrame); *c*) inchiostri, che pur essendo colorati, cangiano di colore seccandosi, fra i quali si comprendono tutti gli inchiostri di galle, formati da soluzioni limpide, numerosi inchiostri di campeggio e simili, alcuni inchiostri ettografici e la maggior parte degli inchiostri da biancheria.

È naturale quindi che data la enorme differenza esistente nella composizione dei diversi tipi di inchiostri, diverse dovranno essere le ricerche da istituirsi su di essi. Così, lasciando da parte certi tipi speciali di inchiostri quali ad es. quelli formati di nero fumo, di lacca sciolta nel borace, di caseina o di sostanze umiche ottenute per azione della potassa caustica sul glucosio, prenderemo ora più specialmente in considerazione gli inchiostri da scrivere, di galle, di campeggio e di colori di anilina. Spesso questi tipi si troveranno mescolati, e si avranno così inchiostri di galle e di campeggio o di colori del catrame, inchiostri di campeggio e di colori del catrame.

In ogni caso dovremo dapprima dare il nostro giudizio sulle proprietà seguenti:

- a*) intensità di colorazione dello scritto;
- b*) inalterabilità dell'inchiostro nel calamaio;
- c*) fluidità dell'inchiostro;
- d*) forza di penetrazione dell'inchiostro nella pasta della carta;
- e*) asciugamento completo (mancanza di vischiosità) dello scritto.

Per la prova dell'intensità di colorazione dello scritto, è necessario paragonare l'inchiostro in esame, con un inchiostro tipo. Questo è formato da:

Tannino puro	gr.	23,4
Acido gallico	»	7,7
Solfato ferroso	»	30,0
Gomma arabica	»	10,0
Acido cloridrico (espresso in HCl).	»	2,5
Acido fenico	»	1,0
Acqua	»	925,4

Per prepararlo si sciolgono il tannino e l'acido gallico nell'acqua a 50° e vi si aggiunge la gomma, l'acido cloridrico, il solfato ferroso e l'acido ferrico. Si abbandona a sè per quattro giorni a 10-15° e si decanta il liquido chiaro dalla sostanza solida depositatasi.

Questo inchiostro tipo, quando cola dalla penna, presenta una colorazione bleu scura, che diventa poi nera, per essiccamento. Poichè può avvenire che qualche inchiostro in esame presenti tonalità differenti e tali che la loro composizione possa alcune volte trarre in inganno circa la loro intensità, è necessario che in ogni caso, il tipo abbia lo stesso tono di colore dell'inchiostro da esaminarsi.

Si aggiungeranno perciò al tipo dei colori del catrame diversi: per il bleu si userà il bleu Bayer DSF, della Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation di Berlino, per il rosso il nacarat S della stessa fabbrica, per il verde, il verde acido VBSPo di K. Oehler di Offenbach, per il bruno il bruno castano della stessa fabbrica. Si otterrà la tonalità bleu con 2,2 gr. di bleu, quella verde con 1 gr. di bleu e 2,5 di verde, quella rossa con 2,5 gr. di rosso, quella nera con 2,5 di bleu, 0,5 di verde, 3,5 di bruno, per litro.

Per eseguire le prove coll'inchiostro in esame, si apre la bottiglia, badando ad evitarne l'agitazione, e se ne prelevano con una pipetta 10 a 15 cc. Si

chiude poi la bottiglia con un turacciolo in modo che sia possibile riaprirla senza agitarla, e la si abbandona per tre giorni a circa 15°. Contemporaneamente valendosi per campione dei pochi centimetri estratti dalla bottiglia, si prepara un tipo che abbia lo stesso tono di colore dell'inchiostro da saggiare.

