



Marco Taddia
Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

ANNO DEL VETRO 2022: LA SCIENZA DEI MATERIALI S'INTERESSA DELLE GOCCE DEL PRINCIPE RUPERT

In occasione di una delle prime riunioni della Royal Society di Londra (1662) agli accademici fu richiesto un parere su alcune gocce di vetro solido dal comportamento inatteso e, da allora, si può dire che l'interesse per questi oggetti non sia mai tramontato. Nuove tecniche d'indagine hanno ridato slancio alle ricerche che li riguardano e oggi non solo gli scienziati dei materiali ma anche i vulcanologi se ne occupano.

Il 2022 è ormai alle nostre spalle, così come le iniziative che anche in Italia sono state intraprese per celebrare, dietro impulso dell'Organizzazione delle Nazioni Unite, l'anno del vetro (<https://www.iyog2022.org/>). A dire il vero, almeno in Italia, se n'è parlato maggiormente in ambito fisico piuttosto che chimico, come nell'evento bolognese dello scorso dicembre (<https://www.sif.it/corsi/passionforknowledge2022>), benché l'interesse per questo materiale e le sue singolari proprietà sia quasi una costante della letteratura scientifica. Anche su alcuni curiosi comportamenti, noti da secoli, permane tuttora l'attenzione degli studiosi in quanto, grazie ai moderni mezzi d'indagine, si possono ricavare informazioni utili alla moderna scienza dei

materiali, in particolare di quelli metastabili. Qui si tratterà in particolare delle cosiddette 'lacrime di Batavia' o gocce del Principe Rupert (PRD) (Fig. 1), note fin dal Seicento [1, 2], resistenti ai colpi di martello ma che si polverizzano spezzandone la coda (<https://www.smithsonianmag.com/smart-news/researchers-crack-400-year-old-mystery-prince-ruperts-drops-180963308/>).

Le lacrime, facilmente ottenibili in laboratorio facendo sgocciolare in acqua del vetro fuso, oltre ad interessare gli storici [3], sono tornate sulle riviste scientifiche [4-7] e recentissimi esempi [6, 7] dimostrano che sono utili a prevedere il comportamento dei materiali amorfi e metastabili.

Un po' di storia

Cominciamo sfatando un luogo comune, ossia che molto probabilmente non fu il Principe Rupert (Ruprecht Pfalzgraf bei Rhein, Herzog von Bayern, Praga 1619 - Westminster 1693) (Fig. 2), figlio di Elisabetta Stuart e dell'elettore palatino Federico V, a inventare le famose gocce che portano il suo nome. Il nonno materno di Rupert era Giacomo I Stuart, Re d'Inghilterra (1556-1625), al quale erano subentrati prima Carlo I (1600-1649) e poi Carlo II (1630-1685). La vita di Rupert (detto il Principe Guerriero) è piuttosto avventurosa e si rimanda



Fig. 1 - Gocce del Principe Rupert o lacrime bataviche (Collezione G. Ciamician, SMA - Università di Bologna)



Fig. 2 - Stampa da un autoritratto (presunto) di Rupert eseguito con la tecnica della maniera nera



Fig. 3 - Sir Robert Moray (1609-1673)



Fig. 5 - Geminiano Montanari (1633-1687)

all'accurata biografia di Thomson [8] per avere informazioni dettagliate anche sugli incarichi militari e i numerosi spostamenti del personaggio. Si presume che sia stato proprio lui, carattere curioso e interessato alla scienza [9], a riportare in Inghilterra qualche esemplare delle 'gocce' in cui si era imbattuto nei suoi viaggi. Nel periodo 1640-1653 fu spesso per mare ed è probabile che le abbia reperite l'anno seguente [3], quando rientrò sul Continente e viaggiò in lungo e in largo. Tornato in Inghilterra ne fece omaggio al Re che, tramite Sir Paul Neile, interpellò in proposito la Royal Society per saperne di più. Il verbale della seduta [10] riferisce che erano cinque, due contenevano all'interno un po' di liquido (*liquor*) mentre le altre no. Era il 4 marzo 1661 e due giorni dopo l'incaricato annunciò di averne preparate altre che si comportavano allo stesso modo di quelle mandate dal Re. A lui furono recapitati alcuni campioni e, inoltre, fu creata una specie di commissione che doveva recarsi alla vetreria di Woolwich per indagare ulteriormente su di esse. Trascorsero pochi mesi e il 14 agosto Sir Robert Moray (Fig. 3)

