

Un glorioso strumento per l'analisi enologica: **l'ebulliometro**

† **Mario Castino**

Ripubblichiamo ora il testo, cui Mario Castino teneva molto, grazie alla gentile liberalità dell'Accademia di Agricoltura di Torino (CXLVII, 2004-2005). E lo facciamo con un velo di tristezza, perché ancora vivo è il dolore per la perdita improvvisa e inaspettata di un amico sincero dell'ONAV e dell'"Assaggiatore".

1 - Premessa

Nella cornice storica in cui si collocano alcuni contributi presentati nel corso di quest'anno accademico, si inserisce questa illustrazione della nascita, della formazione e del tramonto di uno strumento analitico divenuto, si può ben affermare, familiare a tutti coloro che furono coinvolti nella produzione e nel commercio vinicolo a partire dall'ultimo quarto dell'Ottocento, sino a non molto tempo fa. Si tratta certo di una storia minima, ma con addentellati e ripercussioni non banali, se solo si pone attenzione ad alcuni aspetti scientifici sottesi al suo uso ed ad alcune ripercussioni sul commercio e sul progresso enologico del periodo suaccennato.

È doveroso premettere che, qui, non si intende prendere in considerazione tutti gli aspetti dell'ebullimetria enologica, né riportare tutti i contributi che essa ha suscitato in quasi un secolo, anche perché molti di questi sono dispersi su riviste di carattere tecnico e commerciale ormai di difficile reperibilità. Più modestamente si cercherà di ripercorrere soprattutto le prime tappe sulla via di questa originale ed accattivante applicazione dell'ebullimetria, accennando infine al contributo portato da alcuni studiosi italiani per ovviare alle molte incertezze che il suo prolungato impiego pratico aveva suscitato.

2 - Il problema della determinazione del contenuto in etanolo delle bevande alcoliche nella prima metà dell'Ottocento

È appena il caso di rammentare come il consumo dei vini e dei distillati sia sempre stato legato, al di là di alcuni aspetti edonistici - certo non trascurabili - al loro contenuto in alcole etilico, per il potere che ha questa sostanza di incidere sulle percezioni e sull'umore del bevitore. Di qui l'importanza della sua valutazione anche per le numerose conseguenze, sia commerciali, che tecnologiche e fiscali. Alcune interessanti notizie, risalenti al 1200, sui tentativi di valutare l'alcole contenuto nei distillati, sono riportate nel lavoro di De Marco e Leoci (1975).

È ovvio che il grado alcolico sia stato una delle caratteristiche che hanno maggiormente influito sui prezzi dei vini per la stragrande maggioranza dei prodotti in commercio, in un tempo in cui altre considerazioni oggigiorno così importanti, quali l'origine, l'attenta valutazione sensoriale e la confezione, avevano incidenza nulla o assai scarsa, se non per volumi molto modesti, destinati ad una clientela particolare. Inoltre ai produttori ed ai cantinieri era ben nota la circostanza che, in genere, vini maggiormente alcolici fossero di conservazione più facile e prolungata che non altri di modesta gradazione. Infine, la fiscalità degli Enti locali - quali lo Stato - sempre attenta nella ricerca di nuove fonti di tributi, non poteva certo trascurare le bevande alcoliche, specie i distillati, per accrescere le sempre carenti finanze pubbliche. Ma un inevitabile senso di equità doveva forzatamente fondarsi sui parametri il più possibile indiscutibili: e il grado alcolico era a questo proposito fondamentale.

Da quanto detto ne deriva la grande importanza che riveste la determinazione del grado alcolico nel settore considerato. La risposta a questa esigenza data dalla scienza e dall'esperienza fu puntuale e precisa, anche perché affidata a scienziati di grande fama. Infatti, fin dal 1824, su incarico dello Stato francese, il famoso chimico Joseph-Louis Gay-Lussac (1778 - 1850), aveva approntato una tabella di riferimento, nella quale si poneva in relazione univoca la densità relativa di una miscela idroalcolica, alla temperatura di 15 °C, ed il suo contenuto percentuale in etanolo. Un'altra tabella consentiva, poi, di effettuare la necessaria correzione, nel caso che la lettura dell'alcolometro fosse avvenuta ad una temperatura diversa da quella stabilita. Queste tabelle di riferimento erano state compilate con tale accuratezza che restarono ufficiali in Francia sino al 1884. Anzi anche le tabelle ufficiali che subentrarono poi e stabilite dal Bureau National des Poids et Mesures, differirono ben poco da quelle dei Gay-Lussac, essendo la differenza dovuta soltanto ad una più precisa determi-

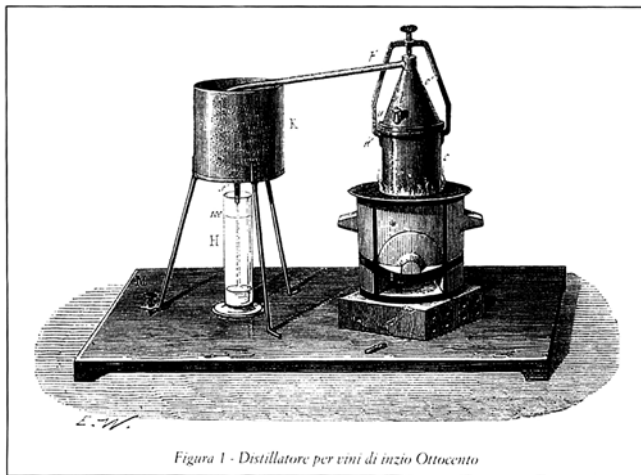


Figura 1 - Distillatore per vini di inizio Ottocento

nazione della densità dell'alcole assoluto (Jaulmes, 1951a). Ma se queste potevano essere utilizzate direttamente per i distillati, nel caso dei vini si doveva forzatamente premettere un procedimento di separazione, che consentisse di allontanare l'etanolo da tutte quelle sostanze contenute nel vino che ne modificavano la densità relativa, impedendo di valutare la gradazione alcolica per via densimetrica. Questo processo è la distillazione, ben conosciuto già dagli alchimisti e che, con qualche attenzione, era attuabile con ottimi risultati nei laboratori dell'epoca: se si osserva la riproduzione di un distillatore per vini dei primi dell'Ottocento (Fig. 1), la si potrebbe ricondurre a quella di un apparecchio ancor oggi utilizzato. Anche i densimetri disponibili consentivano una notevole precisione, dell'ordine di 1 o al massimo 2 decimi di grado. Il che, espresso in percentuale, significa un risultato, su un vino di media gradazione, dell'1-2%, accuratezza inusitata per l'epoca e superiore a quella conseguibile con molti degli attuali metodi analitici. Fisco e Commercio potevano quindi dormire sonni tranquilli.