Si procede quindi alle prove della intensità di colore dell'inchiostro, eseguendo con quello in esame e con quello tipo, dei larghi tratti sopra una carta buona, non troppo nè poco incollata, badando di segnare sempre delle bande della stessa lunghezza e larghezza e colla stessa quantità di inchiostro. Se le bande così segnate, riuscissero troppo diversamente colorate, si diluirà con acqua distillata, sia il tipo che il campione in esame, fino ad avere intensità coloranti che si possano confrontare bene. Il confronto si fa dopo otto giorni dal momento in cui furono tracciati i segni, osservando se tanto l'inchiostro tal quale che quello diluito hanno assunta la stessa intensità di colore del tipo tal quale o diluito: se ciò non è il campione in esame deve ritenersi poco consigliabile: nel caso contrario, cioè quando si ottengano prove comparabili, si intagliano dalla carta le bande segnate, se ne fanno dei rettangoletti di circa 3 cm. di lunghezza, e se ne immergono alcuni nell'acqua, altri nell'alcool a 85°, altri ancora nell'alcool a 50°. Dopo due giorni si tolgano dai bagni, si lasciano asciugare a temperatura ordinaria, e se ne osserva la relativa intensità: se essa è eguale a quella dell'inchiostro tipo, trattato nello stesso modo, si può stabilire che trattasi di un inchiostro di buona qualità. Con questo modo di operare si ha un indizio sulla quantità di sostanze tanniche e galliche contenenti nell'inchiostro, perchè queste sono insolubili, dopo asciugate, nei suddetti solventi.

Importantissima è anche la prova della conservabilità degli inchiostri nella bottiglia e nel calamaio. Un

buon inchiostro deve conservarsi bene in vaso chiuso, per almeno un anno, senza formare deposito al fondo e sulle pareti, purchè non esposto a troppo forte raffreddamento.

In seguito si filtrano 50 cc. dell'inchiostro conservato per tre giorni nella bottiglia: si prelevano 25 cc. del filtrato e si introducono in un bicchiere di vetro incolore, largo 72 mm. ed alto 180. Si copre la bocca del vaso con una carta da filtro per impedire la caduta della polvere e si conserva il saggio a temperatura ordinaria, in ambiente privo di acidi e di gas ammoniacali. Se dopo 14 giorni si osserva del deposito sul fondo o sulle pareti, o delle croste alla superficie, si può dire che l'inchiostro non è di buona qualità.

Una buona prova sulla fluidità di un inchiostro, ci è data dalle prove di scrittura, o dal modo col quale si possono preparare le bande per la prova della intensità del colore. Le prove di scrittura, che si eseguono con una penna di acciaio nuova, ci fanno subito vedere se esso scorre bene dalla penna, se non è troppo denso, se cade in gocce dalla penna e se con esso si possono tracciare bene sia i segni grossi che i sottili. Contemporaneamente si potrà vedere se esso penetra bene nella carta, cioè se esso non è troppo facilmente asportabile con lavaggi o con mezzi meccanici; strisciando sullo scritto, dopo che esso è seccato, colla mano o con un pezzo di carta si osserverà se esso secca bene e completamente.

Per avere poi degli indizi sulla natura chimica dell'inchiostro, si eseguiranno i saggi seguenti⁽¹⁾:

1^o *Estratto e ceneri.* — Si evaporano un certo nu-

(1) G. MALAGNINI, *Intorno all'analisi chimica degli inchiostri del commercio.* Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. IV.

mero di centimetri cubi di inchiostro, e si calcina il residuo. Durante la calcinazione si possono avere indizi dagli odori che si sviluppano (acroleina, zucchero bruciato, gomma lacca). Sulle ceneri si ricerca il ferro, il rame, l'alluminio, il manganese ed il cromo. Questo può essere sotto forma di ossido o di cromato. La presenza di abbondante calce può far supporre l'aggiunta di cloruro di calcio, per rendere l'inchiostro copiativo, oppure una neutralizzazione dell'inchiostro avvenuta con carbonato di calcio. Se le ceneri sono poche e non contengono ferro, si ricerchi il vanadio. Per i mezzi di conservazione, fra i quali sono principalmente usati l'arsenico ed il mercurio, bisogna trattare l'estratto con clorato di potassio ed acido solforico.

