

Vincenzo Caniparoli

La via del rame



Cuprotipia

ricerca su un antico processo
di stampa fotografica

Vincenzo Caniparoli

Progetto grafico: Vincenzo Caniparoli
©Tutti i diritti riservati/All rights reserved

Per i testi: ©Vincenzo Caniparoli
Per le fotografie: © Vincenzo Caniparoli,
con l'eccezione di: Fig. 1.1, Fig. 1.4, Fig. 1.5, Fig 1.6
Per il materiale grafico: © Vincenzo Caniparoli

©2025 - Tutti i diritti sono riservati all'Autore.

Questo libro è pubblicato direttamente dall'Autore in modalità self-publishing.
L'Autore detiene ogni diritto sull'opera in maniera esclusiva.
E' pertanto vietata la riproduzione, anche parziale, per qualsiasi utilizzo e con qualsiasi mezzo
effettuata (elettronico, meccanico, compresa la fotocopia non autorizzata), senza il consenso
scritto dell'Autore.

Titolo | La via del rame : Cuprotipia, ricerca su un antico processo di stampa fotografica
Autore | Vincenzo Caniparoli
ISBN | 979-12-210-8310-1

L'autore dichiara di aver fatto tutto quanto era nelle sue possibilità per individuare e citare i detentori
dei diritti delle risorse storiche e scientifiche utilizzate nel presente volume. Resta a disposizione per
ottemperare a quanto previsto dalla legge sul Diritto d'autore in caso di involontarie omissioni.

Immagine di copertina:
Vincenzo Caniparoli , "*Rosso digitale*"



La via del rame

Cuprotipia

ricerca su un antico processo
di stampa fotografica

Indice

Prefazione	8	Il processo chimico: sviluppo e fissaggio	65
Introduzione	10	Entra in scena il rame	67
I - Segni rossi: indagini dall'età del rame	15	<i>Cationi ed anioni</i>	67
Cuprotipia, le origini del processo	17	Il processo chimico: pulitura e chiarificazione	68
Dalla nascita del termine allo sviluppo della tecnica	18	Il processo chimico: il trattamento di tonificazione	70
Il processo ferro-cuprico di Obernetter	22	Il lavaggio della stampa	72
L'oblio del '900	25	Asciugatura della stampa	73
A cavallo del millennio	26	I viraggi	74
Un processo ferro-cuprico tirato a lucido	27	Considerazioni	76
Centocinquanta anni, tre ricette	28	III - Una soluzione alternativa: il metodo Carminio	81
Il pigmento rosso-bruno	29	La concentrazione delle soluzioni	83
L'Hatchett's brown	31	Le criticità da migliorare	85
Angeli di biblioteca	31	Questione di solubilità	86
Estremi ed intermedi	32	Una fonte di rame alternativa	87
Ferrocianuri e ferricianuri di rame	33	Un nuovo sensibilizzante: la formula Carminio	89
All'incirca	34	Preparazione del nuovo sensibilizzante	90
II - Il processo di Patterson	41	La miscelazione della soluzione fotosensibile	92
L'area di lavoro	43	Le fasi del procedimento	93
Avvertenze e dichiarazione di non responsabilità	44	Stesa	93
Il processo di Patterson	45	Asciugatura	94
<i>Densità ottica</i>	45	Esposizione	94
Il sensibilizzante	47	Trattamento di sviluppo e fissaggio	95
La soluzione di sviluppo	50	Pulitura e chiarificazione	99
La soluzione di pulizia e chiarificazione	51	Il trattamento di tonificazione	100
La soluzione di tonificazione	52	Il lavaggio della stampa	101
Il negativo (digitale)	53	Asciugatura	101
Il supporto	53	Pigmento vs alcali	103
Il pennello	54	Densità e pH	105
Preparazione del supporto: la stesa	56	Considerazioni	109
Asciugatura del foglio sensibilizzato	59	IV - Acqua!	113
Esposizione del foglio sensibilizzato	60	Sali di rame insolubili in acqua	115
<i>Radiazione UV al suolo</i>	60	Una semplificazione del processo	116
Reazioni chimiche e ossido-riduzione	62	Preparazione del sensibilizzante al bromuro	118
Come funziona: i principi fotochimici	63	Le fasi del procedimento	122
Osservazione dell'immagine transitoria	64	Stesa ed asciugatura	122
		Esposizione	124
		Trattamento di sviluppo e fissaggio	125
		Pulitura e chiarificazione	127
		Il trattamento di tonificazione	128
		Il lavaggio della stampa	129
		Asciugatura	129
		Considerazioni e confronti	131

V - Obernetter	135	Appendice II - Brevi cenni di fotochimica	207
Il processo di Obernetter	137	Luce e fotochimica	208
Piccole correzioni	139	Le leggi fondamentali	208
Ambiguità	141	La fotochimica del ferro	209
Il fine giustifica i mezzi	142	Il radicale cloruro	212
VI - Il rosso e il blu	149	L'ossido-riduzione del rame	212
Variabili aleatorie	151	Appendice III - Chimica: ambiente e sicurezza	215
Strategie flessibili	155	Premessa	216
Il rosso e il blu	158	I rischi relativi all'utilizzo delle sostanze chimiche	216
Ammonio il misterioso	161	Norme elementari per l'uso e la manipolazione delle sostanze chimiche	218
VII - Un altro paesaggio: l'ematotipo	167	Elenco sostanze chimiche e relativi pericoli	219
I riflessi del ferro	169	Acido citrico (monoidrato)	220
Un altro paesaggio (dalle spalle dei giganti)	170	Acido cloridrico 37%	220
Un sensibilizzante (cloro) ferro-citrato	172	Acido solforico 96%	221
Le fasi del procedimento	176	Ammonio bromuro	221
Stesa ed asciugatura	176	Ammonio dicromato	222
Esposizione	177	Ammonio idrossido; ammoniaca (soluzione al 10%)	223
Trattamento di sviluppo e fissaggio	177	Ammonio tiocianato	223
Una proto-stampa drogata con ferro	179	Argento nitrato	224
Pulitura e chiarificazione	180	EDTA; sale disodico diidrato (acido etilendiamminotetracetico diidrato)	225
Il trattamento di tonificazione I	182	Ferro(II) ammonio solfato (esaidrato)	225
Sangue e ferro: l'ematotipo	183	Ferro(II) solfato (eptaidrato)	226
Il trattamento di tonificazione II	184	Ferro(III) ammonio citrato (tipologia verde: Fe 12,5-14%)	226
Il lavaggio della stampa	185	Ferro(III) cloruro (anidro)	227
Asciugatura	186	Perossido di idrogeno (acqua ossigenata, soluzione al 3%)	227
Considerazioni e confronti	188	Potassio dicromato	228
Conclusione	189	Potassio esacianoferrato(II) idrato; ferrocianuro di potassio (triidrato)	229
Appendice I - Cuprotipia: cronologia e procedimenti	195	Potassio esacianoferrato(III); ferricianuro di potassio	229
Cronologia dei processi fotografici ai sali di rame	197	Potassio tiocianato	230
Il cromatipo, Robert Hunt (1843)	198	Rame(II) cloruro (diidrato)	230
Cuprotipia, processo di Burnett (1857)	199	Rame(II) solfato (pentaidrato)	231
Cuprotipia, processo di Obernetter (1863-64)	200	Sodio citrato tribasico (diidrato)	231
Cuprotipia, processo di Patterson (2007)	201	Tween 20® (Polisorbato 20)	232
Cuprotipia, processo Carminio (Caniparoli, 2023)	202	Ringraziamenti	234
Cuprotipia, processo al bromuro (Caniparoli, 2023)	203	Bibliografia	236
Cuprotipia, Ematotipo I (Caniparoli, 2024)	204	Sitografia	240
Cuprotipia, Ematotipo II (Caniparoli, 2024)	205		

Introduzione

I

Sono giunto alla mia prima stampa ai sali di rame in maniera indipendente, nell'aprile del 2020, sfruttando la diversa solubilità dei bromuri di rame.

Nonostante il mio interesse, a quel tempo decennale, nei confronti delle antiche tecniche di stampa, fino ad allora non avevo mai sentito parlare di cuprotipia: solo dopo una ricerca online sono venuto a conoscenza del metodo di Patterson e, grazie ad esso, dei processi storici originali di Burnett e di Obernetter.

Ovviamente non sono l'unico che ha raggiunto l'obiettivo di elaborare una formula seguendo un sentiero diverso: come l'esperienza insegna, i metodi per arrivare ad un determinato risultato possono essere diversi, e molteplici possono essere le varianti di uno stesso metodo.

In questo libro tutto ciò che riguarda la pratica della cuprotipia è contaminato dalla mia esperienza, le informazioni sono dunque presentate e discusse alla luce di essa. È quindi necessario sottolineare che le mie idee ed i miei metodi possono deviare dalle opinioni generali e dalla prassi di altri praticanti che si dedicano a questa particolare tecnica.

