

## APPENDICI per heliogravure (come citate nelle schede precedenti)

### APPENDICE 1 - Controllo di concentrazioni e acidità.

Il controllo della concentrazione di  $\text{FeCl}_3$  si effettua mediante un *densimetro* apposito nell'intervallo di scala richiesto: in genere  $30 \div 50$  °Bè. L'esecuzione della misura è elementare essendo lo strumento costituito semplicemente da una zavorra di piccoli piombi posta nella parte inferiore ed una scala graduata in quella superiore, il tutto sigillato in un tubo di vetro. Si immerge lo strumento in una frazione del liquido - privo di schiuma e bolle d'aria, alla corretta temperatura riportata in genere sulla scala dello strumento stesso - con cui si riempie un cilindro graduato. Quando l'asta è ferma si legge il valore di densità. Con questo valore si effettuano le correzioni eventualmente necessarie sulla soluzione: aggiunta di piccole quantità di acqua per ridurre la densità o di soluzione ferrica di scorta a densità maggiore per aumentarla.

Come detto, il coefficiente di  $T^\circ = 1$  °Bè/ $3^\circ\text{C}$  mentre quello di diluizione  $1$  °Bè/ $40$  cc/lt

La misura della densità (equivalente alla concentrazione di  $\text{FeCl}_3$ ) si effettua prima di ogni morsura.



\* \* \* \* \*

### APPENDICE 2 — neutralizzazione dell'acido libero.

Il cloruro ferrico non è un acido in senso stretto, ma un 'sale', con proprietà acide molto spiccate ma senza la produzione di gas o vapori nel corso della reazione corrosiva. Nelle sue soluzioni si genera una certa concentrazione (crescente nel tempo) di ioni cloruro  $\text{Cl}^-$  per dissociazione del sale ferrico, i quali producono una acidità 'libera' dagli effetti incontrollabili sul rame. In particolare ad esso sono dovuti i cosiddetti 'diavoli' che corrispondono a feroci bucatore dello strato di gelatina nelle ombre (dove esso è più sottile) che assomigliano poi sulla lastra spogliata a piccoli 'fulmini'. Questi si rivelano poi in stampa a causa della loro notevole profondità e dimensione rispetto al contorno e trattengono parecchio inchiostro, richiedendo estrema attenzione nella pulizia della lastra.

Senza dilungarci ulteriormente, diciamo che da tale acidità libera ci si deve difendere e questo si attua con l'uso di ammoniaca (una base debole) ed una piccola quantità di soluzione ferrica come detto sotto.

Per neutralizzare circa 4 litri di bagno (es.: 1 litro per ognuno dei bagni di morsura), si introducono in un becker da 500 ml, circa 50 cc di  $\text{FeCl}_3$  approssimativamente  $37-38$  °Bè.

A questo si aggiungono 'a filo' e sotto agitazione circa  $300 \div 500$  cc di ammoniaca  $\approx 5\%$  (nei supermercati, per uso domestico). Si produce un addensamento progressivo della soluzione per formazione di un abbondante precipitato di idrato ferrico e per questo va protratta l'agitazione anche manualmente se necessario con una bacchetta di vetro. Raggiunte queste quantità, si verifica frequentemente il valore di pH con una cartina tornasole, fino a superamento della neutralizzazione con piccole aggiunte successive di  $\text{NH}_3$ ; la reazione è debolmente esotermi-

ca, lavorare sotto aspirazione, non respirare l'ammoniaca né nel becker di reazione!). Questa soluzione addensata di  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , debole base ferrica, è il prodotto che neutralizzerà l'acido cloridrico in eccesso nei bagni senza introdurre ioni estranei, dato che la base è composta di  $\text{Fe}^{3+}$  (cioè lo stesso catione del percloruro).