2^o *Comportamento con acido solforico.* — L'inchiostro diluito con acqua in modo da avere un liquido trasparente è trattato con poche gocce di acido solforico diluito: esso si scolora quasi completamente se è di galle e ferro, assume colorazione rossa se è formato di campeggio, conserva il suo colore od assume colorazione verde se contiene colori del catrame; se contiene indaco, si ha rinforzo della colorazione azzurra.

3^o *Ricerca dei cloruri, solfati ed ossalati.* — Per i cloruri si acidifica con acido solforico, e si aggiunge nitrato di argento. Per i solfati si acidifica con acido cloridrico e si aggiunge cloruro di bario: eliminati per filtrazione, si neutralizza il liquido con potassa, si filtra ancora, si acidifica con acido acetico e si aggiunge cloruro di calcio. Se si ha precipitato, si identifica coi mezzi soliti se si tratta realmente di ossalato di calcio.

4^o *Acido acetico ed ammoniac.* — Si distilla una porzione di inchiostro, in corrente di vapore e in presenza di acido solforico: nel distillato si riconosce l'acido acetico. La stessa operazione eseguita dopo

aggiunta di un eccesso di potassa, ci dà modo di svelare la presenza della ammoniaca. L'aggiunta di questa base si fa per correggere una troppo forte acidità dell'inchiostro.

5^o *Ricerca del campeggio.* — Quando l'inchiostro assume cogli acidi colorazione rossa, si riscalda l'estratto dell'inchiostro con alcool acidificato con acido cloridrico. Si ha così una soluzione di campeggio, in cui si identifica il campeggio nel modo seguente. Con un alcali la soluzione assume colorazione azzurro-cupa, che passa poi al bruno. Per esatta neutralizzazione con potassa e dopo eliminazione dell'alcool per evaporazione e successiva diluizione con acqua, si ha con allume colorazione rosso-fucsina che passa al violetto: con poco solfato di rame e acetato sodico, colorazione azzurro-intensa: con poco nitrato di cobalto ed acetato sodico, colorazione violetta; precipitato azzurro con acetato di piombo: precipitato e colorazione violetta con nitrato di bismuto; precipitazione completa del campeggio con alluminato di soda.

6^o *Ricerca dell'acido tannico e gallico.* — La ricerca preliminare del tannino si fa aggiungendo una soluzione recente di gelatina, all'inchiostro diluito ed acidificato leggermente con acido solforico. In tali condizioni l'acido gallico ed il campeggio non producono nè precipitato nè intorbidamento.

Per riconoscere poi l'acido tannico e gallico, è necessario seguire due metodi diversi, a seconda che l'inchiostro contiene o no campeggio.

Se l'inchiostro non contiene campeggio, si diluiscono con cinque o sei volumi di acqua, alcuni cc. di inchiostro (2 o 3) e si aggiunge un forte eccesso di una soluzione al 20^o/₁₀₀ di acetato sodico. Dopo alcuni minuti si filtra, si lava completamente il precipitato colla stessa soluzione di acetato: in questo modo avremo precipitato il tannato di ferro, e non il gal-

lato, che rimane in soluzione. Si scioglie il precipitato con acido solforico diluito e si sbatte con etere acetico, si evapora il solvente e si avrà un residuo di acido tannico. Sulla sua soluzione acquosa si eseguono le reazioni di identità con solfato o allume ferrico (colorazione nero-azzurra). Nel liquido filtrato si ricerca l'acido gallico, sbattendolo con etere solforico, previa acidificazione con acido solforico. Si evapora l'etere, si scioglie il residuo nell'acqua e lo si saggia con solfato ferrico. Si avrà colorazione azzurra intensa.

Se l'inchiostro contiene campeggio, si eseguisce dapprima la ricerca dell'acido tannico, come è detto sopra. Si ha però in questo caso, assieme all'acido tannico, parte della sostanza colorante del campeggio, perchè anch'essa dà un sale di ferro poco solubile nell'acetato sodico ed è inoltre parzialmente solubile nell'etere acetico. Per identificare il tannino che si trova in tal caso assieme al campeggio, si scioglie il residuo dell'evaporazione dell'etere acetico in acqua e si aggiunge una soluzione, resa manifestamente alcalina, di solfato di rame ammoniacale: se è presente tannino, esso precipita come tannato di rame. Si può anche aggiungere alla soluzione un po' di ammoniaca e un eccesso di solfuro ammonico giallo: il tannino precipita sotto forma di intorbidamento, che poi si cambia in un precipitato biancastro, molto voluminoso.