relazionò lungamente, sempre alla Royal Society, in merito alla preparazione e al comportamento di quelle strane gocce di vetro. Descrisse anche una serie di esperimenti 'sistematici' che includevano lo sgocciolamento del vetro fuso in liquidi diversi: aceto, latte, spirito di vino, acqua, olio di terebintina e mercurio. Tralasciando qui i dettagli, il relatore

riferiva che colpendo con un martelletto la goccia che aveva subito la tempra in acqua questa non si frantumava, mentre spezzandone la coda si disintegrava immediatamente e si riduceva in polvere. Aggiungeva che i residui si disperdevano come quelli di una melagrana. L'*annealing*, ossia la ricottura delle gocce, ripristinava il normale comportamento del vetro. Non parlava delle gocce, forse perché troppo presto, il testo di Antonio Neri (1576-1614) intitolato 'L'arte vetraria' (1612) [11], che pure ebbe grande fortuna, e, a rimediare, fu il medico e naturalista inglese Christopher Merrett (1614-1695) che, traducendolo, lo integrò con un'appendice apposita che parlava anche delle gocce (Fig. 4) [12, 13]. Tra i primi ad interessarsi in Italia alle 'Goccioline e vermicciuoli di vetro temprato'

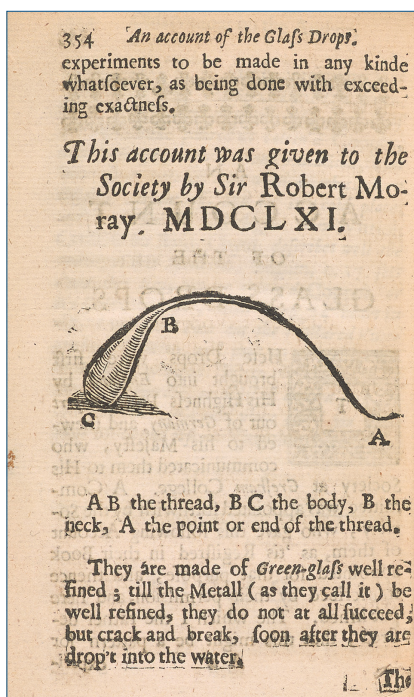


Fig. 4 - Descrizione di una goccia nell'appendice del traduttore a 'The Art of Glass' di Antonio Neri. Trad. C. Merrett, Londra, 1662

registriamo Geminiano Montanari (Fig. 5) che il 22 aprile 1670 scrisse in proposito una lunga lettera al granduca Ferdinando II [2].

Montanari, matematico ed astronomo nacque il primo giugno 1633 a Modena e morì a Padova nel 1687. Nel dicembre 1664 fu chiamato a ricoprire la cattedra di matematica dell'Università di Bologna e fu tra i principali protagonisti della vita scientifica bolognese, particolarmente ricca in quegli anni di personalità di prim'ordine come F. Grimaldi, G.B. Riccioli, M. Malpighi, Cassini, P. Mengoli [14]. Montanari è noto per aver scoperto che Algol, Stella β della costellazione di Perseo, è una stella variabile, così che la sua luminosità diminuisce per circa dieci ore ogni 69 ore circa (<https://www.treccani.it/enciclopedia/algol/>).

Montanari riferiva che le 'goccioline' erano note da molti anni in Italia, provenivano forse dall'Olanda o dall'Inghilterra e ne aveva parlato Balthasar de Monconys (1611-1665) nel suo Journal des Voyages (Fig. 6). La probabile origine olandese faceva sì che prendessero il nome di 'lacrime bataviche', essendo la Batavia una regione storica dei Paesi Bassi, situata tra le moderne province di Gheldria e Olanda