A tal proposito è tuttavia opportuno fare una osservazione non secondaria: molti studiosi hanno espresso la loro contrarietà al Gay-Lussac, che si era avvalso della alcolometria volumetrica anziché della alcolometria ponderale. Infatti esprimendo il peso di alcol presente in 100 grammi di miscela idroalcolica, questo dato è indipendente dalla temperatura, mentre invece i fenomeni di dilatazione complicano tutte le misure volumetriche. Ma la spiegazione è assai chiara: per i liquidi il commercio preferisce da sempre fare riferimento ai volumi anziché alle masse (Jaulmes, 1951b).

Stabilità una alcolometria ufficiale e soddisfacente, dov'era allora la difficoltà? Per comprendere quale fosse la reale situazione, occorre rifarsi alle condizioni economiche, tecniche ed alle infrastrutture del tempo. Per cominciare, anche il possesso di un semplice distillatore era cosa non frequente, limitata ai laboratori ufficiali di controllo, di qualche Istituto di studi superiori o di alcune grosse distillerie. I costi

erano, per l'economia di allora, fuori delle possibilità della gran parte dei produttori e dei commercianti, non fosse altro per la difficoltà di reperire artigiani specializzati in grado di realizzare gli apparecchi con la necessaria accuratezza. Stante poi la situazione dei trasporti dell'epoca, l'idea di spedire campioni a far analizzare altrove era del tutto utopistica, per i costi e l'incertezza dei tempi occorrenti. Fortissima era, quindi, l'attesa inespressa, se così si può dire, per un apparecchio piccolo, semplice e di costo contenuto che consentisse anche a personale di poca esperienza, di valutare in breve tempo e con ragionevole precisione la gradazione alcolica dei vini. Anche per porre termine alle vivaci, continue contestazioni e liti fra venditori (quasi sempre modesti contadini sprovveduti) e acquirenti (spesso assai più scaltri e in mala fede), pronti ad approfittare delle condizioni di disperato bisogno dei primi. Come è facile percepire anche i risvolti sociali del problema non erano così secondari come potrebbe sembrare ad un esame superficiale. Essendo il distillatore previsto da Gay-Lussac non certo facile da trasportare, un altro studioso ed industriale, il francese Jules Salleron (1829 - 1897), ne propose una versione più piccola e meno ingombrante. Ma come osservava nel 1874 il Maumené nel suo trattato: *Le petit appareil disposé par M. Salleron a de véritables avantages; mais il est difficile d'éviter un écueil auquel il est exposé, comme tous les instruments dont les pièces sont petites et doivent pourtant donner une assez grand précision. Ainsi les thermomètres et les alcolomètres, malgré tous les soins qu'on y donne, ne sont pas toujours d'une exactitude suffisante...* Vediamo, dunque, quale strada si fosse intrapresa per venir incontro a queste esigenze.

3 - L'Ebulliometro Malligand e la sua meritata fortuna

È ben noto che l'ebollizione - ovvero il passaggio di un liquido allo stato aeriforme - è fenomeno che interessa tutta la massa liquida.

Nel caso di liquidi puri - quali: acqua, etanolo, acetone, e così via - l'ebollizione avviene a temperatura costante e ben determinata per ciascun liquido - finché tutta la massa non è passata ad aeriforme - e per ciascun valore della pressione, cioè a quella temperatura per cui la tensione di vapore saturo del liquido - funzione della sola temperatura - eguaglia la pressione esterna.

La temperatura alla quale bolle il liquido puro sotto la pressione di una atmosfera (1 atm) - ossia di 760 mm di colonna barometrica di uno strumento a mercurio - dicesi temperatura normale di ebollizione o punto di ebollizione.

Nel caso di soluzioni liquide l'ebollizione non avviene più a temperatura costante, per ogni data pressione, ma in un intervallo più o meno ampio di temperatura,

poiché con il procedere del processo la composizione del vapore - che va arricchendosi nel componente più volatile - è diversa da quella del liquido restante che lo emette, così che questo muta di continuo la concentrazione ed il suo punto di ebollizione tende ad accrescere rapidamente. Ciò è fonte di notevoli complicazioni, in ambito ebulliometrico come si avrà modo di vedere.

In particolare nel caso di soluzione liquide diluite, binarie, a soluto non volatile valgono le seguenti leggi: la temperatura di ebollizione della soluzione è sempre maggiore di quella del solvente puro e il suo innalzamento è proporzionale alla concentrazione della soluzione e dipende dalla natura del solvente, ma non da quella del soluto.

Altra fondamentale circostanza è che la temperatura normale di ebollizione della miscelazione di due liquidi - perfettamente miscibili fra loro in ogni proporzione - con punti di ebollizione fra loro differenti, risulta proporzionale alle percentuali relative presenti nella miscela stessa. Quindi, poiché l'acqua pura bolle a 100 °C (per definizione) e l'etanolo puro a 78,3 °C, ne deriva che è possibile stabilire il contenuto percentuale di quest'ultimo nella miscela, determinandone con notevole precisione il punto di ebollizione.

Questi presupposti chimico-fisici erano ben noti agli studiosi del periodo storico considerato e quindi la soluzione sembrava a portata di mano. Un primo suggerimento in tal senso si ebbe nel 1833 da parte del fisico danese Federico Græning; ma anche se interessante restò senza seguito. Ciò anche perché, tra il dire e il fare - cioè costruire un apparecchio che realizzasse al tempo stesso la desiderata semplicità e 1a necessaria precisione, di certo si frapponevano varie e non piccole difficoltà.

I principali problemi applicativi erano da riferirsi a tre diverse circostanze:

- a - il vino non è una soluzione idroalcolica pura, ma contiene in soluzione numerose sostanze che alterano il punto di ebollizione;
- b - la pressione atmosferica alla quale si opera non si mantiene costante, né tantomeno uguale a quella assunta convenzionalmente di 760 mm_{Hg};
- c - l'etanolo in soluzione acquosa diluita ha una costante di volatilità piuttosto elevata (circa 12), per cui come inizia l'ebollizione i vapori sono assai più ricchi in alcole che non il liquido, la composizione di questo si altera rapidamente ed il punto di ebollizione si innalza.

