

MARIA VITTORIA BARBARULO^AFRANCO CALASCIBETTA^B^ALICEO CLASSICO MONTALE, ROMA^BFACOLTÀ DI SCIENZE MFN, LA SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

FRANCO.CALASCIBETTA@UNIROMA1.IT

“UN AGO IN UN PAGLIAIO”. FRITZ HABER E L’ESTRAZIONE DELL’ORO DALL’ACQUA DI MARE

Fritz Haber alla fine della prima guerra mondiale si occupò del progetto di recuperare l’oro dall’acqua di mare, con lo scopo patriottico di contribuire così al pagamento delle enormi riparazioni di guerra richieste alla Germania. Dopo alcuni anni di ricerche egli abbandonò l’impresa in quanto si convinse che la quantità d’oro presente nei numerosi campioni esaminati era molto inferiore a quella necessaria per rendere redditizia l’estrazione.



Fritz Haber

Introduzione

La fine della prima guerra mondiale significò per Fritz Haber (1868-1934) l’inizio di un periodo di profonda amarezza e depressione. Egli, fedele all’idea che uno scienziato avrebbe dovuto servire l’umanità in pace e la propria patria in guerra, durante gli anni del conflitto si era speso senza

riserve per contribuire alla vittoria della Germania. J.E. Coates nella Haber Memorial Lecture, tenuta alla Chemical Society, affermò che gli anni della guerra erano stati per lo scienziato tedesco “il più grande periodo della sua vita” [1]. Era stato *Kriegsfreiwilliger* (volontario) nel corso dell’intera Grande Guerra e direttore di dipartimento nell’allora Ministero prussiano della Guerra, come testimoniato da R. Willstätter nel discorso celebrativo dei sessant’anni di Haber [2].

Ciò spiega quanto la sconfitta e le sue conseguenze furono per lui uno shock tremendo.

Contribuirono a tale stato d’animo sia le condizioni economiche e politiche del Paese sia la sua situazione personale come scienziato e come direttore del Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.

Il Trattato di Versailles del 1919 sancì il principio che la Germania ed i suoi alleati fossero responsabili di tutte le perdite ed i danni che avevano causato con la loro aggressione (Art. 231). Una prima successiva quantificazione delle spese di guerra a carico della Germania fu di circa 100 miliardi di marchi oro, corrispondenti all’epoca al valore di 50.000 tonnellate di oro puro. Era una richiesta insostenibile e nasceva principalmente dall’intransigenza della Francia e del suo Presidente del Consiglio George Clemenceau che, malgrado i dubbi degli altri alleati, impose condizioni che vennero definite “una pace cartaginese” dall’economista inglese J.M. Keynes [3]. L’entità di tali riparazioni di guerra fu negli anni successivi consistentemente ridimensionata, ma nell’immediato essa venne vista dai tedeschi come un’enorme umiliazione per la loro nazione.

La minaccia di tale debito si accompagnò, a partire dal 1920, ad un’inflazione galoppante che portò ad esempio in pochi mesi un dollaro statunitense ad essere scambiato con centinaia e poi migliaia ed infine milioni o addirittura miliardi di marchi.

Questo ovviamente ebbe effetto anche sull’Istituto diretto da Haber che si trovò in quel periodo in notevolissime difficoltà finanziarie. La vita scientifica dell’Istituto era inoltre pesantemente condizionata dalle ispezioni che in esso venivano effettuate dai rappresentanti delle nazioni alleate.



Anche a livello personale Haber da un lato ebbe la soddisfazione di vedersi assegnato nel 1919 il premio Nobel per la Chimica per il 1918, ma dall'altro dovette subire violente proteste per tale riconoscimento da parte di molti scienziati occidentali. Essi contestavano le sue responsabilità nel sovrintendere la produzione e l'utilizzo dei gas tossici da parte della Germania durante la guerra. Inoltre il Trattato di Versailles (Art. 228) prevedeva la possibilità di «portare davanti ai tribunali militari le persone accusate di aver commesso atti in violazione delle leggi e dei costumi di guerra». Per alcuni mesi nel 1919, Haber temette perciò che il suo nome potesse comparire nelle liste di ricercati che si stavano scrivendo e preferì rifugiarsi per un breve periodo in Svizzera per sfuggire ad un eventuale arresto [4].