In un'altra porzione dell'inchiostro ugualmente diluito si elimina il campeggio e l'acido tannico aggiungendovi un eccesso di alluminato di soda, ottenuto sciogliendo nella soda la maggior quantità possibile di allumina, in modo che non vi sia eccesso di soda. Il campeggio e l'acido tannico precipitano: nella soluzione si ricerca l'acido gallico col metodo precedente.

7⁰ *Carmino d'indaco e colori del catrame.* — Si

ricercano fissandoli sulla lana o sul cotone, acidificando in una prova l'inchiostro, dapprima molto diluito, con poco acido cloridrico, alcalinizzandolo, in un'altra prova, sempre previa forte diluizione, con ammoniac.

Si fanno bollire i due liquidi per un quarto d'ora, in presenza di un filo di lana o di cotone: se dopo lavaggio, ripetuto con acqua calda, le fibre risultano tinte fortemente, se ne toglie il colore facendole bollire in carbonato di soda o in acqua acidulata, a secondo che il colore era stato fissato in bagno acido o in bagno alcalino. I colori che così si hanno in soluzione, si possono poi fissare di nuovo sulla lana e in seguito identificare.

Il carmino d'indaco si fissa sulla lana in bagno acido e si ridiscioglie in bagno alcalino: il liquido alcalino rimane azzurro con acido solforico, passa all'azzurro verde con acido cloridrico; con cloruro stannoso ed acido cloridrico si decolora a caldo, ma riprende il suo colore con alcune gocce di cloruro ferrico, con acido nitrico e acqua di cloro si hanno colorazioni gialle, che non si modificano più con nessun mezzo.

8^o *Destrina, zucchero e glucosio.* — Si defeca l'inchiostro diluito con acetato di piombo basico e si spiomba con idrogeno solforato. Dopo eliminato l'eccesso di questo, si riconosce nel liquido la presenza di saccarosio o di glucosio. La destrina si ottiene precipitando lo stesso liquido con molto alcool: se si ha intorbidamento, con separazione di fiocchi bianchi dopo riposo, si sciolgono tali fiocchi in poca acqua e si polarizza il liquido così avuto. Una forte deviazione destrogira ci darà la prova della presenza di destrina.

9^o *Gomma.* — Si acidifica fortemente l'inchiostro con acido cloridrico, e si aggiunge molto alcool. Se si ottiene un precipitato lo si raccoglie e lo si lava con alcool, quindi lo si fa cadere in una provetta con

acido cloridrico concentrato. Una parte di tale liquido si fa bollire in presenza di poca floroglucina: si avrà, se vi era gomma, la reazione dei pentosani, cioè colorazione rosso violacea. L'altra porzione si riscalda da sola, si lascia raffreddare e si aggiungono alcune gocce di anilina. In presenza di gomma si avrà la reazione del furfurolo (colorazione rosso eosina).

10^o *Glicerina*. — Si ricerca sull'estratto, non troppo secco, dell'inchiostro trattando con alcool a 96°. Sul residuo dell'evaporazione dell'alcool si eseguono le reazioni della glicerina; si osserva cioè se si sviluppa acroleina per riscaldamento con bisolfato potassico, e se i fumi svolti in questa reazione, ricolorano la soluzione di fucsina decolorata con anidride solforosa, o colorano in bleu una soluzione all'1 % di nitroprusiato sodico, alla quale sia stata aggiunta qualche goccia di piperidina.