Per quanto riguarda la prima circostanza (punto a), si dimostrò ben presto che nei vini secchi, nei quali cioè tutti gli zuccheri erano stati fermentati, le sostanze sciolte - valutabili fra i 20 g/l ed i 30 g/l - apportavano nella temperatura di ebollizione del vino, rispetto ad una miscela idroalcolica della stessa gradazione, un errore trascurabile nella pratica, come si vedrà.

Non così facilmente eliminabili i possibili errori di cui ai punti b e c. Nondimeno volenterosi studiosi cercarono, nei primi decenni dell'Ottocento, di costruire apparecchi per la determinazione del grado alcolico dei vini fondati sull'ebulliometria. Per tutti se ne rammentano brevemente tre, soprattutto perché evidenziano con quanta progressiva fatica si affermi poi la soluzione definitiva, che come al solito, a posteriori, sembra ovvia: l'*enoscopio* centesimale di Tabarié, l'*ebullioscopio a quadrante* di Brossard-Vidal e il *termometro alcolometrico* di Conaty (Maumené, 1874). Nel febbraio 1833, il Dottor Tabarié di Montpellier, brevettò un enoscopio centesimale, ossia un ebullioscopio, costituito da un bollitore e da un termometro immerso nel vino in ebollizione in grado quindi di misurare con una certa precisione questo parametro, nonché di collegarlo con la gradazione alcolica. Inoltre, vi compariva, per la prima volta, un manicotto superiore pieno d'acqua che - condensando i vapori alcolici - allungava un poco il tempo per una lettura più agevole. Ma ancora in questo caso era necessaria la correzione per la pressione atmosferica, la cui incidenza andava valutata in base a complicate tabelle e con l'uso separato di un barometro. Inoltre, il volume sovrastante il vino in ebollizione era in proporzione piuttosto notevole e quando si saturava dei vapori alcolici, ne depauperava il liquido rimanente, per cui la gradazione di questo si abbassava alquanto, originando misure non corrette.

Nel settembre 1842, l'abate Brossard-Vidal, profes-

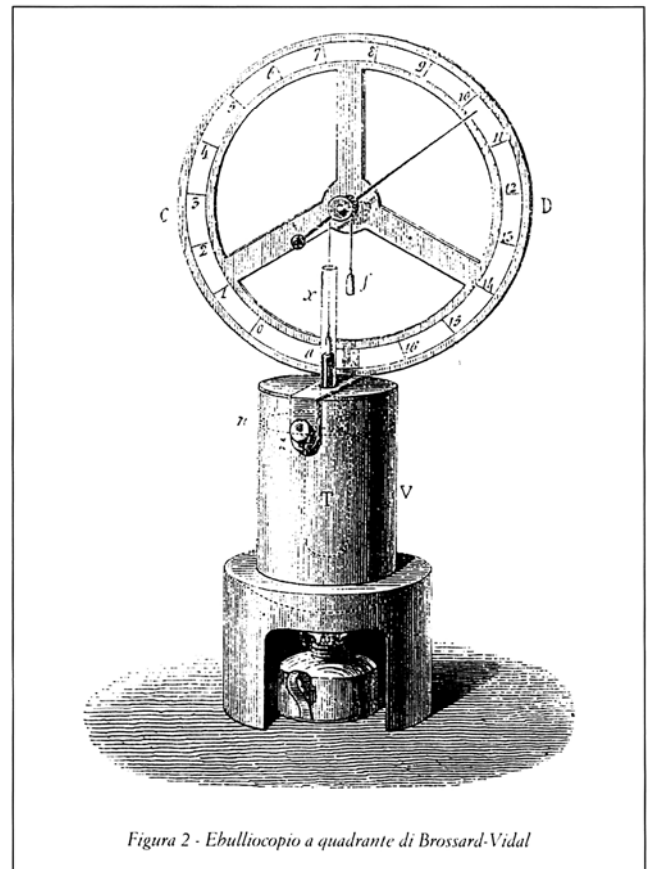


Figura 2 - Ebullioscopio a quadrante di Brossard-Vidal

sore di fisica e rettore del Collegio di Tolone, brevettò un ebullioscopio a quadrante (Fig. 2), costituito da una caldaietta nella quale far bollire il vino, al suo interno si poneva un recipiente cilindrico contenente del mercurio in cui era immerso un galleggiante di vetro, riempito pure di mercurio e collegato a mezzo di un filo di seta e di una piccola puleggia sia all'albero dell'asse che portava l'ago indicatore, sia ad un contrappeso in ferro che si muoveva liberamente nell'aria. In breve, la temperatura di ebollizione, variabile col grado alcolico, provocava un cambiamento di volume e il conseguente spostamento del galleggiante e tramite questo e la puleggia una diversa rotazione dell'ago sull'apposito quadrante. Non solo, ma una vite di regolazione consentiva di modificare la posizione dell'ago in funzione della pressione atmosferica letta su di un apposito barometro! Inoltre la temperatura giusta si manteneva per pochi secondi, perché i vapori alcolici sfuggivano da un'apertura posteriore della caldaietta e quasi subito la temperatura si modificava. Inoltre bastava che parte del mercurio si perdesse, perché tutta la taratura divenisse inutilizzabile. Si può certamente apprezzare l'ingegnosità degli inventori di questi strumenti, ma non si può dire altrettanto della loro praticità. Gli apparecchi intrasportabili e di difficile impiego, non ebbero alcuna diffusione.

Infine il termometro alcolometrico di Conaty, brevettato nel marzo 1847, derivato sembra dall'ebullioscopio di Tabarié, ma con i miglioramenti introdotti dal chimico e astronomo inglese Andrew Ure. Era costituito da una caldaietta per mettere in bollitura il vino nel quale era immerso un termometro a mercurio, il che non sembrerebbe un miglioramento sostanziale, se non fosse per due interessanti novità, che si ritroveranno nell'apparecchio definitivo. che conquistò poi il settore enologico poco più tardi: la scala riportata vicino al termometro, non indica più i gradi centesimali, ma direttamente i gradi alcolici, semplificandone molto l'uso; inoltre, benché timidamente, il Conaty suggeriva, per evitare l'incidenza della pressione atmosferica, di tarare prima l'apparecchio con acqua pura.