Ho preso la decisione di cimentarmi nella scrittura di questo libro dopo aver tenuto un workshop sulla cuprotipia presso l'Accademia di Belle Arti di Bari, organizzato dalla professoressa Grazia Tagliente.

Questo proposito è alimentato dal desiderio di mettere nero su bianco, e “rosso su bianco”, le esperienze accumulate nella sperimentazione dedicata a questa tecnica di stampa fotografica alternativa.

Sebbene in numero esiguo, in internet esistono già articoli riguardanti la cuprotipia, con particolare riferimento al metodo di Patterson: in tempi moderni, l'unica ricerca degna di nota dedicata a questa tecnica. All'infuori del suo ottimo lavoro, stringato nei dettagli ma completo nella sua essenzialità, ne esistono altri, estemporanei, che non prenderò in considerazione.

Solo dal 2020 questa tecnica ha iniziato a fare capolino nei manuali di stampa storica e alternativa, ma in maniera ancora piuttosto sintetica; al momento in cui mi accingo a scrivere questo testo (febbraio 2024), non risultano essere mai stati pubblicati libri integralmente dedicati alla cuprotipia.

Questo libro ha conosciuto una doppia genesi.

Nasce come un manuale: una manciata di cenni storici conditi da qualche informazione di carattere tecnico-scientifico, quindi molta pratica.

La letteratura moderna in materia, oltre ad essere scarsa, si è rivelata poco accurata e piena di lacune. In alcuni casi le fonti storiche di riferimento si sono dimostrate ambigue: in particolare una di esse ha contribuito ad “inquinare” i processi originali sia di Obernetter che di Burnett; una contaminazione che si è tramandata fino ai giorni nostri. Documenti originali, antichi e moderni, mettono in discussione anche la chimica stessa del pigmento rosso-bruno ottenuto con la tecnica della cuprotipia, il quale da sempre è ritenuto essere l'Hatchett's brown.

Cercando di ricostruire l'origine delle incongruenze tra le fonti, è nato un nuovo libro, una ricerca storico-scientifica che si è dimostrata ricca di sorprese e che in alcuni casi va a modificare quanto sostenuto fino ad oggi.

Una ricerca di archivio, che si è estesa oltre i margini del contesto fotografico, ha portato alla luce una quantità di informazioni relativamente cospicua, dispersa in un arcipelago di documenti quasi esclusivamente in lingua inglese e tedesca; frammenti che hanno permesso una ricostruzione storica coerente dell'origine del processo e del suo sviluppo, della sua scarsa diffusione e del suo rapido oblio, fino ad arrivare alla sua moderna riscoperta.

Le parti pratiche del testo sono basate sulla mia esperienza, così come la sezione di ricerca sperimentale; dove ritenuto necessario, le mie conoscenze intrinseche sono state implementate dalle esperienze fatte da altri sperimentatori.

Molte altre cose si sarebbero potute aggiungere su questioni tecniche e teoriche, ma sono state omesse poiché lo scopo è stato fin da subito quello di creare un'opera facilmente fruibile nella sua parte tecnica e pratica, senza tuttavia limitarla a questa. È una ricerca aperta, in cui il manuale tecnico si alterna alla ricostruzione storico-scientifica.

II

Una stampa in cuprotipia, come ogni lavoro creativo con qualsiasi altra tecnica, riflette il gusto e l'abilità di chi l'ha realizzata. Non è però il semplice fatto di utilizzare un processo fotografico "esotico", antico o alternativo che sia, che fa di una stampa una bella stampa, tantomeno di un fotografo un grande fotografo.

È questa abitudine sbagliata di considerare la padronanza del mezzo come fine ultimo del percorso creativo a portare molti a criticarne l'abuso, considerandolo, a ragione, un mezzo espressivo "ruffiano".

Per fortuna, nella maggior parte dei casi le ambizioni crescono, ed è il fotografo stesso a non accontentarsi più dell'espedito tecnico per progredire.

Questo testo può essere utile a due tipologie di persone: innanzitutto agli appassionati delle antiche tecniche di stampa, quei fotografi, evoluti o neofiti, che trovano piacere nella sperimentazione e nella produzione manuale ed indipendente delle proprie opere; in secondo luogo a tutti i curiosi per natura, ad iniziare dagli studenti che nel loro percorso di studi scelgono o si imbattono in questa "arte".

Vincenzo Caniparoli

*Alla mia famiglia presente
e a quella passata*



I

Segni rossi:
indagini dall'età del rame

Cuprotipia, le origini del processo

Si deve certamente a **Sir John Herschel** (1792 - 1871) l'invenzione dei processi fotografici basati sulla sensibilità alla luce dei sali di ferro, le sue indagini hanno aperto un varco da cui sono scaturite molte delle intuizioni successive.

Altrettanto certa è l'influenza che hanno avuto le ricerche di un altro grande scienziato e pioniere della fotografia: **Robert Hunt** (1807 - 1887). Per identificare il contesto da cui emerse la cuprotipia, è proprio da lui che conviene iniziare.

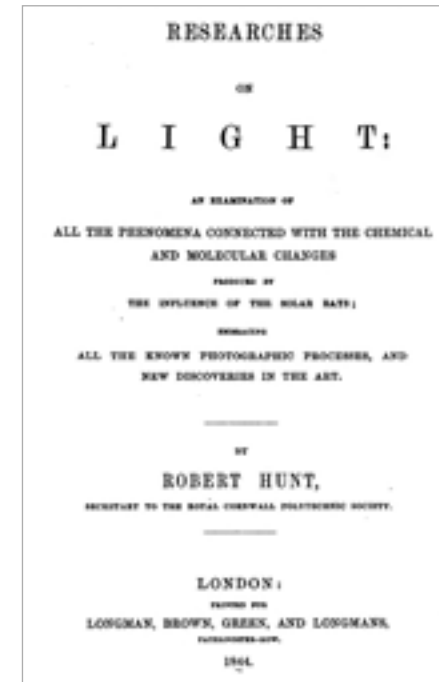


Fig. 1.1 R. Hunt, *Researches on light*, prima edizione (1844).

Hunt, che aveva studiato a fondo l'influenza della luce solare su una vasta gamma di composti chimici, soprattutto in relazione alle loro applicazioni fotografiche, nel 1844 pubblicò il suo *Researches on light*, dove presentava la sua dettagliata ricerca sulle caratteristiche fotochimiche di molti materiali. In particolare studiò le caratteristiche fotochimiche del bicromato di potassio, con il quale aveva già ideato diversi processi fotografici, in cui era miscelato insieme ad altre sostanze chimiche, come nel **cromatipo**.

Questo era un processo **diretto positivo**, che cioè forniva una copia di un'immagine o di un'incisione, senza passare da una copia **negativa** della stessa. La riproduzione veniva fatta in un unico passaggio, un modo estremamente semplice, e le immagini risultanti possedevano un carattere

così piacevole che, sebbene non fossero sufficientemente sensibili per l'uso nella macchina fotografica, potevano essere del massimo valore per la copiatura di esemplari botanici, incisioni o simili.¹

Nella pratica il processo prevedeva l'applicazione su carta, mediante immersione, di una soluzione di solfato di rame, poi, dopo l'asciugatura, il foglio veniva immerso in un bagno di bicromato di potassio e, dopo ulteriore asciugatura, veniva esposto alla luce solare. Lo sviluppo dell'immagine avveniva in una soluzione di nitrato di argento e, come scrisse lo stesso Hunt, «il risultato è un'immagine (positiva) molto piacevole»,² di colore rosso su fondo giallo.

Il processo fu reso noto al **Meeting of the British Association for the Advancement of Science**, nell'agosto 1843.³

Esso sfrutta la sensibilità alla luce di un sale di rame, il cromato di rame, ma, sotto l'azione del bagno di sviluppo di nitrato d'argento, l'immagine viene convertita in cromato d'argento; la stampa dunque non può essere ancora definita un cuprotipo.



Fig. 1.2 Cromatipo sviluppato con una soluzione di nitrato di argento.



Fig. 1.3 Cromatipo sbiancato e risviluppato tramite annerimento diretto in luce solare.

Dalla nascita del termine allo sviluppo della tecnica

Il termine **cuprotipo**, “stampa al rame”, fu coniato tra il 1856 e il 1857 da **Charles John Burnett** (1820 – 1907), innovativo sperimentatore fotochimico e membro fondatore della *Photographic Society of Scotland* (PSS).

Il neologismo si riferiva inizialmente ad un'evoluzione del cromatipo ideato da Robert Hunt quasi quindici anni prima. Il nuovo processo di Burnett partiva dalle stesse basi, utilizzava quindi il cromato di rame come composto fotosensibile, ma, diversamente da Hunt, sviluppava la stampa in una soluzione di ferrocianuro di potassio. L'immagine risultante era dunque composta da rame: ferrocianuro di rame, un pigmento conosciuto a quell'epoca come **Hatchett's brown**.