11^o *Acido fenico e salicilico*. — Si evapora l'inchiostro, si mescola il residuo con sabbia e si estrae con etere. Dopo eliminazione dell'etere, il fenolo si riconosce subito al suo odore, e si può precipitare con acqua di bromo sotto forma di tribromofenolo. L'acido salicilico dà colorazione violetta con cloruro ferrico. Siccome però tale colorazione può confondersi con quella data da tracce minime di tannino o di sostanze coloranti che possono passare in soluzione eterea, si opera nel modo seguente: la soluzione acquosa dell'estratto eterico, viene sbattuta con un miscuglio a parti eguali di etere etilico e etere di petrolio: si evapora tale miscuglio fino al volume di pochi centimetri cubi, vi si aggiunge, mentre è ancora caldo, dell'acqua e qualche goccia di cloruro ferrico, si agita e si getta su filtro bagnato di acqua. La soluzione acquosa, che contiene acido salicilico, passa attraverso al filtro colorata in violetto.

Per quanto riguarda le determinazioni quantitative,

che ci serviranno a stabilire esattamente il nostro giudizio su di un inchiostro, si seguiranno le indicazioni seguenti:

a) *Acidità*. — Se si ha a che fare con un inchiostro a base di sali di campeggio e di cromo, l'acidità si determina direttamente sull'inchiostro, fortemente diluito con acqua, con soluzione di potassa normale senza aggiunta di alcun indicatore, servendo il campeggio come tale. Il suo colore passa dal viola all'azzurro nel momento della neutralizzazione. Se si tratta di un inchiostro di galle e ferro, è necessario precipitare quest'ultimo, aggiungendo a 20 cc. di inchiostro posti in palloncino da 100 cc. e diluiti con acqua, un lieve eccesso di ferrocianuro di potassio, neutro. Si porta a volume, si lascia depositare, si prelevano con una pipetta 50 cc. di liquido limpido, e su questi si determina l'acidità con potassa normale e fenolftaleina. L'acidità si può esprimere in cc. di potassa, per 100 cc. di inchiostro.

b) *Estratto e ceneri*. — Si evaporano in capsula di platino o di porcellana a bagno-maria 10 cc. di inchiostro, si secca in stufa a 100° per un'ora, si raffredda e si pesa.

Le ceneri si hanno calcinando l'estratto. Se la combustione del carbone è difficile, vi si aggiunge qualche cristallino di nitrato ammonico.

c) *Cromo*. — Si doserà nelle ceneri fondendole dapprima con carbonato sodico, nitrato potassico e potassa caustica, fino a fusione tranquilla. Si riprende con acqua, si acidifica con acido acetico, si filtra se è necessario, e si precipita il cromo con acetato di piombo, sotto forma di cromato di piombo.

d) *Ferro*. — Si inceneriscono 10 cc. di inchiostro, si aggiungono 1-2 cc. di acido cloridrico concentrato, si scalda finchè tutto è sciolto, si aggiungono due centimetri cubi di acqua di cloro e si tira a secco.

Si riprende con 0,5 cc. di acido cloridrico, si scalda leggermente fino a soluzione completa, e, dopo raffreddamento, si diluisce con 20 cc. di acqua, aggiungendo 1 gr. di ioduro di potassio. Si rimescola quindi cautamente, usando come agitatore un termometro, e si titola lo iodio messo in libertà con iposolfito $\frac{N}{10}$

fino a quasi totale scomparsa della colorazione. Si riscalda di nuovo cautamente la soluzione fino a 55°, evitando una temperatura superiore per la facile ossidabilità del ferro e per la volatilità dello iodio, si rititola poi rapidamente lo iodio liberatosi, usando come indicatore la salda d'amido, aggiunta però soltanto verso la fine dell'operazione, avendo cura che la temperatura del liquido si sia abbassata fino verso i 30°, perchè, come è noto, a temperature superiori la salda d'amido non dà più la reazione dello iodio.