Fu in questo contesto che a partire dal 1920 iniziarono le ricerche di Haber sulla fattibilità e convenienza dell'estrazione dell'oro dal mare, per cercare ancora una volta di portare il suo contributo di scienziato alla propria nazione.

Gli studi precedenti

Quasi tutti coloro che si sono occupati di questa vicenda, che impegnò Haber per alcuni anni, non mancano in genere di citare un passo del manuale di S. Arrhenius *Lehrbuch der kosmischen Physik* [5] in cui lo scienziato svedese nel 1902 aveva indicato per l'oro negli oceani una concentrazione di 6 mg per tonnellata di acqua marina. Certamente l'autorità di Arrhenius poté costituire per Haber un avallo notevole all'attendibilità di tale dato. D'altro canto lo scienziato svedese lo aveva probabilmente riportato basandosi su precedenti ricerche di vari autori pubblicate nella seconda metà del XIX secolo, di cui qui sotto daremo un paio di accenni. Queste erano frutto dei miglioramenti apportati in quei decenni nell'analisi chimica e nella messa a punto di specifiche procedure ritenute adatte ad isolare il metallo prezioso anche in minime quantità.

Il primo che si cimentò in questa ricerca dell'oro nell'acqua di mare fu nel 1872 l'inglese E. Sonstadt che utilizzò campioni provenienti da una baia dell'isola di Man. Dopo aver effettuato l'analisi con tre diverse procedure, affermò che la concentrazione di oro nel mare era non molto minore di 60 mg per tonnellata

di acqua, ma di fatto non riuscì a determinarla direttamente, contentandosi della colorazione di un deposito in un crogiolo confrontata con quella di un campione noto^a [6].

Nel 1895 uno scienziato australiano, A. Liversidge, tentò di determinare l'oro e l'argento presenti nel mare del Nuovo Galles del Sud. Per l'oro egli eseguì molte esperienze con diverse procedure, basate sulla precipitazione di un solido, idrossido ferrico oppure piombo metallico ridotto tramite una lamina di zinco. In ogni caso il solido nel formarsi inglobava in sé l'oro contenuto nell'acqua di mare [7]. Il processo terminava sempre nei vari casi con la coppellazione^b. Da queste esperienze l'autore credette di poter confermare i dati di Sonstadt, ricavando in alcune sue analisi una concentrazione di oro tra i 30 e i 60 milligrammi per tonnellata di acqua di mare.

Successive ricerche a cavallo tra il XIX e il XX secolo portarono a ritenere che le stime sulla presenza di oro nel mare proposte da Sonstadt o Liversidge dovevano probabilmente essere ridimensionate e che comunque la concentrazione del metallo prezioso poteva essere assai diversa da mare a mare. Ad esempio P. De Wilde, che pure mostrò di dare un qualche credito ai dati precedenti, non riuscì a riottenerli quando utilizzò l'acqua adiacente le coste del Belgio [9]. Tuttavia l'idea che gli oceani della Terra contenessero globalmente una quantità di oro enorme e che potesse essere economicamente fattibile pensare di estrarre su grande scala il metallo cominciò a circolare. Lo stesso Arrhenius nel manuale già citato arrivò a stimare in 8.000 miliardi di tonnellate l'oro presente nel mare, 5 tonnellate per ogni uomo che all'epoca abitava il pianeta.