Ma credette così poco a questa sua pur valida intuizione, che la precauzione di dotare l'apparecchio di una scala mobile fissata da una vite, fu abbandonata nei modelli successivi ed egli decise di trascurare la pressione atmosferica. Restava peraltro la grave difficoltà di leggere con prontezza la graduazione giusta appena il vino iniziava a bollire, situazione alquanto labile richiedente un operatore di grande prontezza ed esperienza.

Nessuno di questi ebullioscopi conquistò mai né la fiducia degli operatori, né la stima degli studiosi e l'esigenza rimaneva senza una soluzione convincente. E quanto fosse sentita lo dimostra il fatto che se ne occupò a più riprese nientemeno che l'Académie

des Sciences de l'Institut de France di Parigi, il cui contributo al definitivo affermarsi dell'ebulliometro fu, come si vedrà, assai importante, anche per l'indiscussa autorevolezza di cui tale consesso scientifico godeva.

4- L'ebullimetria: un metodo di ingannevole semplicità ed eleganza

A questo punto la storia degli ebullimetri assume le tinte di un vero e proprio feuilleton ottocentesco (Jaulmes, 1951c). Ancora nel 1848 l'abate Brossard-Vidal aveva presentato all'Accademia delle Scienze un nuovo apparecchio, che però risultò poco preciso e che quindi non ebbe seguito. L'abate si spense nel 1863, lasciando una sorella nubile che, come accadeva in quei tempi, priva di risorse, si trovò in miseria. Qui entrò in scena Edoardo Malligand, facoltoso commerciante di vini, il quale, da uomo caritatevole quale era (e probabilmente amico dell'abate), oltre a soccorrerla, si interessò del perfezionamento dell'apparecchio dell'abate, per fornire alla sorella una fonte di reddito. Per far ciò associò al tentativo un fisico dell'École Centrale, Victor Auguste Jacquelin, un fabbricante di apparecchi scientifici, Wiesnegg ed i fratelli Alvergniat, soffiatori di vetro e costruttori di termometri. Le prove ed i miglioramenti proseguirono per ben dodici anni e fu solo nel 1874 che finalmente un ebulliometro ben funzionante fu presentato all'Accademia delle Scienze. Purtroppo la sorella dell'abate Brossard-Vidal si spense proprio poco prima del positivo esito finale.

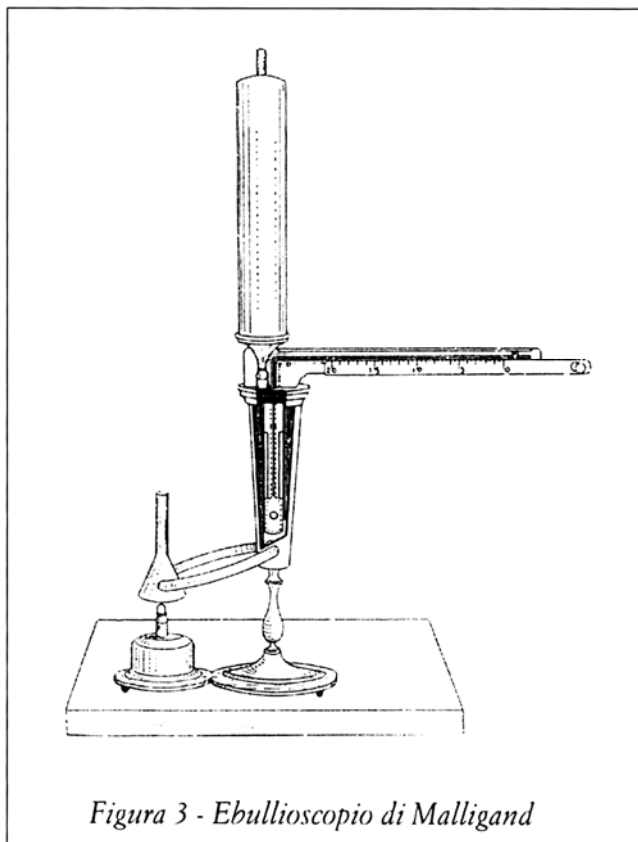


Figura 3 - Ebullioscopio di Malligand

Fu così che nella seduta del 5 maggio 1875 (quasi 130 anni esatti da oggi!) il barone Paul Thénard, presidente di un'apposita commissione di esame, presentò l'ebullimetro proposto dal Malligand al giudizio dell'Accademia (Fig. 3).

La commissione espresse giudizi estremamente positivi e pervenne alle conclusioni seguenti (Macagno, 1875):

- se la maggior parte delle materie sciolte nei vini aumentano il punto di ebollizione del vino, ve ne sono altre che lo abbassano;
- tali sostanze si trovano in tutti i vini, ma in proporzioni variabili;
- nei vini in cui la fermentazione è completata, la compensazione fa sì che il punto di ebollizione corrisponda ad una miscela idroalcolica di uguale forza;
- nei vini liquorosi o contenenti zucchero è sufficiente diluire il vino a metà con acqua e raddoppiare il valore letto per avere il risultato esatto;
- l'errore massimo osservato fu di solo 1/6 di grado e, nella maggior parte dei casi, non superò 1/20 di grado;
- l'operazione è facile e rapida;
- gli ebullioscopi sinora costruiti sono confrontabili fra loro;
- pertanto l'apparecchio di Malligand fornisce il mezzo migliore finora conosciuto per titolare l'alcole di un vino (evitando la distillazione, beninteso).

Ci si può chiedere come sia stato possibile che i improvvisamente ciò che sembrava difficile e complesso da conseguire, fosse diventato così agevole e quasi perfetto. In realtà, si vedrà, quel valentuomo del barone Thénard si era lasciato un po' prendere la mano: le cose non stavano proprio come le aveva descritte nelle sue conclusioni. Alcune imperfezioni e taluni punti deboli erano insiti nell'apparecchio di Malligand, ma non si può disconoscere che questi fosse un uomo intelligente ed un attento osservatore. Infatti gli riuscì di riunire nel suo ebullimetro alcune caratteristiche positive che, nei limiti insiti nel metodo ed ineliminabili, pur lo resero veramente pratico e adatto alle finalità volute.