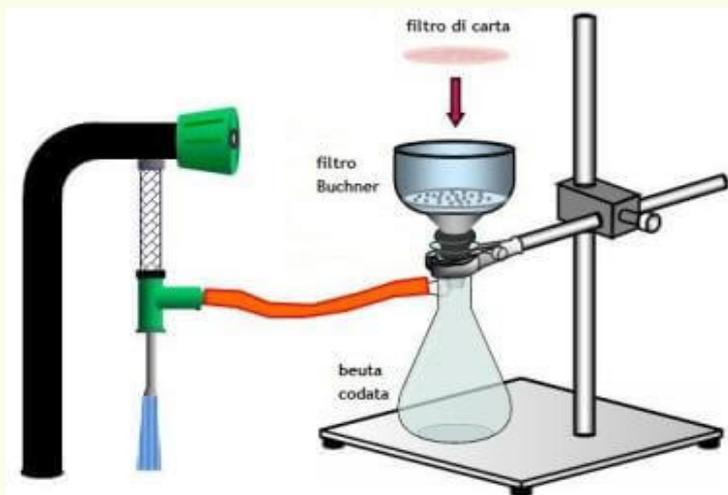
Ma non è finita! Infatti questa massa discretamente melmosa non si può introdurre nelle nostre soluzioni di morsura prima di aver eliminato l'eccesso di ammoniaca. ...

Per far questo e per non farsi mancare un'altra complicazione, bisogna dotarsi di (nei rivenditori prodotti per laboratorio):

- beuta da vuoto (meglio se munita di rubinetto per lo sfiato) e anelli conici per l'imboccatura,
- piccolo tratto di tubo da vuoto,
- imbuto di Buchner almeno da 500 cc,
- filtri a fascia bianca (con diametro pari al fondo del Buchner)
- piccola pompa da vuoto (che può essere ad acqua come quella raffigurata, collegata al rubinetto dell'acqua, oppure elettrica).

L'apparato permette di produrre un discreto vuoto nella beuta che filtrerà il liquido, trattenendo sul filtro dell'imbuto l'idrossido ferrico (da: <https://www.chimica-online.it/download/filtro-buchner.htm> - i sostegni danno una maggior sicurezza di esecuzione).

La massa così ottenuta per precipitazione con ammoniaca si 'stempera' con cura in qualche decina di cc di acqua, si versa



un po' alla volta nell'imbuto il cui fondo sarà ricoperto dal filtro di carta, si apre il 'tiraggio' del vuoto (il rubinetto!) e si procede. Se il filtraggio rallenta, si toglie il filtro con la massa accumulata, si pone in un beaker e si pone un nuovo filtro nell'imbuto. Terminata la filtrazione - che non è indolore né rapidissima; ricordare le protezioni mani e viso - si recupera nel beaker quanto più precipitato è possibile mentre si getta il liquido passato nella beuta costituito da acqua e  $\text{NH}_3$ . Alla massa si aggiunge ancora acqua, si stempera, ... ecc.

Dopo almeno due filtrazioni si verifica la presenza di ammoniaca; rozzamente con il naso sulla massa stessa - ora quasi inodore - o più civilmente con una cartina tornasole sull'ultimo liquido sceso nella beuta. Solo se non si fosse vicini alla neutralità va effettuato un ulteriore filtraggio. Il precipitato si usa 'fresco', entro una settimana dalla preparazione.

Una quota di questo si disperde (in quanto risulta piuttosto 'impaccato') in ciascuno dei bagni da neutralizzare o in bottiglia o meglio in bacinella e si lascia poi - tappato - una notte prima di considerare il bagno 'neutro' per incontrare la lastra di rame.

N.B.: Queste operazioni - da personale esperienza - vanno ripetute ogni 3-4 settimane, oppure se non si esegue una morsura per oltre un mese, per avere una certa sicurezza. Non esiste in questo ambito una misura diretta della presenza del solo acido libero.

\* \* \* \* \*

## APPENDICE 3 – Tabella delle densità di FeCl<sub>3</sub>

La tabella fornisce i valori di densità in gradi Baumé, il peso specifico, la percentuale in peso del sale anidro ed i grammi di sale per litro, misurati in una soluzione a 20 °C.

### DENSITÀ DI SOLUZIONI ACQUOSE

TABELLA CXLIII – Cloruro ferrico a 20/4 °C.

BE	P. SP.	FeCl <sub>3</sub> % in peso	g/litro	BE	P. SP.	FeCl <sub>3</sub> % in peso	g/litro
1,0	1,007	1	10,07	20,2	1,162	18	209,2
2,1	1,015	2	20,30	22,3	1,182	20	226,4
4,5	1,032	4	41,28	27,5	1,234	25	308,5
6,8	1,049	6	62,94	32,7	1,291	30	387,3
9,1	1,067	8	85,36	37,8	1,353	35	473,6
11,4	1,085	10	108,5	42,7	1,418	40	567,2
13,7	1,104	12	132,5	47,4	1,485	45	668,3
15,9	1,123	14	157,2	51,5	1,551	50	775,5
18,0	1,142	16	182,7				