A conferma di ciò, in effetti in quegli anni vennero registrati in vari Paesi decine di brevetti in cui erano presentati metodi e progetti di impianti per l'estrazione dell'oro dal mare. Molti di essi furono citati dallo stesso Haber in un articolo del 1927 [10]. Anche in questo caso ci limitiamo a citare alcuni di questi brevetti a titolo di esempio. Essi possono essere letti in dettaglio cercandoli col loro numero sul web [11].

Uno dei primi metodi fu proposto nel 1893 da H.A. Unicke (Pat. US 560997). Secondo l'autore sarebbe bastato far fluire, tramite una pompa, acqua di mare

^aIl principale metodo utilizzato da Sonstadt per la determinazione quantitativa dell'oro era basato sull'antica reazione di formazione della "porpora di Cassio": un campione di oro è trattato con una soluzione concentrata di idrogeno ioduro; una o due gocce della soluzione risultante vengono aggiunte ad una soluzione concentrata di stagno(II) cloruro, con formazione immediata della porpora di Cassio. L'intensità della colorazione rossa della sospensione di oro colloidale è in relazione con la quantità di oro presente ed è pertanto un metodo per la determinazione di piccole quantità di oro.

^bCrediamo esuli dal contenuto del nostro articolo soffermarci su questo metodo, antico ma ancor oggi usato, per la purificazione dell'oro [8]. Sulla coppellazione torneremo più oltre nel presente articolo.

attraverso uno strato di carbone animale per poi recuperare l'oro adsorbito dal carbone tramite combustione oppure trattamento con cianuro di potassio.

Nel 1899 un inglese, J.P. Duke, brevettò un metodo (Pat. US 734683) per ottenere dal mare oro nello stato metallico, partendo dall'idea che esso si trovasse nell'acqua sotto forma di alogenuro. Metodi di riduzione elettrolitica, oppure con zinco o con sostanze organiche, quali l'acido gallico, erano da considerare troppo costosi. La soluzione proposta dall'inventore consisteva nel far passare l'acqua marina attraverso strati di carbonato di calcio, in pratica rocce calcaree preferibilmente già presenti nelle vicinanze del mare.

Nel 1916 O. Nagel, un cittadino americano residente in Austria (Pat. US 1358096) presentò un brevetto che tornava all'ipotesi dell'adsorbimento dell'oro mediante un materiale adsorbente, introducendo come idea originale un prefiltraggio dell'acqua di mare con sabbia allo scopo di eliminare microorganismi e solidi in sospensione. Inoltre si proponevano, come assorbenti per l'oro ed altri metalli nobili, materiali vari quali scorie di altoforno granulate e rivestite con idrossido di ferro oppure pietra pomice ricoperta con idrossido di alluminio. Secondo l'autore essi erano in grado di assorbire l'oro sia che esso fosse presente come alogenuro, oppure come ione in soluzione o anche nello stato colloidale.

In un paio di casi, ancor prima della Grande Guerra, si cercò perfino di passare dalla teoria alla pratica e si pensò di realizzare impianti industriali, basati su brevetti tipo quelli citati o ad essi analoghi. In entrambi i casi i progetti abortirono però in breve tempo. Notevole come in uno di questi fosse stato coinvolto come consulente scientifico W. Ramsay, insignito proprio in quegli anni del premio Nobel [12].

Il Meergoldprojekt e il Dipartimento segreto M del Kaiser Wilhelm Institut

Tale scenario storico consente di comprendere bene da un lato perché negli anni Venti del Novecento in Germania si sia verificato il rinascimento dell'alchimia, rinvigo-

rendo l'idea della trasmutazione dei metalli, dall'altro perché abbia preso corpo la suggestiva ipotesi di recuperare l'oro del mare.

Haber, che aveva fino a quel momento ritenuto «l'oro un metallo poco versatile, utile per gioielli e otturazioni dentistiche» [13], cominciò a riflettere sul fatto che, se fosse stato ottenuto in quantità adeguata, avrebbe aiutato la Germania nella difficile congiuntura economica di cui abbiamo parlato nell'introduzione. Accantonò subito ogni ipotesi di trasmutazione ed avviò la progettazione di un metodo che ne consentisse il recupero, avendo sempre in mente, come riferimento operativo, quel valore di 6 mg di oro per tonnellata di acqua di mare, riconfermatogli dallo stesso Arrhenius a Stoccolma nel giugno-luglio del 1920, in occasione del discorso per la consegna del premio Nobel allo scienziato tedesco [14].