Egli riuscì quindi in quel tipo di operazione che i moderni psicologi *creativi* indicano come *ristrutturazione*: operazione con la quale tutti gli elementi di un problema vengono riorganizzati, visti sotto un nuovo profilo, combinati in modo differente, così da ottenere una soluzione produttiva. In particolare sono da additare quattro punti importanti:

- l'apparecchio è molto robusto, essendo costruito quasi totalmente in metallo;
- le uniche parti fragili - il tubicino in vetro e il termometro a mercurio, piegato ad angolo retto - sono quasi completamente protette da una guaina di metallo e ciò limita molto le possibili rotture;
- il tubo di sviluppo dei vapori è circondato da un

manicotto refrigerante alquanto lungo, che nel corso della misurazione, è riempito di acqua fredda; ciò consente per alcuni minuti di condensare e far ricadere i vapori che si sviluppano dal vino in ebollizione, mantenendo quindi costante la lettura e permettendone un agevole rilevamento;

- è prescritto di portare lo zero della scala del regolo scorrevole in corrispondenza della posizione assunta dal mercurio entro il termometro quanto si faccia bollire dell'acqua distillata (col refrigerante vuoto), nei cui vapori pesca il bulbo del mercurio immediatamente prima di iniziare il rilevamento sui vini: ciò al fine di eliminare le alterazioni dovute al variare della pressione barometrica nel tempo e nel luogo in cui si opera. La lettura sul regolo, corrispondente alla posizione assunta dal mercurio nel termometro all'atto della ebollizione del vino, ne fornisce direttamente il grado alcolico, cioè il contenuto percentuale in volume di alcol;
- infine il riscaldamento del vino avviene non direttamente nella caldaietta che lo contiene, ma con un sistema di termosifoni - mediante un anello cavo - collegato alla medesima; in questo modo tale tubo ricurvo (avente le due estremità saldate alla caldaia ad altezze di poco differenti) risulta sempre pieno di liquido e si eliminano gli eventuali fenomeni di pirogenazione sulle pareti metalliche, con alterazione del contenuto. Si vedrà, inoltre, come questa disposizione abbia un altro vantaggio, rendendo più riproducibile l'intensità del riscaldamento, garantita anche da uno stoppino di fili di cotone di lunghezza e numero costante.

Il successo di tale ebullimetro, conosciuto da tutti semplicemente col nome del suo ideatore ("Malligand"), fu rapido e irreversibile in tutti i Paesi vitivinicoli, a testimonianza delle sue doti che veramente consentirono di venire incontro alle esigenze di ragionevole precisione, semplicità d'uso, trasportabilità e robustezza indispensabili nell'ambiente di pratici e commercianti in cui veniva impiegato.

Inizialmente il Malligand propose un modello abbastanza ingombrante e piuttosto costoso - 146 lire oro del 1876, (Cossa, 1876) - , ma già pochi anni più tardi era disponibile una versione ridotta del costo di sole 85 lire (Ottavi, 1886). Una particolarità degli ebullimetri Malligand era che la scala delle gradazioni alcoliche portava alcune anomalie inesplicabili, che si riscontrano peraltro anche nella scala del più tardo ebullimetro Salleron.

È un fatto che per ciò che riguarda il metodo di graduazione della scala il Malligand sembra aver reso conto in una memoria presentata all'Accademia delle Scienze, rimasta probabilmente inedita e mai rintracciata. Secondo un'ipotesi avanzata da Ribéreau-Gayon e Peynaud (1958) tali scale furono stabilite in base alle vecchie tabelle alcolometriche del Laboratoire Municipal de Paris, risultate poi imprecise. Fu

solo molto più tardi, in base agli studi dell'italiano De Astis, nel 1933, che fu stabilito con precisione come, per gradazioni inferiori a 40° alcolici, le temperature di ebollizione variano secondo una progressione geometrica di ragione 0,944 per ogni grado d'alcole. Resta il fatto che l'ebullimetro di Malligand era a tal punto ben studiato che restò del tutto invariato, tranne particolarità insignificanti, per tutto il periodo in cui fu costruito.

Non mancarono tuttavia critiche e osservazioni negative, ma queste vennero soprattutto da parte di scienziati e studiosi, che in verità ridimensionarono la precisione conseguibile e sottolinearono il fatto che il metodo, per così dire ufficiale di determinazione del grado alcolico col procedimento che prevedeva la preventiva distillazione e l'impiego di un buon alcolometro non poteva essere sostituito dall'ebullimetro. Così, già fin dalla seduta del 3 luglio 1876, il Mauthenè attirava l'attenzione sui difetti di tale ebullimetro, in particolare sulle irregolarità della scala. Nel suo trattato del 1890 lo stesso Autore accentuava il suo parere negativo, concludendo: *L'Académie n'a pas commis d'erreur aussi fort qu'en approuvant avec enthousiasme un appareil manifestement à ce point défectueux...* Anche l'italiano Cossa (1876), eseguì alcuni controlli per conto del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio; le sue conclusioni furono negative, anche al di là del lecito, se è consentito affermarlo. Tutte queste critiche erano in parte veridiche, anche se in alcuni casi ingenerose. Gli studiosi dicevano bene, ma erano inascoltati e come quasi sempre accade, i pratici non porsero orecchio alle acide contestazioni degli scienziati, chiusi nei loro laboratori, ed adottarono con entusiasmo il nuovo procedimento nelle cantine e per le contrattazioni commerciali. È un fatto che finalmente vi era un punto di riferimento da tutti accettato e che la misurazione poteva venir affidata spesso ad una persona di riconosciuta competenza ed autorità presente in tutti piccoli comuni e che era il farmacista. Si tenga presente che in quei tempi quasi tutti i medicinali dovevano essere preparati secondo le indicazioni della Farmacopea e che quindi la manualità, la preparazione e la responsabilità di tale professionista erano alquanto diverse da quelle di oggi. Fu questo un non piccolo avanzamento nella correttezza del commercio, con conseguenze sociali importanti, nelle zone in cui la produzione e la vendita dei vini rappresentavano la principale fonte di reddito della popolazione agricola.

5 - Emuli ed imitatori

Come sempre accade, il successo folgorante del Malligand, indusse quasi subito altre persone del settore a proporre apparecchi consimili, vantando miglie e vantaggi, quasi sempre illusori e che, comunque non riuscirono mai a scalzare la diffusione

dell'ebullimetro originale. Gli ebullimetri proposti in molti Paesi, furono di certo decine e non è certo né necessario, né utile farne menzione. Nondimeno alcuni accenni ai principali concorrenti, per così dire, non sono privi di interesse.