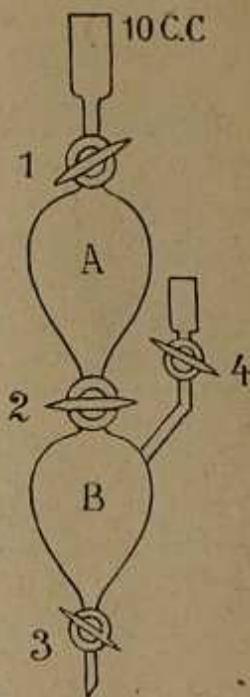
e) *Gomma e destrina.* — Si precipitano, aggiungendo all'inchiostro un doppio volume di alcool a 95°, si filtrano su filtro tarato, si seccano e si pesano assieme.

f) *Il carmino d'indaco* si può determinare approssimativamente, acidificando con acido solforico 1 cc. di inchiostro, per far scomparire il colore del tannato di ferro, e confrontando il colore della soluzione così avuta, con quelle di soluzioni di carmino d'indaco, in acqua acidulata e di cui sia nota la concentrazione.

g) *Mercurio ed arsenico.* — Si evaporano in un bicchiere 50-100 cc. di inchiostro, ed all'estratto secco si aggiungono 1-2 cc. di acido solforico concentrato e 5-10 cc. di acido nitrico: si riscalda fino a completa eliminazione dell'acido nitrico, e si ripete tale operazione fino a che si è bruciata tutta la sostanza organica. Si evapora anche l'acido solforico, e nel residuo ripreso con acqua acidulata, si dosano i due corpi nel modo noto.

h) *Acido tannico e gallico.* — Non è generalmente necessario determinare separatamente questi due acidi, perchè oltre al fatto che quasi sempre ciò che interessa in un inchiostro è la presenza di una determinata quantità di sostanze galliche e tanniche insieme, è da ricordare anche che nell'inchiostro stesso sia per riscaldamento, sia anche spontaneamente, l'acido tannico si trasforma facilmente in acido gallico, per cui i valori che per essi si dovessero trovare, non corrisponderebbero certo alle quantità relative dei due acidi, adoperate realmente nella fabbricazione dell'inchiostro.

Il metodo più opportuno da seguirsi, è quello della estrazione con etere acetico, che si applica nel modo seguente. Dieci centimetri cubi di inchiostro vengono scomposti con 10 cc. di acido cloridrico al 20-25 % ed estratti con etere acetico in un apparecchio ad estrazione di Rothe (vedi figura). Per usarlo si procede nel modo seguente. Si apre il rubinetto 1 e si introducono nell'imbuto *A* con una pipetta 10 cc. del liquido da esaminare, si chiude il rubinetto e si versano 10 cc. di HCl concentrato nel recipientino superiore (fino al segno). Aprendo con precauzione il rubinetto 1, si fa colare l'acido in *A*. Si aggiungono quindi sempre in *A*, 50 cc. di etere acetico, si chiude e si agita con forza. Quando, dopo riposo i due strati si sono separati, si fa colare completamente la soluzione acquosa in *B*, aprendo dapprima 1 e 4 e poi, con precauzione il rubinetto 2. Si fa in modo che il foro del rubi-



netto 2, venga riempito di etere acetico; così tutta la soluzione acquosa sarà passata in *B*. Quindi per il rubinetto 4, si introducono in *B* 50 cc. di nuovo etere acetico, si chiudono tutti i rubinetti, e si agita di bel nuovo. Si riapre 4 e si fa uscire da *B*, per il rubinetto 3, l'acqua, raccogliendola in un recipiente. Ciò fatto si raccolgono i due estratti eteri di *A* e *B*, in un altro imbuto a rubinetto di circa 500 cc. e si lava l'apparecchio con poco etere acetico, che si riunisce al primo. Si introduce quindi di nuovo in *A* la soluzione da estrarre e si ripetono le stesse operazioni. Si riunisce l'etere acetico usato in questa seconda operazione a quello della prima, ripetendo di nuovo l'estrazione per altre due volte. Tutti i liquidi eteri vengono poi lavati più volte, con 20 cc. di soluzione acquosa semisatura di cloruro di potassio, finchè lo strato acquoso non dà più alcuna reazione di sali di ferro. Quindi si evapora la soluzione eterea, nel vuoto, alla più bassa temperatura possibile, si riprende il residuo con poca acqua e lo si porta in una capsula tarata dove lo si tira a secco. Si secca in stufa a 105-110°, ed il peso trovato si aumenta di $\frac{1}{10}$ per calcolarlo sotto forma di acido gallico e tannico.