Per datare la creazione del nuovo termine e lo sviluppo del processo associato, può essere opportuno riportare parti del testo di una lettera datata 10 luglio 1857, pubblicata da Burnett su *Photographic Notes* (P.N. vol. II, 1857):

«Ho sperimentato estensivamente ed in molti modi con i cromati e i bicromati, e sono riuscito in vari modi a ottenere ottimi risultati. Un processo molto importante, e utile a molti scopi, è quello di far galleggiare o immergere la carta in una soluzione mista di bicromato di potassio e solfato di rame, come si fa con il cromatipo di Mr. Hunt, [...] ma invece di svilupparlo con una soluzione d'argento [nitrato], lavate via i sali non influenzati dalla luce, e sviluppate mediante galleggiamento su una soluzione di ferrocianuro di potassio».⁴

La stampa veniva poi virata con sali di ferro allo scopo di ottenere quei toni neutri, che erano a quell'epoca una prerogativa quasi esclusiva dei processi ai sali di argento. Come già sperimentato da Hunt, Burnett suggerì che, se si utilizzava direttamente del cromato di rame come sale fotosensibile, si ottenevano risultati migliori rispetto al doppio bagno solfato-bicromato:

«Nella mia lettera ho indicato nel bicromato di potassio e nel solfato di rame, le forme generalmente più accessibili dei materiali per il mio processo di stampa al rame. Vi invio adesso un campione [...] di cromato di rame. Scioglietelo in ammoniaca, acido solforico o, meglio di tutti, acido cromico. Credo lo troverete più soddisfacente del bicromato di potassio e del solfato di rame [...]. Vi invio anche del sesquiossido di uranio [...] lo troverete un ottimo bagno di viraggio per la stampa al rame. Usatelo al posto del bagno al ferro, in questo modo otterrete stampe più marroni e ricche rispetto a quelle ottenute con il solo rame, luci più pure rispetto al processo all'uranio, descritto nel mio vecchio articolo».⁵

Interessante è la risposta di Thomas Sutton, editore della rivista:

«La vostra lettera è davvero (nella sua parte chimica), una miniera di ricchezza. Ci avete inondato di suggerimenti buoni e utili. Il processo che voi chiamate “cuprotipia”, e di cui mi avete gentilmente allegato un bellissimo esemplare, penso che possa rivelarsi un miglioramento [...]. Vi prego di fare ulteriori esperimenti con esso e di ridurlo a qualcosa di simile a una formula definita. Diventerà quindi il vostro “o'tipo” e non sarà improbabile che si riveli molto prezioso».⁶

Tutte le fonti consultate, tra cui l' *Encyclopedia of Nineteenth-Century Photography* (2008),²¹ attribuiscono il processo ad Obernetter in data 1864, ma, come si è già scritto, è lo stesso ideatore ad affermare che il processo fu sviluppato quando lavorava nell'atelier di J. Albert; in un periodo quindi che va dal 1860 al 1863, anno in cui Obernetter lasciò le dipendenze del fotografo per mettersi in proprio.²²

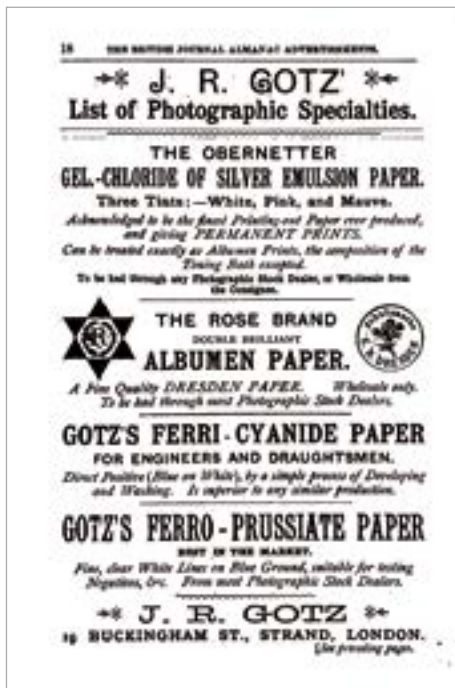


Fig. 1.5 Inserzione pubblicitaria della carta Obernetter, British Journal, Photographic Almanac (1888).

L'avventura imprenditoriale del chimico tedesco fu di grande successo, numerose e celebrate furono le sue invenzioni.

Nel 1868 fu sua la prima produzione, su scala commerciale, di carta al collodio-cloruro di argento, l'**Aristotipo**,²³ passò alla stampa collettiva nel 1869 e le diede la forma che divenne nota come **Albertotipia**,²⁴ tecnica che perfezionò ulteriormente con il processo allo spolvero di grafite: ciò gli valse la medaglia d'oro all'Esposizione Universale di Vienna del 1873. In quell'anno l'azienda di Obernetter dava lavoro a ben ventidue persone, che gestivano dieci macchine da stampa e producevano carta al collodio di alta qualità.²⁵

Tra il 1880 e il 1882 elaborò, ed in breve tempo produsse, un'emulsione per carte alla gelatina-cloruro di argento, che godette di una grande reputazione e fama.²⁶

Insieme a H.W. Vogel elaborò forse la sua opera più importante: una lastra ortocromatica per la fotografia di paesaggio, che produceva immagini di oggetti colorati nel corretto valore tonale.²⁷ All'attività di produzione di materiale tecnico affiancò quella di editore fotografico.

Obernetter morì per sincope cardiaca, a soli quarantasette anni, il 12 aprile del 1887;²⁸ la notizia ebbe grande risonanza internazionale nell'ambiente della fotografia, suscitando profondo cordoglio.

Le sue ricerche furono portate avanti dal figlio Emil, anch'egli chimico e inventore, ma il processo ferro-cuprico rimase fermo agli anni della sperimentazione fatta nel laboratorio di Josef Albert.

L'oblio del '900

Dopo Burnett ed Obernetter l'interesse per i processi ai sali di rame si stempera nel corso degli anni; saltuariamente appaiono ritorni di fiamma per la cuprotipia,²⁹ ma nessuno sembra applicarsi ad un possibile ulteriore sviluppo di questa tecnica. Il processo ferro-cuprico di Obernetter appare anche nel già citato *Photographic reproduction processes* del 1891.³⁰ Duchochois si limita però a riportare la formula e le osservazioni del chimico tedesco, probabilmente prese dall'articolo del 27 maggio 1864 del *The Photographic News*:³¹ infatti data correttamente il processo al 1863, la data più probabile della sua messa a punto.³²

Si deve segnalare che proprio all'interno del libro di Duchochois del 1891 compare una differenza nella formula di Obernetter, dovuta ad un tentativo di revisione in buona fede, o più probabilmente ad una trascrizione poco accurata: il cosiddetto bagno di tonificazione, originariamente costituito da una soluzione di ferrocianuro di potassio, cambia e diviene di ferricianuro di potassio; una modifica che si conserverà fino ai giorni nostri, con effetti che verranno poi descritti.

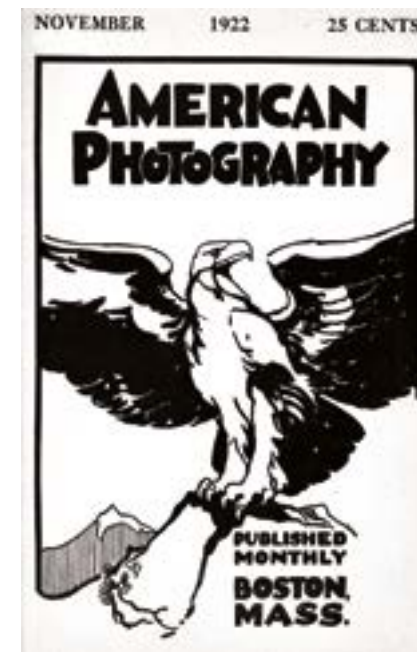


Fig. 1.6 American Photography, copertina del novembre 1922. Al suo interno il processo di Obernetter è citato in sole quattro righe.

La fine del XIX secolo vede la comparsa e l'immediato consolidamento delle nuove tecniche di siderotipia, la platinotipia su tutte, che unitamente ai più svariati processi agli alogenuri di argento inibirono l'interesse nei confronti di quei processi minori ormai considerati "storici".³³

All'inizio del XX secolo, e con pochissime eccezioni,³⁴ la cuprotipia, (con particolare riferimento al processo ferro-cuprico di Obernetter, mentre il processo di Burnett cade definitivamente nell'oblio), viene relegata ad un ambito fotografico ormai superato, un vagone fermo alla fine di un binario morto.