La letteratura scientifica dell'epoca, come abbiamo visto, era ricca e varia per il considerevole numero di lavori pubblicati, sebbene offrisse dati spesso contraddittori; tra gli studi precedenti erano apparsi a Haber degni di nota anche quelli effettuati tra il 1897 ed il 1901 da John R. Don, M. Pack e L. Wagoner [10], rispettivamente un geologo e buon conoscitore di metodi docimastici, un numismatico ed un esperto nell'uso di crogioli e coppelle. Lo scienziato tedesco era tut-

tavia ben consapevole che per determinare correttamente la quantità di oro nell'acqua di mare crogiolo e coppelle non sarebbero stati sufficienti, se non si fosse preliminarmente proceduto alla separazione del metallo dall'acqua e alla preparazione di una lega con piombo puro. Alla luce di questi dati, nel 1920 Haber intraprese una lunga serie di studi preparatori, cominciando con l'analisi di soluzioni saline realizzate *ad hoc*, contenenti 5 mg di oro cloruro per m³ di acqua [13]; tali soluzioni standard erano trattate con piombo solfuro nel processo di micro-coppellazione dell'oro (Fig. 1).

Con i metodi analitici all'epoca disponibili furono esaminati molti campioni di acque marine, riscon-

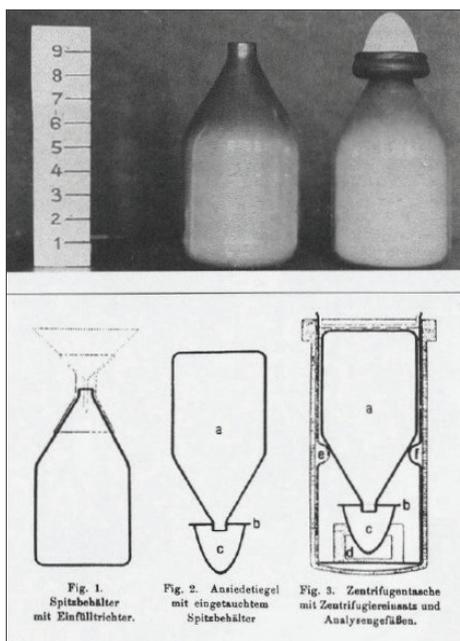


Fig. 1 - Strumenti utilizzati per la preparazione delle perle [17]



Fig. 2 - Il gruppo del Meergoldprojekt [13]

trando quantità di oro coerenti con i valori medi trovati in precedenza. In particolare, Haber riteneva significativo il fatto che nel Mare del Nord la concentrazione del metallo aumentasse man mano che i campioni venivano prelevati lontano dalla foce dei fiumi e tendesse proporzionalmente alla concentrazione salina dell'acqua di mare. Era perciò ragionevole che anche in alto mare l'oro fosse presente con una distribuzione omogenea ed in quantità sufficiente [15]. Le analisi dell'acqua del Reno (1925) indicavano la via della ricerca "verso il mare". Haber scrisse: «*Il Reno è un fiume d'oro e, del resto, lo stato del Baden un secolo fa ve ne aveva ricavato l'oro per le sue monete... Con un semplice calcolo si poteva prevedere che nel corso di un anno la quantità di oro trasportata dal fiume fosse circa 200 kg*» [16].

Con entusiasmo e grande generosità, senza mai preoccuparsi del fatto (non così improbabile) che le sue ricerche avrebbero potuto rivelarsi un fallimento, Haber avviò dunque il Meergoldprojekt del dipartimento segreto M del KWI (Fig. 2).