Nel 1884 il notissimo industriale francese Salleron, già citato, proponeva un ebullimetro, alquanto differente dal Malligand per due aspetti. Innanzi tutto la caldaietta era riscaldata direttamente dalla fiamma e non attraverso un sistema a termosifone, il che non era di certo un vantaggio. Secondariamente la lettura veniva eseguita su di un termometro graduato da 85 a 101 °C e diviso in decimi di grado, prima sull'acqua pura in ebollizione (col refrigerante vuoto), poi sul vino. Con l'impiego di un apposito regolo era possibile risalire sia alla gradazione delle miscele idroalcoliche, sia a quella dei vini ordinari (Ottavi, 1884). Ma già nel 1891, la casa Dujardin, succeduta a Salleron, modificava lo strumento che, a parte l'impiego di un termometro verticale, ben poco si discostava dal Malligand (Fig. 4). Anche la scala veniva modificata, in quanto al posto delle miscele idroalcoliche, ora comparivano i *gradi Malligand*, mentre rimaneva invariata la scala riferentesi ai "vini ordinari". Per giustificare le differenze fra le due scale, lo Dujardin invocava il fatto che il Malligand aveva costruito la sua con miscele idroalcoliche, mentre la scala Salleron teneva conto delle sostanze disciolte nel vino (Dujardin, 1891). Ipotesi del tutto arbitraria, per prima cosa poiché non fu mai chiarito in che modo il

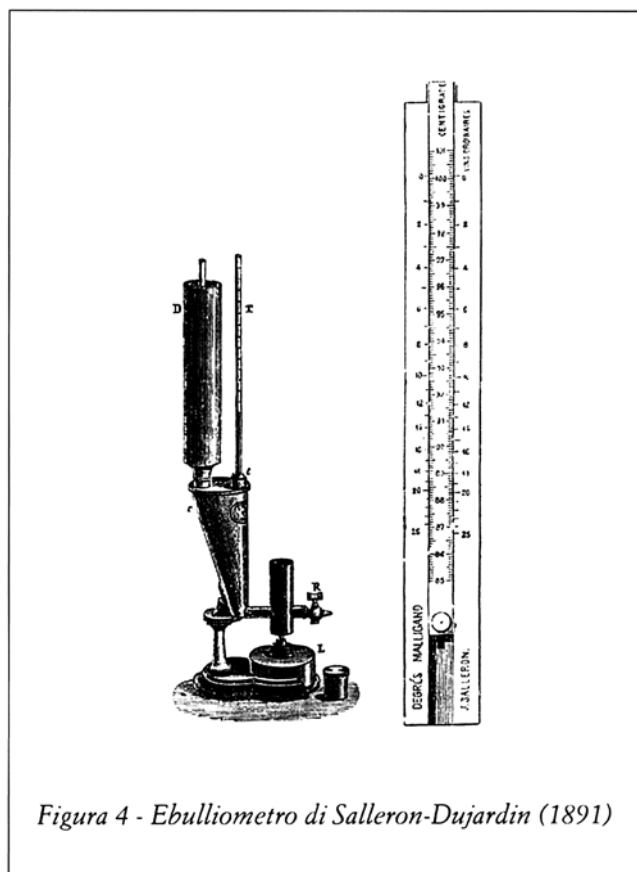


Figura 4 - Ebullimetro di Salleron-Dujardin (1891)

Malligand avesse tarato la sua scala, e in secondo luogo perché l'esperienza aveva già dimostrato che le sostanze disciolte nei vini secchi non alteravano la misura rispetto alle miscele idroalcoliche di ugual gradazione.

Ma la convenienza di giustificare in qualche modo il nuovo ebulliometro spiega queste inesattezze.

Allo stesso periodo risale l'ebullioscopio di Benevolo, preparatore all'Università di Lione, che comportava alcune prese sia in legno, sia in bachelite che consentivano di smontare l'apparecchio ancora caldo, senza scottarsi.

Anche un italiano (Ravizza, 1889) si cimentò quasi subito nella costruzione di un ebulliometro, ma non si sa con quanta fortuna commerciale il suo apparecchio si differenziava perché il riscaldamento della caldaia era ottenuto attraverso una grossa massa metallica ed era munito di un refrigerante "assai potente". Inoltre la lettura veniva eseguita su un termometro e le variazioni dovute al variare della pressione atmosferica erano corrette con apposite tabelle.

Una curiosità: nel 1891, E. Kappeler, rinomato fabbricante viennese di apparecchi di chimica enologica, mise in commercio un suo ebullioscopio (modifica dei Salleron) che aveva il vantaggio di essere tascabile e di costare solo 23 fiorini, contro i 35 degli altri apparecchi disponibili (Ottavi, 1891).

Molti altri costruirono ebulliometri e non è qui il caso di rammentarli tutti, anche perché la loro diffusione fu sempre molto limitata, forse guardati con diffidenza dai pratici, ormai assuefatti al Malligand.

È tuttavia utile rammentare alcuni accorgimenti assai interessanti per rimediare all'inconveniente di sempre possibili alterazioni improvvise della pressione barometrica. In particolare l'ebulliometro Contassot consisteva di due apparecchi gemelli, che consentivano la contemporanea determinazione dei punti di ebollizione dell'acqua e del vino da esaminare, mentre il Balestrazzi (1952) descrisse un apparecchio per l'agevole correzione degli spostamenti dello "zero" per variazioni di pressione e sempre nel 1952 Erichelli illustrava e brevettava un nuovo ebullioscopio "doppio" al medesimo fine.

Si fa presente ancora che, per ovviare agli errori dovuti al variare della pressione atmosferica, alcuni studiosi proposero di fare le determinazioni con vari artifici che mantenessero una pressione normale, ma, come è stato giudiziosamente osservato (Pratolongo, 1921b), la costruzione e l'impiego di un apparecchio a tenuta, implica difficoltà che toglierebbero all'ebulliometro i pregi caratteristici di praticità e sicurezza d'impiego.