Ad intervalli variabili, viene ripreso e citato come semplice curiosità fotografica, per poi cadere nel dimenticatoio dopo gli anni 20 del '900.³⁵

Rispetto al processo ferro-cuprico di Obernetter, introduce altri piccoli aggiustamenti che verranno descritti ed analizzati nel prossimo capitolo.

Il lavoro di Patterson rimane confinato nel mondo sotterraneo del passaparola online fino al periodo della pandemia di COVID-19. Il lungo periodo di quarantena forzata ha permesso la diffusione di queste informazioni e, proprio durante il 2020, iniziano ad apparire in rete le prime immagini di stampe eseguite seguendo la sua ricetta. Nello stesso anno appare su *Guide to Photographic Alternative Processes*⁴⁴ un bell'articolo con titolo "*The cuprotype process*", in cui il processo di Patterson è descritto, con una guida passo passo, in tutte le sue fasi di lavorazione.

Centocinquanta anni, tre ricette

Dal processo di Burnett (1857) alla ricetta di Patterson (2007) passano esattamente centocinquanta anni.

Questi due procedimenti, congiuntamente a quello di Obernetter (1863/64), costituiscono le tre fasi dell'evoluzione della cuprotipia. Se tra il processo di Obernetter e quello di Patterson l'affinità è evidente (di fatto sono lo stesso, la versione del 2007 è solo l'attualizzazione di quello del 1863), la stessa cosa non si può dire per quello di Burnett.

Il procedimento che appartiene all'ideatore del termine **cuprotipo**, come si è visto, prende invece spunto dal cromatipo.

Ma allora anche il processo di Hunt è un cuprotipo?

Tecnicamente no, perché la sostanza costituente l'immagine non è composta da rame, ma, a seconda dello sviluppo usato, un cromato insolubile di un metallo pesante come argento, mercurio o piombo, in tonalità che vanno dal rosso all'arancio e al giallo.⁴⁵

Per definizione l'immagine di una stampa realizzata in cuprotipia dovrebbe essere costituita da rame, o da un sale dello stesso metallo. La letteratura identifica questo composto nel ferrocianuro rameico, un pigmento chiamato **Hatchett's brown**.

I processi di Burnett, Obernetter e Patterson prendono avvio da tre sensibilizzanti diversi per ottenere lo stesso risultato finale: un sale di rame identico.

La stessa cosa, per esempio, non vale per il processo attribuito sempre a Burnett e descritto nel libro di Duchochois,⁴⁶ con il quale si ottiene un'immagine composta da un sale misto di rame e uranio.

Il pigmento rosso-bruno

Il pigmento responsabile del colore rosso-bruno del cuprotipo è ritenuto essere l'Hatchett's brown, dal nome del chimico inglese **Charles Hatchett** (1765 - 1847), il suo ideatore. Uomo colto, gioviale e ricco di interessi, fu eletto membro della Linnean Society (1795) e della Royal Society (1797), prestigiose associazioni scientifiche britanniche.

Nel 1801 scoprì l'elemento chimico numero 41, che chiamò Columbio, adesso noto come Niobio. La maggior parte della sua ricerca scientifica fu condotta durante il decennio 1796-1806.⁴⁷

Tra tutte le ricerche pubblicate, quella che qui interessa riguarda un breve articolo del 1802 sull'uso del "prussiato di rame", ferrocianuro rameico, ottenuto dalla reazione tra cloruro rameico e ferrocianuro di calcio, descritto come un attraente pigmento marrone con una sfumatura lilla.⁴⁸

L'Hatchett brown è un pigmento inorganico utilizzato estensivamente durante il XIX secolo nella pittura ad olio ed acquerello, oltre che nella pittura del legno.

Oggi è conosciuto con diverse denominazioni:

Brown 9

PBr9

Florence brown

Florentine brown

Vandyke red

Hatchett's brown

Prussian brown

Secondo il *Pigment Compendium* (2004) tutte queste denominazioni sono riconducibili al pigmento ideato da Hatchett e si riferiscono indistintamente sia al composto chimico rame(II) esacianoferrato(II), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, che al rame(II) potassio esacianoferrato(II), $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Il libro riporta anche che:

«Il rame può essere sostituito nella struttura del **blu di Prussia** per dare (secondo il Color Index, 1971) *dicopper hexacyanoferrate(II) idrate*, indicato come $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e/o *dipotassium copper hexacyanoferrate(II)*, dato come $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Termini storicamente associati con gli esacianoferrati di rame inclusi : Hatchett's brown, copper brown e Vandyke red»⁴⁹

Si deve notare come già in *Field's chromatography* (Salter, 1869)⁵⁰ questo pigmento si ritenga chimicamente diverso dal blu di Prussia solo per la presenza del rame al posto del ferro.

The manufacture of mineral and lake pigments (Bersch, 1901) associa l'Hatchett's brown al ferrocianuro di rame e potassio. Il testo riporta:

«(Il pigmento) si ottiene facendo precipitare (la soluzione di) un sale di rame solubile in (una soluzione di) ferrocianuro di potassio. I sali di rame si comportano nei confronti del ferrocianuro di potassio allo stesso modo dei sali di ferro; si ottengono diversi composti a seconda che in eccesso sia il ferrocianuro o il sale di rame»⁵¹

In *A treatise on colour manufacture* (Mayer, 1908) si associano chiaramente Hatchett's brown e Vandyke red con il rame(II) esacianoferrato(II), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La descrizione della sua preparazione è sulla falsa riga di quella descritta da Bersch (1901): solfato rameico e potassio ferrocianuro. Si legge:

«Questo composto è di colore rosso violaceo scuro, con sfumatura bruna. È talvolta usato ancora come colore per artisti, ma molto raramente si trova in commercio come colore materiale per la vernice».

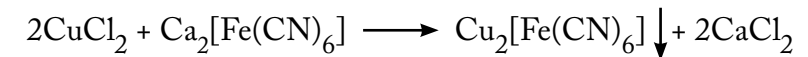
E ancora:

«La tonalità può essere imitata in modo economico e molto semplice con il rosso dell'ossido ferrico (Fe_2O_3) e, in effetti, il rosso Vandyke non ha particolari vantaggi di qualità rispetto ad esso»⁵²

In questa ultima notazione si scorge quella che potrebbe essere una giustificazione storica per etichettare il Brown 9 come autentico Vandyke, anche se non è il pigmento generalmente ritenuto essere il "vero" Vandyke: la storia di quanto è avvenuto incomincia a delinearsi.

L' Hatchett's brown

Nell'articolo del 1802 Charles Hatchett afferma di aver ottenuto il pigmento per reazione tra cloruro rameico e ferrocianuro di calcio, in soluzione acquosa:



Sia Bersch (1901) che Mayer (1908) sostengono di poter ottenere il pigmento di Hatchett facendo reagire un sale solubile di rame, nello specifico solfato di rame, con il ferrocianuro di potassio (all'epoca denominato anche prussiato giallo).

Sembra invece che solo seguendo il metodo usato da Hatchett si possa ottenere il pigmento puro, ovvero un composto costituito da solo ferrocianuro rameico. Se ciò è vero, la sostanza costituente il cuprotipo non può coincidere esattamente con esso.

Angeli di biblioteca

“Angelo di biblioteca” è il termine coniato dal giornalista e scrittore Arthur Koestler per definire quell'entità sconosciuta responsabile dei colpi di fortuna che di tanto in tanto assistono il lavoro dei ricercatori, facendo pervenire l'informazione giusta nel momento giusto.

Proprio al momento giusto, a chi scrive, è capitato uno di quei colpi di fortuna.

In *The chemistry of cyanogen compounds* (H.E. Williams, 1915), è dedicata una sezione specifica ai ferrocianuri di rame.

In accordo con Bersch (1901) e Mayer (1908), il libro conferma che composti come il sale doppio insolubile, ferrocianuro potassio cuprico: $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, possono essere preparati aggiungendo una soluzione di sale solubile di rame come il cloruro o il nitrato (o solfato) ad una soluzione in grande eccesso di ferrocianuro solubile; preferibilmente in presenza di un eccesso del cloruro del metallo del ferrocianuro utilizzato⁵³ (nel caso del ferrocianuro di potassio, il cloruro di potassio).

Viene spiegato che i ferrocianuri di metalli alcalini, come quello di potassio, possiedono una tendenza molto maggiore a combinarsi con i ferrocianuri dei metalli pesanti, rispetto a quanto non facciano con quelli dei sali dei metalli alcalino-terrosi come il calcio.



**Rame(II) dipotassio
esacianoferrato(II)**
 $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Sinonimi:

Ferrocianuro potassio cuprico
Ferrocianuro potassio rameico
Ferricianuro di rame e potassio

Fig. 1.7 Il ferrocianuro di rame e potassio è un composto associato al pigmento di Hatchett, ma chimicamente diverso da esso.