Il primo passo era prendere contatto con esperti di costruzioni navali e traffico marittimo, per valutare se fosse possibile, anche dal punto di vista economico, impiegare in alto mare una nave speciale in grado di filtrare con un pre-filtro grandi volumi di acqua, successivamente trattati con piccole quantità di polisolfuro alcalino e rame solfato e pompati attraverso un filtro a grana fine. Le informazioni dei cantieri Vulkan e dell'Hamburg Amerikanische Packetfahrt Actien Gesellschaft (HAPAG) o Hamburg-Amerika Linie rendevano plausibile la copertura dei costi con pochi mg di oro per tonnellata d'acqua filtrata [10].

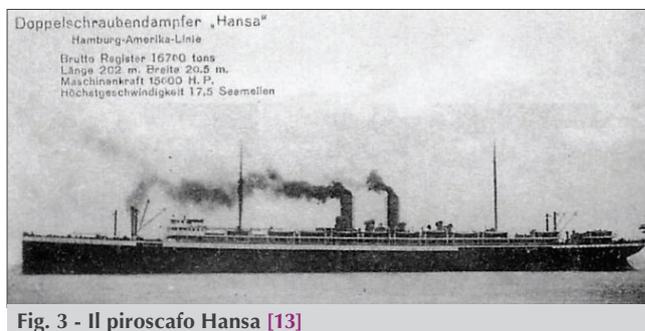


Fig. 3 - Il piroscafo Hansa [13]

Haber aveva calcolato i costi di sviluppo del progetto e, in particolare, quelli relativi ai viaggi di ricerca ed aveva individuato i possibili finanziatori dell'impresa nella Deutsche Gold - und Silber-Scheideanstalt - De-gussa e nella Metallgesellschaft, con la propria banca. Il 19 luglio 1923, perciò Haber, con alcuni dei suoi collaboratori si imbarcò sul piroscafo *Hansa* (Fig. 3).

La nave, utilizzata per il trasporto passeggeri sulla rotta Amburgo-New York, era stata modificata nei cantieri di Amburgo con l'allestimento del laboratorio per le analisi delle acque marine e i successivi trattamenti dei campioni che sarebbero stati raccolti nel corso del viaggio. Benché il gruppo cercasse di operare in modo discreto nell'immersione fuori bordo degli strumenti per il campionamento, le quattro brevi soste effettuate per tale scopo furono notate da alcuni passeggeri che credettero persino di aver visto la nave lasciar dietro di sé una scia blu cangiante, non appena ripresa la navigazione. La stampa statunitense dette grande risalto alle ricerche dello scienziato tedesco, con articoli che si lanciarono in ipotesi più o meno fantasiose sugli scopi degli esperimenti che si compivano a bordo della nave, legati al problema della corrosione dei metalli o



Fig. 4 - Il laboratorio per la determinazione dell'oro durante la navigazione [17]

Fonte	Anno	Ref.	Oro (ng/kg)
Arrhenius	1903	[5]	6.000
Haber mare	1922-28	[10]	4-8.000
Haber fiume Reno	1925	[16]	1-10
NAA	1957	[20]	15-400
MS-NAA fiume Isar	1986	[21]	1,6

Tab. 1 - Rese analitiche 1922-1986 (NAA: analisi per attivazione neutronica, MS: monostandard)

alla ricerca di un metodo per sfruttare l'oceano come batteria per la navigazione di battelli elettrici [17].