6 - Il contributo italiano all'ebullimetria enologica

Chi scorra i testi della prima metà del Novecento che trattano dell'ebullimetria noterà che vengono co-

stantemente citati alcuni Autori italiani, i cui studi contribuirono non poco al chiarimento del procedimento ed ad una sua più esatta valutazione. Viene menzionato innanzitutto il Pratolongo che in tre densi ed interessanti contributi (1921 a,b,c), affrontò con razionalità e competenza i problemi relativi all'ebullimetria applicata ai vini. Egli notò "*non senza sorpresa che, a parte il principio analitico fondamentale, non si hanno sulla sua applicabilità generale e sui suoi limiti, sulle cause di errore ad esso inerenti ... sull'attendibilità dei risultati conseguiti, che scarse e vaghe nozioni*". I meriti del Pratolongo consistono soprattutto nell'aver finalmente chiarito una delle cause di errore, riconducibili al fatto che il diametro dei capillari dei termometri è inevitabilmente non perfettamente costante.

Ciò comporta non solo errori non eliminabili nel procedimento di misura, ma anche inevitabili errori quando, per tarare la scala ad una diversa pressione, si cambi il punto di zero.

Mise poi in evidenza che il presupposto che - a pressioni differenti - la differenza di temperatura fra il punto di ebollizione dell'acqua e quello di una miscela idroalcolica si mantenga costante non è sperimentalmente confermato.

Ciò spiegò finalmente il fatto, da lungo tempo osservato nella pratica, che gradi ebullimetrici determinati pur con tutte le precauzioni, in luoghi di altezza differente sul livello del mare (Torino e Venezia, ad esempio), non coincidessero fra loro. A tal proposito elaborò una tabella di correzione che consentisse di rimediare a questo errore che è inerente all'ebullimetria stessa, giustificando la superiorità teorica dell'impiego delle scale termometriche (che consentivano la determinazione della pressione atmosferica del momento) a quelle alcolometriche.

Infine dimostrò sperimentalmente quali siano le sostanze che con le miscele idroalcoliche si comportano in modo *normale* (seguendo cioè la legge di Raoult) sul punto di ebollizione, quali i sali e molti acidi organici, e quelle - come il glucosio, gli acidi acetico e lattico - che si comportano in modo *anormale*, abbassandolo e come dal compensarsi di queste circostanze il grado ebullimetrico determinato sui vini ordinari si possa considerare corretto nell'ambito delle gradazioni tra 3 e 12 gradi alcolici circa. Chiari poi l'importanza pratica di avere una sorgente calorifica stabile, possibile soltanto con i modelli che utilizzavano una resistenza elettrica.

Si è del parere che merito non piccolo del Pratolongo sia il fatto che nonostante l'impegno serio che profuse nell'esame dei fatti e dei punti deboli insiti nel procedimento, concluse con molto buon senso che, per gli scopi prevalentemente commerciali per cui veniva impiegato, l'apparecchio del Malligand, ormai ovunque diffuso in migliaia di esemplari fosse in pratica non sostituibile, benché perfezionabile con qual-

che semplice accorgimento. Sempre per quanto riguarda l'uso e la costruzione degli ebulliometri in Italia, si rammenta che nel 1929, sotto gli auspici del Ministero dell'Economia Nazionale, fu bandito un concorso fra i costruttori di ebulliometri italiani.

Furono presentati sette modelli di quattro Ditte diverse e la Commissione di esame, di cui fu relatore il De Astis, pur premiando una delle Ditte concorrenti, non considerò quanto presentato del tutto soddisfacente. Espresse infatti l'opinione che fosse opportuno bandire un altro concorso, con direttive diverse (Anonimo, 1930), che per quanto si sappia, non fu mai attuato.

È da tener presente che, anche tenuto conto degli importanti studi teorici ormai acquisiti, le difficoltà tecniche per costruire un ebulliometro preciso ed affidabile sono assai notevoli (Bullio, 1946).

A questo proposito può essere oggetto di una qualche maliziosa curiosità il dibattito avvenuto nel 1936 (e tipico della temperie autartica allora prevalente) fra il Monti, che propose un macchinoso procedimento di determinazione del grado alcolico basato sulla differenza di densità di un vino e del residuo evaporato a caldo e riportato al volume iniziale, il tutto "... *al fine di liberarci completamente dalla passività che rappresenta per la nostra enologia l'acquisto di Malligand francesi, che non pochi continuano ad adoperare, non avendo fiducia negli ebulloscopii italiani...*" ed il De Astis, che non fece molta fatica a dimostrare l'assurdità della proposta.

Un meritato cenno ancora al più volte citato De Astis, i cui lavori sulle graduazioni delle scale alcolometriche - riassunti in una pubblicazione del 1940 - furono effettivamente fondamentali ed ebbero un ampio riconoscimento anche in ambito internazionale. Il De Astis fece costruire anche un modello di ebulliometro che consentiva, a mezzo di termometro di grande precisione, di utilizzare in pratica le sue osservazioni. Ricerche molto interessanti furono invece compiute da tre italiani sulla determinazione del grado ebulliometrico nei vini dolci.

Vanno rammentati l'Emiliani (1938), il Procopio (1939) ed il Paronetto (1950).

Il primo propose una formula per ottenere il grado alcolico corretto, tenendo conto del volume occupato dallo zucchero stesso.

Tale formula fu dal Procopio resa più semplice e più agevole da rammentare.

Il Paronetto, infine fornì una panoramica interessante sull'applicabilità e sui limiti dei vari metodi proposti per l'impiego degli ebulliometri con i vini dolci, fornendo anche una soluzione grafica del problema assai utile nella pratica.

Nondimeno tutti questi pur interessanti studi non ebbero mai un'applicazione molto estesa e questo per una circostanza non modificabile. In effetti il metodo ebulliometrico non fu mai riconosciuto come ufficiale

da nessun Paese, per cui il suo pur diffusissimo impiego in campo commerciale si basò solo sempre sul mutuo consenso degli interessati. Rammenta pertanto il Procopio, nel suo lavoro del 1939, che "... *le disposizioni vigenti vogliono che i Laboratori Regi, destinati ad analisi bromatologiche per il pubblico, debbano apporre sui certificati di analisi "Malligand richiesto dall'interessato", quando quest'ultimo abbia richiesto esplicitamente l'uso di tale apparecchio*". Chi scrive rammenta, inoltre, che negli anni '60 l'allora Stazione Enologica Sperimentale, per il grado alcolico determinato con l'ebullimetro, non rilasciava certificati che con una precisione di un 1/4 di grado.

Molti altri tecnici e studiosi italiani si sono interessati delle determinazioni ebulliometriche: non si possono qui rammentarli tutti, anche per le difficoltà bibliografiche già accennate.