All'incirca

Dalla matassa di documenti raccolti emergono finalmente i due capi del filo: il colore è molto simile ma la struttura del filamento è diversa; c'è dunque un nodo di giuntura che lega due cose che hanno in realtà origini diverse.

Il primo capo è il pigmento di Hatchett, il secondo è quello del cuprotipo; la giuntura è quella fatta (in buona fede) nel corso dell'Ottocento, quando il pigmento ideato dal chimico inglese viene impiegato nell'arte antica di fare colori e vernici.

Così come una vernice, che per sua natura mira ad occultare il substrato di un materiale per conferirgli il colore e l'apparenza di ciò che non è, non è tanto strano che l'arte di fare vernici nasconda rudimenti e consuetudini arcane, a dispetto delle innumerevoli sollecitazioni che riceve da discipline scientifiche come la chimica.⁵⁹

Essenzialmente per motivi di natura pratica si sono associati ad un unico pigmento due sostanze differenti.

Non c'è niente di doloso in tutto questo, né tantomeno si tratta di un caso isolato. Si pensi per esempio al famoso blu di Prussia, molto popolare tra i praticanti delle antiche tecniche di stampa: il pigmento puro, ovvero quello composto solamente da ferrocianuro ferrico, non può essere ottenuto tramite la cianotipia classica, attraverso la quale si ottiene un composto che presenta anch'esso un residuo alcalino di potassio (vedi capitolo VI), che è quasi identico al "vero" blu di Prussia, ma ha caratteristiche diverse.

In sostanza, esiste una varietà di composti tutti appartenenti alla famiglia di questo pigmento blu.

Con lo stesso criterio si può quindi affermare che tramite la cuprotipia non si può ricavare il pigmento rosso-bruno composto da ferrocianuro rameico puro, si possono però ottenere dei composti riconducibili alla stessa famiglia, e del quale ne rappresentano una variante.

In ultima sintesi:

- L'Hatchett brown è un pigmento composto da ferrocianuro rameico puro e può essere ottenuto solo mediante una procedura specifica.
- Con la cuprotipia non si può ottenere il ferrocianuro rameico puro, ovvero completamente esente del suo residuo alcalino di potassio.

Ciò riscontrato e stabilito, da questo momento si eviterà di associare il pigmento di Hatchett alla cuprotipia.

Per brevità, ed allo scopo di evitare continue precisazioni che finirebbero per risultare pedanti, il ferrocianuro rameico, ottenuto dal processo di stampa fotografica, sarà sempre inteso come termine generico, e riferito, nello specifico, al ferrocianuro di rame e potassio oppure ferrocianuro di rame amminico.



II

Il processo di Patterson

L'area di lavoro

Per praticare la cuprotipia non è necessario disporre di una camera oscura fotografica, né altri spazi con illuminazione inattinica: la bassa sensibilità dei composti e dei supporti fotosensibili consente di operare in qualsiasi spazio in cui la luce possa essere attenuata.

La soluzione sensibilizzante, prima e dopo essere stesa sulla carta, subisce fotoattivazione, in modo particolare sotto l'azione della luce ultravioletta e blu; persiane e tende consentono di creare un ambiente provvisorio protetto, al riparo dalla luce solare proveniente dall'esterno.

Dove si voglia illuminare artificialmente l'area di lavoro, è preferibile ricorrere ad una lampadina ad incandescenza a bassa potenza (40W).¹ La maggior parte della radiazione emessa da una lampadina a filamento di tungsteno, infatti, si trova nella parte "sicura" dello spettro elettromagnetico, purché si lavori almeno a due metri di distanza da essa.

Le superfici di lavoro devono essere piane, stabili, pulite e sgombre da oggetti inutili; predisporre l'attrezzatura nella corretta sequenza di lavorazione, prima di iniziare la stampa, è un ottimo metodo per evitare errori, che in ambienti stretti e poco illuminati possono sempre verificarsi.

Avere a portata di mano un lavandino con acqua corrente è fondamentale sia per le operazioni di stampa che per motivi di sicurezza; disporre di un impianto di aspirazione non è invece strettamente necessario, ma è importante poter lavorare in un luogo che possa essere, all'occorrenza, ventilato.

E' fondamentale attuare metodi di lavoro semplici, puliti e ordinati ed è prudente informarsi dei pericoli associati alle sostanze (vedi Appendice III) ed alle procedure da effettuare, prima di iniziare il lavoro.²

Lo smaltimento dei rifiuti chimici, solidi e liquidi, deve essere effettuato seguendo le prescrizioni vigenti nel luogo di esercizio della pratica.

Avvertenze e dichiarazione di non responsabilità

Le istruzioni pratiche contenute in questo testo riguardano la manipolazione di alcuni reagenti chimici considerati tossici o nocivi.

I rischi relativi all'utilizzo delle sostanze qui menzionate sono riportati nell'apposita appendice (pp. 215-232).

E' tuttavia responsabilità del lettore e praticante informarsi sui rischi specifici di tali sostanze, prendere tutte le opportune precauzioni e mettere in atto tutte le procedure che si rivelino idonee ad operare in sicurezza durante la loro manipolazione.

Le Schede di Sicurezza dei Materiali (MSDS) sono consultabili online su: <https://sdsmanager.com/it/search/>

L'autore declina ogni responsabilità per eventuali malattie, infortuni, danni o perdite, derivanti dall'uso dei prodotti chimici e dalle procedure qui descritte.

È doveroso aggiungere che:

- Le quantità di reagenti richieste dalle pratiche descritte in questo testo sono piuttosto piccole.
- I pittogrammi sopra le etichette dei reagenti evidenziano i pericoli associati al prodotto puro concentrato.
- Le pratiche descritte nel testo prevedono l'utilizzo di soluzioni molto diluite dei reagenti menzionati, questo si traduce in un rischio notevolmente inferiore sia per il praticante sia per l'ambiente.
- Il punto di partenza fondamentale è essere consapevoli delle proprie azioni e sapere che si stanno maneggiando sostanze potenzialmente pericolose: la stessa cosa vale sia nei confronti dei materiali d'artista, che per i detergenti domestici.
- Adottando metodi di lavoro puliti e razionali, uniti all'utilizzo di dispositivi di protezione individuale minimi, il rischio si abbatte ulteriormente.

Il processo di Patterson

In questo capitolo verranno descritti i procedimenti chiave in grado di fornire una panoramica sufficientemente ampia del processo di stampa mediante la cuprotipia. La rielaborazione della formula originale di Obernetter, operata da Patterson, costituisce anche un punto di partenza privilegiato per la descrizione delle modifiche apportate dall'autore del presente testo a questa tecnica.

La ricetta di Patterson è descritta da diverse fonti online, ma non sempre le informazioni sono chiare. E' una formula adatta a stampe a contatto a basso contrasto e a densità medio-bassa, partendo da un negativo con densità e gamma con bilanciamento ordinario.

Densità ottica

Quando viene citato il termine **densità** in riferimento ad un'immagine, ci si riferisce alla densità ottica, massima o minima (D-max, D-min).

In densitometria la densità ottica corrisponde a quanto è scura un'immagine, sviluppata o stampata, e può essere espressa in modo assoluto come il numero di punti scuri in una data area (e.g. granelli d'argento nelle pellicole fotografiche), ma solitamente è un valore relativo, espresso in una scala.

La densità viene misurata mediante la diminuzione della quantità di luce che attraversa una pellicola trasparente, ovvero la misura dell'assorbimento della luce attraverso il mezzo.

Il dispositivo di misurazione corrispondente è chiamato densitometro (assorbimetro). La D-max e la D-min si riferiscono dunque alla densità massima e minima che può essere prodotta da un determinato materiale. L'intervallo di densità è correlato all'intervallo di esposizione, **gamma dinamica** (Dynamic range), che è l'intervallo dell'intensità della luce.³

Il processo si sviluppa nella seguenti fasi:

1. Preparazione della soluzione fotosensibile e delle altre soluzioni per il trattamento delle stampe.
2. Preparazione del supporto (stesa della soluzione fotosensibile su carta).
3. Asciugatura.
4. Esposizione del supporto a fonte di luce UV (bromografo, lampada UV o luce solare diretta).
5. Trattamento chimico di sviluppo della stampa.
6. Trattamento chimico di chiarificazione: rimozione dei sali di ferro residui.
7. Trattamento chimico di tonificazione: creazione del pigmento del cuprotipo.
8. Lavaggio.
9. Asciugatura.

Preparazione delle soluzioni di lavoro

Materiale occorrente alla preparazione delle soluzioni per il processo di Patterson:

Materiale tecnico	Quantità
Becher in vetro Pyrex da 200 cc	1
Cilindro graduato da 100 cc	1
Bacchetta in vetro per agitazione	1
Bottiglia scura in vetro o PET da 100 cc	1
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	3
Bilancia (a scansione decimale)	1



Fig. 2.1 Vetriera per la preparazione della soluzione sensibilizzante.