CAPITOLO XIII

Industria degli inchiostri da scrivere in Italia. — Importazione ed esportazione. — Trattamento doganale in Italia e paesi primitivi.

Sono piuttosto numerose in Italia le fabbriche di inchiostri da scrivere, quantunque si tratti per parecchie di esse di piccoli stabilimenti che soddisfano solamente ai bisogni locali; alcune di esse hanno però forte produzione e si impongono coi loro prodotti sul mercato, non solo di Italia e delle sue colonie, ma anche nelle nazioni vicine, specialmente nella Penisola Balcanica, nella Turchia e nella Grecia.

Ecco un elenco di parte di queste fabbriche, in ordine alfabetico:

Anderlini e Besia . . .	Padova.
Andrè Oreste	Firenze.
Stabilimento Anghinelli .	Milano.
Bergher e Wirth	»
Berti G.	»
Bianchi L.	»
Bianchi e Corbellini . . .	Rivarolo Ligure.
Blanc Frères	Milano.
Bò Augusto	Torino.
Bordoli Pietro	Como.
Castellani O.	Foligno.
Cavedoni Max	Bologna.
Coretti L.	Napoli.
Civaldi C.	Palermo.

Ditta Diletti	Brisighella (Ravenna).
Francolini A.	Firenze.
Gemelli Giovanni	Omegna (Novara).
Inchiostificio Veneto	Treviso.
Jacopozzi R.	Firenze.
Juli e Nannetti	Bologna.
Lattes M.	Napoli.
Lepetit Dolfuss e Gansser	Milano.
Li Chiavi E.	Palermo.
Lorilleux	Milano.
Fratelli Mander	Firenze.
Manfredi Boari	Bologna.
Marchi Enrico	Torino.
Mariotti D.	Roma.
Melani N.	Pistoia.
Mustacchi D.	Milano.
Nava E.	Intra.
Neri e Vambianco	Torino.
Organo Giovanni	Padova.
Pangrazzi C.	Milano.
Pessi Edoardo	Padova.
Ponzoni, Brambilla e Radice	Milano.
Ravagni G.	Civitavecchia.
Sambrotto G. M.	Torino.
Stabil. Chim. Ind.	»
Società Riunite dal Nord.	Bologna.

Per parecchie di queste fabbriche, specialmente delle più importanti è a dirsi che esse mettono in commercio delle marche di inchiostro di ottima qualità e preparate con tutte le cure, talchè possono brillantemente sostenere qualunque concorrenza coi prodotti stranieri.

Quasi tutte le fabbriche di inchiostri da scrivere italiane, fabbricano e vendono, oltre all'inchiostro anche prodotti affini: specialmente ceralacche, colle, paste per poligrafi, gessi da lavagna, lucido e cere da scarpe.

Le qualità di inchiostri fabbricate sono svariatissime e si adattano completamente a tutti i gusti dei consumatori.

Dalle fabbriche italiane si possono avere:

Inchiostri antracite, scrivono in bleu e diventano neri;

- » azzurro neri;
- » di ematina;
- » speciali per documenti;
- » per uffici;
- » neri finissimi per registri;
- » comune per scuole;
- » andanti.

Oltre a questi si hanno gli inchiostri copiativi, gli inchiostri di sicurezza, incancellabili per documenti, vaglia, ecc., gli inchiostri colorati in tinte diverse, a base di colori del catrame.

I prezzi variano da circa L. 30 ogni quintale per i comuni a L. 100, 110 ed anche più, per quelli finissimi, venduti in barili o damigiane: i prezzi sono naturalmente superiori (di circa il 60-70 %) se i prodotti confezionati in bottiglie: gli inchiostri copiativi, neri o viola costano circa L. 1.80 al litro; quelli colorati variano da circa L. 2.50 a L. 8.— ogni bottiglia da litro.

Qualche fabbrica prepara anche inchiostri in polvere al tannino o al campeggio, da scrivere o copiativi.

I prodotti preparati con tali polveri raggiungono il prezzo di circa L. 0.50 se da scrivere e L. 1.00 se copiativi, al litro.