L'epilogo

Dopo il viaggio sull'*Hansa* Haber, pioniere del "turismo scientifico", organizzò anche spedizioni navali nel mare del Nord e nell'Atlantico meridionale e nel corso del progetto M furono analizzate diverse migliaia di campioni di acqua di mare (Fig. 4). Sfortunatamente, i dati della Tab. 1 mostrano in modo efficace che recuperare l'oro dall'acqua di mare era (ed è) un'illusione^c, anche a causa di imprevisti, quali contaminazioni accidentali, siti di campionamento anomali, diversa attendibilità dei campionamenti stessi; ciò si verificò nonostante la grande professionalità del grande scienziato tedesco e dei suoi collaboratori. Il progetto M venne conseguentemente abbandonato, come concluse lo stesso Haber: «Non c'è situazione più varia dell'acqua di mare. È possibile che una volta in un certo punto si trovi un tipo di sorgente di oro da cui si possa estrarre il metallo regolarmente... È possibile che tale sorgente si sia formata nell'ambiente adatto e che queste condizioni possano risvegliare ancora una volta il pensiero di uno sfruttamento delle acque marine a questo fine. Personalmente ho rinunciato a cercare questo dubbio ago nel pagliaio» [19].

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.E. Coates, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1642.
- [2] R. Willstätter, *Naturwissenschaften*, 1928, **16**, 1053.
- [3] J.M. Keynes, *The Economic Consequences of the Peace*, Harcourt, Brace and Howe, New York, 1920, p. 27.
- [4] D. Charles, *Between Genius and Genocide: The Tragedy of Fritz Haber, Father of Chemical*

- Warfare, Jonathan Cape, London, 2005, p. 121.
- [5] S. Arrhenius, *Lehrbuch Der kosmischen Physik*, Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1902, p. 359.
- [6] E. Sonstadt, *The Chemical News*, 1872, **26**, 159.
- [7] A. Liversidge, *Journal and Proc. of the Royal Society of New South Wales*, 1895, **29**, 335.
- [8] I. Ciabatti, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL - Memorie di Scienze Chimiche Naturali*, 2017, s. 5, **39(2)**, 165.
- [9] P. De Wilde, *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, 1905, **19**, 559.
- [10] F. Haber, *Zeitschrift für Angewandte Chemie*, 1927, **40**, 303.
- [11] <https://patents.google.com/>
- [12] B. J. Stubbs, *Australasian Historical Archaeology*, 2008, **26**, 5.
- [13] D. Stoltzenberg, *Fritz Haber: Chemist, Nobel Laureate, German, Jew, Chemical Heritage Press, Philadelphia*, 2004, pp. 241-249.
- [14] M. Szöllösi-Janze, *Fritz Haber 1868-1934. Eine Biographie*, C.H. Beck, München, 1998, p. 509.
- [15] J. Jaenicke, *Naturwissenschaften*, 1935, **23(4)**, 57.
- [16] F. Haber, J. Jaenicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1925, **147**, 156.
- [17] R.J. Schwankner, *Kultur&Technik - Zeitschrift des Deutschen Museums München*, 1985, **2**, 65.
- [18] F. Haber, *Fünf Vorträge aus dem Jahren 1920-1923*, J. Springer, Berlin, 1924.
- [19] R.J. Schwankner, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, 2006, **55(5)**, 11.
- [20] R.W. Hummel, *Analyst*, 1957, **82**, 483.
- [21] J.I. Kim, W. Scheibner, R. Schwankner, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1986, **323**, 821.

"A Needle in a Straw". Fritz Haber and Extraction of Gold from Sea Water

Fritz Haber was involved between the two World Wars in experimenting on the patriotic project of the recovery of gold from sea water, which he thought might be used to meet Germany's war reparations. Unfortunately, the amount of gold found in several thousand samples turned out to be many times smaller than it should have been in order to make the effort profitable and the project was eventually abandoned.

^c«La diluizione di una sostanza è sempre la principale causa di riduzione del suo valore. L'oro del mare, che potrebbe pagare tutti i debiti del mondo attuale, e le miniere di ferro della nostra madre patria sono esempi di materiali cruciali, resi inaccessibili dalla diluizione. È vero che, valutando con maggior precisione, alla Germania non manchino materie prime di gran valore per varietà e quantità: noi abbiamo tutto, ma in scarse quantità, ad eccezione dell'antracite e di KOH» [18].