Molto apprezzati furono gli ebulliometri tipo Salleron costruiti dalla ditta Bullio, a riscaldamento elettrico e ottenibili anche in modelli multipli (sei determinazioni contemporanee).

Quanto però si è detto conferma come l'interesse all'ebullimetria, pur con tutte le sue manchevolezze, non venne mai meno, per la vastissima diffusione avuta nel commercio enologico di tutti Paesi vitivinicoli. L'ebullimetro era ancora correntemente impiegato negli U.S.A. ad esempio, verso la fine degli anni '60 (Amerine et al., 1967) e modelli elettrici abbastanza complessi sono tutt'ora in vendita in Italia. Le incertezze legate al suo impiego favorirono anche alcuni scaltri commercianti che non si ritrassero dinanzi a comportamenti tutt'altro che lodevoli.

Per terminare con una nota di colore, si riporta quanto affermato dal Bosia in un articolo del 1920: "*Del resto è noto che vi sono dei negozianti i quali posseggono due certificati sul proprio ebulliometro, certificati che furono rilasciati regolarmente da due diversi istituti governativi del regno, e sono in contraddizione fra di loro, dando agio al negoziante di servirsi ora dell'uno ora dell'altro a seconda delle convenienze*".

Bibliografia

AMERINE M.A., BERG H.W., CRUESS W.V. (1967): *The technology of wine making*. 2nd Edition, The AVI Publish. Co., Westport, Connecticut (USA), 696-697.

BALESTRAZZI A. (1952): *Descrizione di un apparecchio per la correzione del grado alcolico, determinato con ebulliometri tipo Malligand, in seguito a spostamenti dello "zero" per variazioni di pressione*. Rivista di Viticoltura e di Enologia 5 (7), 264-266.

BOSIA S. (1920): *Il grado alcolico dei vini e gli ebulliometri*. Italia Vinicola ed Agraria 10 (14), 149-151.

BULLIO C. (1946): *La costruzione dell'ebullimetro*. Congresso Nazionale Vitivinicolo, Roma 26-30 novembre, 1-16.

COSSA A. (1876): *Sulle determinazioni alcoolometriche eseguite coll'ebullimetro di Malligand*. Giornale Vinicolo Italiano 2 (37), 455-456 e 464-66.

- DE ASTIS G. (1932): *Ricerche ebulliometriche e legge della scala alcolica*. 3° Congresso Internazionale della Vite e del Vino, Roma 23-31 ottobre.
- DE ASTIS G. (1940): *Variazione del grado alcolico-ebullimetrico alle diverse pressioni ed altitudini*. Il Progresso Vinicolo ed Oleario 19 (n. 184), 3016-3017.
- DE MARCO O., LEOCI B. (1975): *Breve storia dei metodi di determinazione della gradazione alcolica, in occasione del centenario dell'invenzione dell'ebullioscopio di Malligand*. Rivista di Viticoltura e di Enologia 28 (4), 145-161.
- DUJARDIN A. (1891): *Misurazione rapida dell'alcool nel vino*. Nuovo ebullimetro Salleron. Giornale Vinicolo Italiano 17 (18), 274-276.
- EMILIANI E. (1938): *La determinazione ebullimetrica del grado alcolico nei vini dolci*. Annali di Chimica Applicata 28, 409-412.
- ERRICHELLI E. (1952): *Un nuovo ebullioscopio*. Rivista di Viticoltura e di Enologia 5 (11), 389-391.
- JAULMES P. (1951a): *Analyse des vins*. 2^{ème} Édition revue, Librairie Poulain, Montpellier, Francia, 56.
- JAULMES P. (1951b): *Ibid.*, 48 in nota.
- JAULMES P. (1951c): *Ibid.* 73 in nota.
- MACAGNO I. (1875): *Nuovo apparato Malligand per la determinazione dell'alcool nel vino*. Giornale Vinicolo Italiano 1 (17), 295-296.
- MAUMENÉ E. (1874): *Traité théorique et pratique du travail des vins. Fabrication des vins mousseux*. 2^{ème} Édition, Masson, Paris, Francia, 35.
- MAUMENÉ E. (1890): *Traité théorique et pratique du travail des vins*. Voll. 1 e 2, E. Bernard & C., Paris, Francia, 299.
- MONTI E. (1936): *Si può sostituire ai metodi ebullimetrici un altro procedimento per determinare il grado alcolico di un vino?* Il Progresso Vinicolo ed Oleario 15 (96), 1825.
- OTTAVI E. (1884): *L'ebullimetro Salleron*. Giornale Vinicolo Italiano 10 (18), 205-207.
- OTTAVI E. (1886): *L'ebullioscopio Malligand*. Giornale Vinicolo Italiano 12 (40), 475-476.
- OTTAVI E. (1891): *Nuovo ebullioscopio tascabile Kappeller per la determinazione rapida dell'alcool nel vino*. Giornale Vinicolo Italiano 17 (34), 537-539.
- PARONETTO L. (1950): *La determinazione ebullimetrica nei vini dolci*. Rivista di Viticoltura e di Enologia 3 (6, 7), 223-228 e 254-258.
- PRATOLONGO U. (1921a): *La determinazione ebullimetrica dell'alcool nei vini*. Giornale di Chimica Industriale ed Applicata 3 (4), 143-147.
- PRATOLONGO U. (1921b): *Gli apparecchi ebullimetrici per la determinazione dell'alcool nei vini*. Giornale di Chimica Industriale ed Applicata 3 (6), 248-252.
- PRATOLONGO U. (1921c): *I perfezionamenti ond'è suscettibile il metodo ebullimetrico di determinazione dell'alcool nei vini*. Giornale di Chimica Industriale ed Applicata 3 (7), 290-293.
- PROCOPIO M. (1939): *Il grado ebullimetrico dei vini dolci*. Annali di Chimica Applicata 29, 74-77.
- RAVIZZA F. (1889): *Il nuovo ebullimetro Ravizza*. Giornale Vinicolo Italiano 15 (49), 580-582.
- RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E (1958): *Analyse et contrôle des vins*. Librairie Polytechnique ch. Béranger, Paris, Francia, 48.
- (1930): *L'esito del concorso per un apparecchio di determinazione dell'alcool nei vini bandito dalla Federazione Nazionale Fascista delle Industrie dei vini, liquori ed affini*. Corriere Vinicolo, 15 (12), 1-2.