Anche per tale industria però, l'Italia è ancora in buona parte tributaria all'estero: infatti di fronte ad una esportazione nel 1912 di soli quintali 469 rappresentanti una somma di L. 35.175, si ha una importazione di quintali 3820 per L. 286.500.

Importazione dell'anno 1912.

PAESE	Quantità in quintali	Valore in lire
Austria-Ungheria	350	26.250
Belgio	11	825
Francia	1539	115.425
Germania	1536	115.200
Inghilterra	240	18.000
Olanda	49	3.675
Svizzera	26	1.950
Stati Uniti	69	5.175
	3820	286.500

Esportazione dell'anno 1912.

PAESE	Quantità in quintali	Valore in lire
Austria-Ungheria	1	75
Belgio	13	975
Candia	6	450
Inghilterra	2	150
Malta	15	1.125
Svizzera	1	75
Cipro	9	675
Turchia Asiatica	10	750
Africa Spagnola	3	225
Egitto	51	3.825
Eritrea	23	1.725
Somalia Italiana	3	225
Tripolitania e Cirenaica	324	24.300
Argentina	6	450
Brasile	1	75
Equatore	1	75
	469	35.175

I valori delle esportazioni e delle importazioni nell'ultimo decennio furono:

Importazione. Esportazione.

ANNO	Quantità in quintali	Valore in lire	Quantità in quintali	Valore in lire
1904	2363	153.595	654	42.510
1905	2167	140.855	551	35.815
1906	2517	163.605	302	19.630
1907	2957	192.205	495	32.175
1908	3036	197.340	548	35.620
1909	3259	211.835	272	17.680
1910	3557	266.775	308	23.100
1911	3438	257.850	352	26.400
1912	3820	286.500	469	35.175
1913	3584	268.800	555	41.625

La maggior parte dell'importazione proviene dalla Francia; seguono in ordine di quantità quelle della Germania, dell'Austria-Ungheria e della Gran Bretagna.



La nostra tariffa doganale, fin dall'anno 1878 ha stabilito per gli inchiostri da scrivere, che classifica fra gli inchiostri di ogni altra sorte, il dazio di L. 15 al quintale. In questa stessa voce sono compresi l'inchiostro per apparecchi telegrafici, quello copiativo, l'ettografico, il litografico, per marcare la biancheria, per timbri, zincografico e di qualsiasi altra specie, tanto liquido, quanto in pasta o allo stato secco (polveri per fare inchiostro), anche colorati.

Vi sono compresi anche gli inchiostri metallici.

In Francia il dazio sull'inchiostro è di L. 25 il quin-

tale in tariffa generale, e di L. 20 in tariffa minima: a tale dazio sono assoggettati tanto gli inchiostri da scrivere che quelli da stampa. Notiamo che l'inchiostro per marcare la biancheria, a base di nitrato di argento, è tassato in modo diverso, e paga il 7.50 % *ad valorem*, e che quelli colorati sono tassati come inchiostri quando contengono meno del 3 % di sostanze coloranti derivanti dal catrame. Se ne contengono di più pagano come colori derivati dal catrame, L. 100 al quintale. L'inchiostro di seppia paga il 5 % *ad valorem*.

In Austria l'inchiostro comune paga L. 24; quello di China L. 60 a dazio generale e L. 50 a dazio convenzionale.

In Germania pagano L. 6.25 quelli propriamente detti; in Svizzera il dazio è di L. 25 al quintale.

Nella tariffa inglese ed olandese gli inchiostri sono esenti; in Spagna pagano L. 25.60 a dazio generale e L. 24 a dazio convenzionale; in Bulgaria, tanto solidi che liquidi, L. 30, in Grecia 39 lire, in Rumania 50 lire se comuni, 300 lire se della China, in Serbia 40 lire i liquidi, 150 lire i solidi, al quintale. La Russia grava gli inchiostri da scrivere di circa L. 16 al quintale (L. 16.20) e la Turchia li sottopone ad un dazio corrispondente all'8 % del loro valore.

Roma, maggio 1914.