Meridionale. A Montanari sembrava strano che in Italia nessuno avesse tentato di riprodurle così, alla fine del carnevale 1669, dovendosi recare a Venezia, ne approfittò per andare in una fornace di Murano e tentare insieme ad altri l'esperimento. Descriveva il risultato, non troppo incoraggiante, aggiungendo che aveva ripetuto l'esperimento in una fornace di Bologna in presenza di alcuni accademici, dove viceversa le cose erano andate meglio. Montanari si dilungava nei dettagli operativi per evitare che le gocce di vetro fuso, solidificando in acqua si crepavano, e forniva abbondanti particolari sul procedimento, soffermandosi in particolare sui 'vermicelli',

ossia le lunghe e sottili code terminali. Non mancava poi di illustrare un paio di esperienze, delle tante che aveva eseguito, dove confrontava dati quantitativi e misurazioni dei pesi di gocce temperate e non temperate. Ciò che oggi interessa maggiormente è il suo tentativo di spiegare lo scoppio delle gocce derivate da vetro 'infocato' raffreddato in acqua o aria fredda. Scrisse: *'perché freddandosi d'un subito la superficie esteriore, e restando infocato il midollo interno; quello non potendo più condensarsi, come dovrebbe in minor mole, poiché la parte esteriore già fredda non consente, e perciò dovendo quasi necessariamente separarsi crepando... in quel luogo scoppiano...'*. Questa spiegazione si avvicina a quella odierna che attribuisce al rapido raffreddamento dello strato esterno della goccia l'esercizio

di una compressione verso quello interno, più lento a raffreddarsi e con tendenza a rilassare verso l'esterno. Le tensioni in opposizione spiegano sia la resistenza della goccia alla percussione, ma anche la sua fragilità. Lo strato esterno più denso, compresso verso l'interno, è più resistente agli urti mentre il cuore della lacrima, con la sua densità inferiore dovuta al raffreddamento

più lento, spinge indietro l'involucro esterno e ne assorbe gli urti. Poiché la 'lacrima' è un solido a geometria chiusa, la lotta tra queste due tensioni si esercita in modo identico sulla totalità della struttura. Le forze si mantengono in equilibrio finché non si tronca la coda della goccia che 'libera' la tensione interna. L'interesse nostrano per le gocce, dopo Montanari parve affievolirsi, fino al Settecento. In Inghilterra, invece, si deve a Robert Hooke (1635-1703) un approfondimento della questione. Si tratta degli studi al microscopio riportati nella Micrographia (1665) [1] dove appaiono le gocce in sezione (Fig. 7).