Fig. 2.2 Vaschette ed accessori per il trattamento delle stampe.

Il sensibilizzante

La **soluzione fotosensibile** (o sensibilizzante) consiste in una singola soluzione composta da due reagenti dissolti in acqua: il **ferro(III) ammonio citrato**, come reagente chimico sensibile alla luce, e il **rame(II) solfato** come fonte di rame.

Materiale chimico	Quantità
Rame(II) solfato pentaidrato	12 g
Ferro(III) ammonio citrato (verde)	12 g
Acqua depurata/distillata (quanto basta a)	100 ml
Tween [®] 20, soluzione al 20% v/v (opzionale)	1 ml

Tab. 2.2



Fig. 2.3 Da sinistra: ferro(III) ammonio citrato verde e solfato di rame pentaidrato.

L'**acqua depurata** è un'acqua demineralizzata, priva dunque di quei sali minerali naturalmente disciolti in essa. Si rende necessaria al fine di evitare la formazione di composti insolubili (principalmente carbonati) nella soluzione sensibilizzante, che potrebbero alterarne l'efficacia.

Il **Tween[®] 20**, o polisorbato 20, è un tensioattivo non ionico a pH neutro.

Viene impiegato nei processi alternativi di stampa per la sua capacità di formare con l'acqua soluzioni con elevate proprietà emulsionanti e solubilizzanti.

Il sensibilizzante della cuprotipia ha difficoltà ad essere assorbito dalle fibre della carta: l'aggiunta del Tween[®] 20 ne riduce la granulosità e ne abbassa la tensione superficiale, fattori che favoriscono la sua penetrazione.

La quantità adeguata dipende dalla porosità specifica della carta scelta.

Si prepara una soluzione al 20% di Tween[®] 20 e se ne aggiunge una goccia ogni 10-15 ml di sensibilizzante. Il consiglio è quello di non eccedere tale dose.

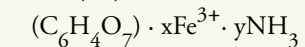
La procedura che segue prevede l'utilizzo di un reagente chimico fotosensibile, il ferro(III) ammonio citrato, è dunque necessario operare in condizione di luce attenuata

Preparazione

In un becher da 250 cc, o altro contenitore idoneo per caratteristiche e volume, si versano circa 70 ml di acqua depurata a temperatura ambiente.

- Si aggiungono 12 g di rame(II) solfato pentaidrato e si mescola il liquido fino a completo scioglimento del sale. Per facilitare l'operazione si può scaldare l'acqua fino a circa 30-35°C.
- Alla soluzione si aggiungono 12 g di ferro(III) ammonio citrato verde (Fig. 2.4) e si mescola fino al suo completo scioglimento.

Ferro(III) ammonio citrato



Sinonimi:

Citrato ferrico di ammonio

Ammonio citrato ferrico

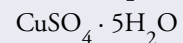
E 381b (integratore)

Nota sulle immagini

Le fotografie che corredano la descrizione del processo vanno intese come puramente esplicative.

Il materiale fotosensibile non va manipolato in piena luce.

Rame(II) solfato pentaidrato



Sinonimi:

Solfato rameico (pentaidrato)

Solfato di rame (pentaidrato)

Solfato di rame(II) idrato



Fig. 2.4 Dopo aver completamente disciolto il solfato di rame in acqua, si aggiunge il ferro(III) ammonio citrato verde alla soluzione.

- Si porta la soluzione finale ad un volume di 100 ml aggiungendo acqua depurata (Fig. 2.5).



Fig. 2.5 La soluzione si porta ad un volume finale di 100ml aggiungendo altra acqua depurata.

L'aspetto della soluzione sensibilizzante sarà quello di un liquido limpido, di colore verde scuro.

Questa soluzione deve essere raccolta in bottiglia scura (Fig. 2.6) e conservata in luogo adeguato, al riparo da fonti di calore e luce diretta.



Fig. 2.6 La soluzione fotosensibile va conservata in bottiglia scura, al riparo da fonti dirette di luce e calore.

La soluzione di Patterson, in particolare, mal sopporta ambienti con valori di pH maggiori a 8, dove gli ioni rameici e gli ioni citrato, contenuti nel sensibilizzante, tendono a combinarsi e precipitare sotto forma di citrato rameico quasi insolubile.

Il carbonato di calcio presente nelle carte con standard di permanenza ISO 9706 e in quelle con standard da archiviazione ISO 11108, se non rimosso mediante pretrattamento, ha effetti negativi anche sulla conservazione dell'immagine.

Sono dunque adatte alla cuprotipia:

- carte a base cellulosa alfa (e.g. cotone), o fibre vegetali (e.g. bamboo)
- carte prive di riserva alcalina
- carte senza collatura superficiale
- carte acid free e senza sbiancanti ottici



Fig. 2.9 Le carte più popolari tra i praticanti delle antiche tecniche di stampa sono quelle 100% fibra di cotone, prive di collatura superficiale e senza riserva alcalina.

Da preferire sono quelle non vergate, a superficie liscia e di grammatura elevata (160 ÷ 300 g/m²).

La grammatura è tecnicamente definita come il rapporto tra il peso in grammi di un foglio di carta e la sua superficie espressa in metri quadrati, e si indica con g/mq o g/m².

Tenute buone le sopracitate caratteristiche, sono da preferire:

- carte resistenti al trattamento umido, all'abrasione ed allo strappo
- carte a grammatura compresa tra 220 e 300 g/m²
- carte a superficie liscia (non vergata)

Il pennello

Il sensibilizzante può essere steso sul supporto cartaceo in diversi modi e con diversi utensili, il più comune dei quali è il pennello: qui si farà riferimento solo a questo strumento.

Il mercato offre una buona gamma di prodotti adatti alla pratica dei processi alternativi di stampa, che possono essere facilmente reperiti nella maggior parte dei negozi di articoli per Belle Arti.



Fig. 2.10 Da sinistra verso destra: pennelli Hake con setole in pelo di capra, pennello con setole sintetiche e ghiera in plastica, pennelli con setole sintetiche fini e ferula in acciaio inox.

Le setole sintetiche fini sono un'ottima alternativa a quelle in pelo naturale: hanno la stessa capacità di assorbire il sensibilizzante, ma hanno una maggiore durezza; consentono inoltre una condotta più fluida e stabile durante la stesa.

Il consiglio è quello di utilizzare un pennello piatto con le setole corte: la pennellata è più precisa e sensibile, una caratteristica che offre un maggiore controllo per risultati più uniformi. La setola corta consente anche di sprecare meno sensibilizzante; naturali o sintetiche, devono essere morbide così da non danneggiare la superficie della carta: graffi o abrasioni, oltre ad avere un brutto impatto estetico, creano zone di assorbimento differenziale con conseguenti variazioni localizzate della densità dell'immagine.

Il sensibilizzante non deve entrare in contatto con metalli ossidati, eventuali residui potrebbero contaminarlo; vanno dunque preferiti pennelli con ghiera stringisetole (ferula) in acciaio inox, o altre leghe poco soggette al deterioramento chimico. Molti esperti consigliano di orientare la propria scelta verso pennelli con setole legate con filo o corda, privi di qualsiasi elemento metallico: nella pratica delle antiche tecniche di stampa sono molto popolari i pennelli Hake in stile orientale, piatti, con setole morbide in pelo di capra o cammello.

Un buon pennello deve soprattutto avere setole di buona qualità, deve essere adoperato correttamente ed essere conservato con cura; il rispetto di queste tre semplici raccomandazioni è di per sé garanzia di buoni risultati, a prescindere dalla sua tipologia.

Preparazione del supporto: la stesa



Operazione da effettuare in condizione di luce attenuata

Il procedimento, che ha come obiettivo la realizzazione di uno strato uniforme di sensibilizzante sul supporto da stampa, è chiamato *stesa* (coating).

Tenuto conto delle dimensioni del negativo, e scelta (se necessario delimitata) l'area del foglio da stampare, questa deve essere ricoperta con il sensibilizzante, eccedendo, quanto e se il gusto personale lo richiede, i confini dell'immagine. Alla prima applicazione, per evitare che le setole asciutte del pennello trattengano troppo sensibilizzante, queste devono essere bagnate con acqua purificata, il cui eccesso verrà poi tamponato utilizzando carta assorbente (Fig. 2.13).



Fig. 2.12 Il materiale occorrente per la prima fase del processo di stampa mediante cuprotipia: la stesa del sensibilizzante sulla carta.



Fig. 2.13 Le setole del pennello vanno bagnate prima della stesa; l'acqua in eccesso si rimuove tamponandole con carta assorbente.

Il volume relativo di sensibilizzante, necessario alla stesa di un foglio, varia al variare della tipologia della carta.

Logicamente uno strato troppo sottile mancherebbe di materia da stampa, ma anche uno spessore eccessivo produrrebbe risultati disomogenei nella densità finale dell'immagine, causati da un'asciugatura non uniforme della carta.