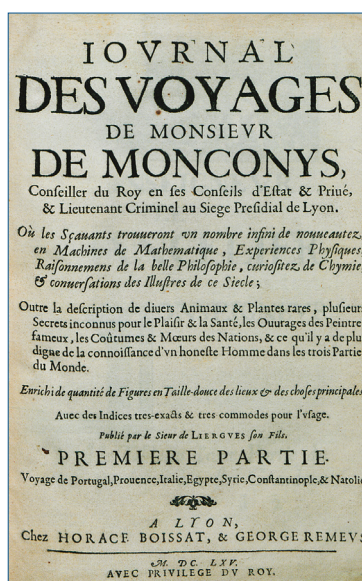


Fig. 6 - Monconys Balthasar, Journal de voyages, 1665

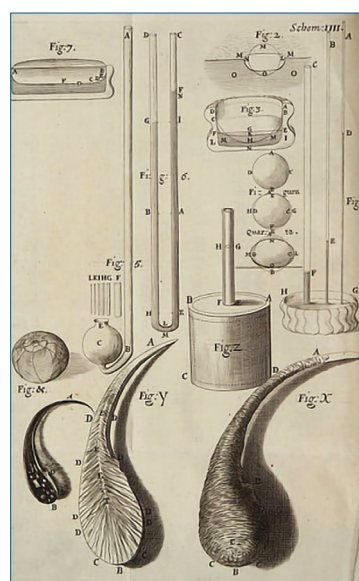


Fig. 7 - Robert Hooke, Micrographia, 1665



Ricerche recenti

La letteratura riporta numerosi studi sulle gocce del Principe Rupert, anche molto recenti, ma andando in ordine cronologico ricordiamo prima quello di Johnson e Chandrasekar [4] che eseguirono misurazioni di densità, temperatura e tensioni residue su gocce fabbricate con vetri flint, Pyrex e quarzo all'80%. La conclusione fu che l'inusuale esplosione, conseguente il danno provocato dalla rottura della coda, derivava da un'onda di stress che si propagava nel mezzo e si associava ad una frattura. Nel 2016 Aben *et al.* [5] dimostrarono che l'elevata resistenza di una PRD era dovuta a sollecitazioni di compressione superficiale nell'intervallo 400-700 MPa, da loro verificate utilizzando tecniche di fotoelasticità integrata. Spiegavano che le sollecitazioni superficiali di compressione potevano sopprimere la rottura del cono hertziano durante l'impatto con un martelletto o tramite compressione tra due piastre. Sostenevano, infine, che quando la forza di compressione su una PRD era molto elevata, la stessa PRD esibiva una plasticità che portava alla sua eventuale distruzione con l'aumentare del carico. Venendo, ora, ai lavori più recenti, in particolare a quello di Kooij *et al.*, uscito online su *Nature Communications* nel 2021 [6], risulta che gli A. hanno studiato la frammentazione esplosiva delle gocce di vetro e scoperto un meccanismo di rottura fondamentalmente diverso da quello che si credeva di aver individuato in passato. Secondo loro, le gocce esplodono a causa delle grandi sollecitazioni interne e le dimensioni dei frammenti, ben definite, risultano in una distribuzione esponenziale. Essi dimostrano che esistono genericamente due processi di rottura distinti, casuali e gerarchici, che permettono di spiegare completamente perché le distribuzioni dei frammenti possono seguire leggi diverse. In un recentissimo articolo (2022) [7] apparso su *PNAS*, Cashman *et al.*, sottolineando l'importanza di conoscere come si rompono e si frammentano i materiali amorfi, inclusi quelli provenienti dalle eruzioni vulcaniche, spiegano che le gocce di Rupert si prestano bene alla sperimentazione. Il loro studio mostra che la distribuzione delle dimensioni dei frammenti prodotta dall'esplosione cambia sistematicamente con la frammentazione delle gocce in aria, acqua e sciroppo. La maggior parte dei frammenti sono frattali su gran parte dell'intervallo di dimensioni, un ridimensionamento che può essere spiegato dalle ripe-

tute biforcazioni di fratture osservate in immagini tridimensionali dalla tomografia microcomputerizzata. Prima si è fatto un accenno alle lacrime bataviche di origine naturale prodotte dalla solidificazione di materiali emessi dalle eruzioni vulcaniche e note come lacrime e 'capelli' della dea Pele, ossia ai sottili filamenti che si formano per il subitaneo raffreddamento in aria della lava fusa. Essendo d'interesse vulcanologico, si rimanda per approfondimenti alla letteratura del settore [15].

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Hooke, 'Observation VII of some Phenomena in Glass Drops', in 'Micrographia', London, 1665, p. 33.
- [2] G. Montanari, Speculazioni fisiche, Lettera al Serenissimo Gran Duca Ferdinando II, Bologna, 1671, p. 1.
- [3] L. Brodsley, F.C. Frank, J.W. Steeds, Notes and Records of Royal Society of London, 1986, **41**(1), p. 241-262.
- [4] W. Johnson, S. Chandrasekar, *J. Mat. Proc. Technol.*, 1992, **31**, 413.
- [5] H. Aben *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **109**, 231903.
- [6] S. Kooij, G. van Dalen *et al.*, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 2521, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22595-1>
- [7] K.V. Cashman, E.J. Liu, A.C. Rust, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2022 Aug. 2, **119**(31), e2202856119. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2202856119>, Epub 2022 Jul 21.
- [8] G.M. Thomson, Warrior Prince, Secker & Warburg, London, 1976.
- [9] K. Dewhurst, *Brit. J. Hist. Sci.*, 1963, **1**(4), 365.
- [10] T. Birch, The History of the Royal Society of London, Vol. 1, London, 1756, p. 17-18, 37-40.
- [11] A. Neri, L'arte vetraria, Firenze, 1612.
- [12] R. Ezra, *Renaissance Quarterly*, 2022, **5**(1), 88, DOI: <https://doi.org/10.1017/rqx.2021.331>
- [13] C. Merrett, Appendix to his translation of Antonio Neri's Art of Glass, London, 1662, p. 353.
- [14] I. Del Prete, Montanari Geminiano, Diz. Biog. Italiani, 2011, Vol. 75, https://www.treccani.it/enciclopedia/geminiano-montanari_%28Dizionario-Biografico%29/
- [15] D. Shimozuru, *Bull. Volcanology*, 1994, **56**, 217.