Per ogni stampa è opportuno utilizzare sempre la stessa quantità di sensibilizzante, in modo da ottenere risultati standardizzati: un aspetto da tenere bene in considerazione quando si devono fare stampe in serie, di qualità relativa identica.⁸

Questa quantità è difficile da determinare con precisione.

Ogni carta ha nei confronti della soluzione sensibilizzante un suo comportamento caratteristico, inoltre l'assorbimento specifico è influenzato da fattori fisico-ambientali come l'umidità e la temperatura.

Ciò premesso, dire che per un foglio di formato ISO A4 (21x29.7 cm) serve un volume di sensibilizzante che oscilla tra i 2 e i 3 millilitri, costituisce una buona approssimazione (in eccesso).

Prendendo il valore medio di 2,5 cc come metro di paragone, si ottiene:

ISO	A5	A4	A3	A2	
Centimetri	14,8x21	21x29,7	29,7x42	42x59,4	Tab. 2.6
Millilitri	1,2	2,5	5	10	

Stabilito ciò, si procede in uno dei due seguenti modi:

1. Con un contagocce o una pipetta graduati, si preleva un volume di sensibilizzante idoneo e lo si versa in un contenitore basso e largo (Fig. 2.14). Vi si intinge il pennello e lo si stende uniformemente.
2. Si preleva la stessa quantità di sensibilizzante, la si versa al centro del foglio, quindi lo si stende uniformemente con il pennello.



Fig. 2.14 Da sinistra, il sensibilizzante raccolto in un becher, e in una piastra di Petri.



Fig. 2.15 Risultati standardizzati si ottengono prelevando sempre lo stesso quantitativo di sensibilizzante.

Si procede ricoprendo rapidamente l'intera superficie delimitata per strisce parallele leggermente sovrapposte, prima nella direzione del lato più lungo del foglio, poi perpendicolarmente ad essa, ovvero parallelamente al lato corto (Fig. 2.18).

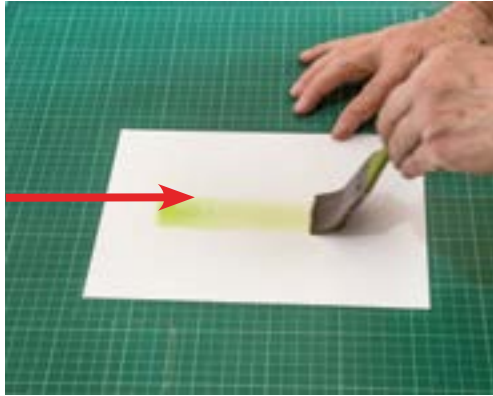


Fig. 2.16 Prima si stende il sensibilizzante parallelamente al lato lungo del foglio.

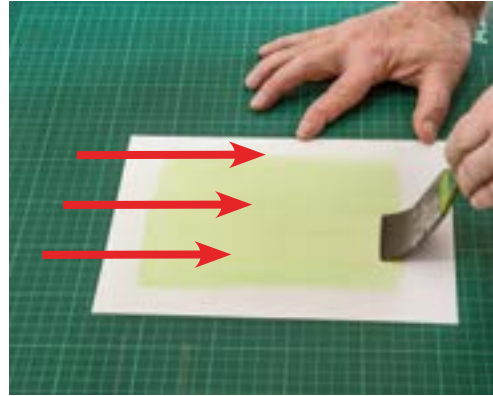


Fig. 2.17 Si prosegue seguendo la stessa direzione fino a ricoprire l'area desiderata.

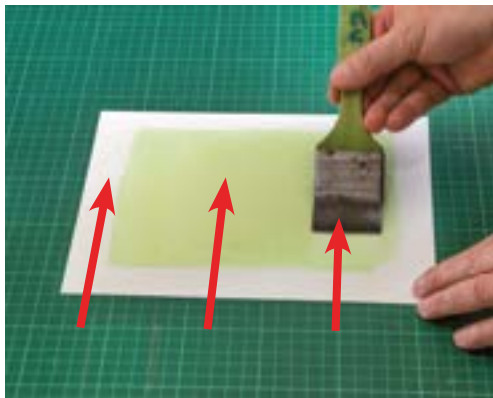


Fig. 2.18 Dopo aver ricoperto uniformemente il foglio lungo il suo asse maggiore, si può incrociare la direzione della pennellata. Si continua a pennellare in entrambe le direzioni, fino a che non vi siano più ristagni di liquido sul foglio.

All'ottenimento di uno strato di sensibilizzante continuo ed uniforme, si prosegue più lentamente, alternando pennellate in entrambi i sensi e le direzioni; questo fino a che sul foglio non vi siano ristagni e la carta abbia assorbito uniformemente tutto il liquido.

Asciugatura del foglio sensibilizzato



Operazione da effettuare in condizione di luce attenuata

Effettuata la stesa, il foglio va adagiato orizzontalmente sul ripiano di un telaio (o altra superficie piana ventilata) ad asciugare.

In questo momento l'asciugatura va condotta in condizioni ambientali ordinarie, non conviene forzarla: il solfato di rame cristallizzerebbe sulla superficie del supporto, prima di avere avuto il tempo di penetrarvi adeguatamente.

Quando lo strato di sensibilizzante perde il suo aspetto bagnato, l'assorbimento è avvenuto.

La fase di asciugatura è semplice e richiede interventi minimi, va però tenuta sotto controllo: non deve essere accelerata forzatamente, ma all'occorrenza può essere agevolata mediante l'azione di un ventilatore o grazie al getto di aria calda di un asciugacapelli, purché agisca alla giusta distanza ed in modo tale da non danneggiare, con il troppo calore, lo strato fotosensibile.

È analogamente importante che lo strato di sensibilizzante non sia completamente secco. Le reazioni chimiche sono agevolate dall'umidità e trovano in essa il mezzo ideale attraverso il quale concretizzarsi, la mancanza di umidità impedirebbe alle molecole di interagire e alle reazioni di fotoreduzione di avvenire, o quantomeno di diffondersi.⁹

Non è necessario ricorrere a strumenti particolari per stabilire quando l'asciugatura sia di grado appropriato: basterà che la superficie del foglio sia distesa, senza ondulature, e che al tatto non risulti bagnata.

Una volta asciutti, i fogli sensibilizzati mantengono la propria efficacia nel medio periodo. Conservati in luogo buio e non troppo secco, possono essere esposti anche dopo qualche settimana senza avere perdite di qualità apprezzabili.

Osservazione dell'immagine transitoria

A fase di esposizione ultimata, rimossa la pellicola negativa dalla superficie della carta sensibilizzata, si notano chiaramente gli effetti provocati dagli UV.

Sul foglio ricoperto dal sensibilizzante, selettivamente oscurato dal negativo, il ferro trivalente delle zone colpite dalla radiazione viene ridotto da Fe(III) a Fe(II). Questa reazione è rivelata da un cambiamento di colore dello strato con il sensibilizzante: da verde chiaro diviene arancione.

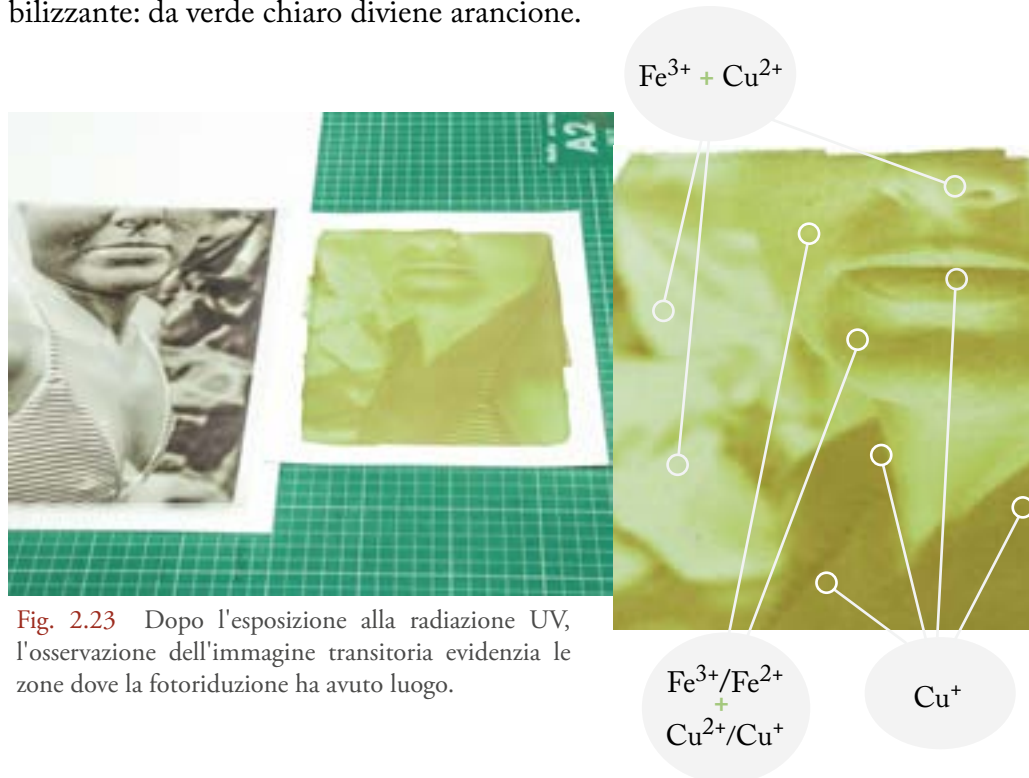


Fig. 2.23 Dopo l'esposizione alla radiazione UV, l'osservazione dell'immagine transitoria evidenzia le zone dove la fotoriduzione ha avuto luogo.

Il colore è rimasto inalterato in corrispondenza delle zone dove giaceva il negativo nelle sue porzioni più dense e scure, quindi poco o niente colpite dalla luce. L'azione fotoriducente ha invece avuto luogo nelle zone dove il colore è cambiato, con intensità maggiore laddove maggiore è la densità delle parti scure.

L'immagine è dunque materialmente costituita dalle molecole contenenti Cu(I), rame ridotto dall'azione del ferro ferroso, Fe(II).

La sua "esistenza" è però provvisoria; per far sì che l'immagine assuma un carattere permanente, deve essere sottoposta ad un trattamento di natura chimica.

Il ferro(II) ottenuto mediante fotoriduzione è instabile, tende naturalmente ad ossidarsi nuovamente in ferro(III). Quindi, le carte sensibilizzate possono essere conservate per due o tre giorni prima di essere esposte, ma è di vitale importanza che vengano sviluppate subito dopo l'esposizione.

Il processo chimico: sviluppo e fissaggio

Come per la cianotipia, il **trattamento umido** post-esposizione ha sia lo scopo di sviluppare l'immagine che di fissarla, ovvero di eliminare tutti quei composti che continuerebbero a far progredire le reazioni fotochimiche.

Si fa notare che il termine **sviluppo** è qui usato in modo improprio e va inteso solo in senso lato, poiché non c'è lo sviluppo effettivo di un'immagine latente come avviene nella fotografia tradizionale ai sali di argento. In questo caso si ha già un'immagine, sebbene provvisoria, chimicamente costituita dal materiale **ridotto**.

Materiale tecnico/chimico	Quantità
Soluzione di sviluppo al tiocianato (p. 50)	1000 ml
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1
Pinze da stampa	1
Vaschetta da bagno fotografico (adeguata al formato di stampa)	1

Tab. 2.7

Procedimento

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)
Agitazione	lenta e continua	2 - 3

Tab. 2.8

L'operazione consiste nel versare in una vaschetta da bagno fotografico la soluzione al tiocianato, il volume da impiegare dev'essere quello idoneo a ricoprire la carta di 1-2 cm di liquido.

Per evitare alla carta con lo strato salino asciutto lo stress dell'immersione, che rischierebbe di danneggiare l'immagine, si effettua l'operazione rapidamente e si procede all'agitazione, sollevando e abbassando ritmicamente un bordo della vaschetta, facendo fulcro sulla parte bassa del lato opposto (fig. 2.24.).

Si agita lentamente e costantemente per due o tre minuti al massimo; non è consigliabile proseguire oltre per evitare una perdita di qualità della stampa.



Fig. 2.24 Si inizia inclinando in alto un bordo della vaschetta con il liquido di sviluppo.



Fig. 2.25 Si prende la stampa e si prepara all'immersione.



Fig. 2.26 Rapidamente, si fa scivolare la stampa nella soluzione e simultaneamente si abbassa la vaschetta.



Fig. 2.27 Si agita la stampa nel liquido di sviluppo, alzando e abbassando ritmicamente la vaschetta.

Entra in scena il rame

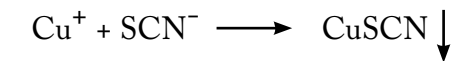
L'azione da compiere adesso è quella di rendere permanente l'immagine.

L'immagine transitoria inizia così il primo dei trattamenti chimici che la renderanno un cuprotipo.

Il ferro ha ormai svolto tutti i compiti che gli erano stati assegnati; è stato l'elemento che ha subito la fotoriduzione ed è quello che a sua volta ha provocato la riduzione chimica dell'elemento principe di questa tecnica: il rame.

La soluzione al tiocianato di ammonio ha il compito di convertire tutti gli atomi di rame, ridotti durante l'esposizione, in rame(I) tiocianato, un sale di rame stabile all'aria ed insolubile in acqua e in alcool.

È un sale dal colore grigio-bianco, con riflessi lilla se presenta delle impurità; si forma e precipita quando un composto di rame(I) viene trattato con una soluzione di un tiocianato solubile, secondo la reazione:



dove Cu^+ è il catione del rame monovalente e SCN^- l'anione tiocianato.

La freccia rivolta verso il basso indica la formazione di un precipitato solido.

Cationi ed anioni

Un **catione** è un atomo, o un raggruppamento di atomi, che possiede una o più cariche positive dovute alla perdita di uno o più cariche negative: elettroni. E' quindi uno ione con carica positiva.

Un **anione** è un atomo, o un raggruppamento di atomi, che possiede una o più cariche negative dovute all'acquisto di uno o più elettroni. E' quindi uno ione con carica negativa.

I restanti composti, ovvero quelli di rame bivalente Cu(II) e quelli di ferro bivalente e trivalente, Fe(II) e Fe(III) , tutti solubili, vengono lavati via grazie all'ausilio dell'acido citrico presente nella composizione di questo bagno.

Come scritto, la soluzione di sviluppo/fissaggio può essere riutilizzata alcune volte (due o tre), ovvero fin quando la concentrazione dei sali ferrici, ferrosi e rameici non avrà raggiunto livelli troppo elevati. L'accumulo di questi sali è inevitabilmente legato all'insorgere di problematiche che vanno a ridurre drasticamente la qualità della stampa.



Fig. 2.28 L'immagine transitoria dopo l'esposizione è costituita dal rame ridotto, sul fondo di sali non influenzati dalla radiazione UV.



Fig. 2.29 La proto-stampa dopo il trattamento di sviluppo-fissaggio. L'immagine, appena visibile, è costituita da rame(I) tiocianato, un sale insolubile di colore bianco-grigio.

Il processo chimico: pulitura e chiarificazione

L'azione di pulitura e chiarificazione è utile per ottenere un'immagine con bianchi puliti e brillanti, e svolge un'altra funzione cruciale: rimuove i residui di ferro ancora presenti nelle fibre della carta. Se questo non avviene, si va incontro al rischio di vedere l'insorgere di fastidiose macchie azzurre.

Eventuali residui di ferro presenti sulla carta reagirebbero con la soluzione di ferricianuro di potassio del trattamento successivo, con conseguente formazione del blu di Prussia, il pigmento del cianotipo.

È quindi fondamentale che questo lavaggio sia fatto accuratamente, procedendo sempre con un bagno nuovo, non contaminato da sali di ferro residui dovuti ad un utilizzo precedente.

Materiale tecnico/chimico	Quantità
Soluzione di chiarificazione (p. 51)	1000 ml
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1
Pinze per carta, in plastica	1
Vaschetta da bagno fotografico (adeguata al formato di stampa)	1

Tab. 2.9

Procedimento

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)
Agitazione	Continua	3 - 5

Tab. 2.10

- In una vaschetta da bagno fotografico si versa un volume idoneo della soluzione leggermente acidificata con acido citrico.
- Vi si immerge la stampa precedentemente trattata con il bagno di sviluppo e fissaggio. La durata del bagno sarà di 3-5 minuti.

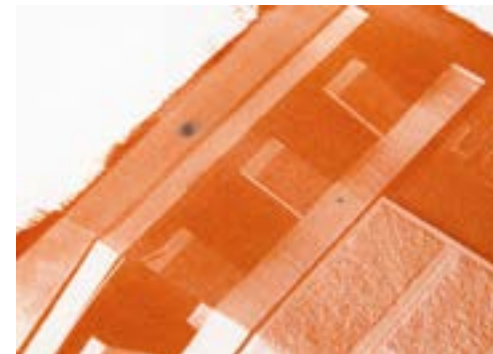


Fig. 2.30 Macchie blu dovute ad un lavaggio poco accurato.



Fig. 2.31 Il responsabile delle macchie è il blu di Prussia, il pigmento del cianotipo.

I viraggi

I viraggi, ovvero quei processi di natura chimica volti al cambiamento della tonalità e del colore di un'immagine, non trovano il favore dell'autore, fatta eccezione per quei trattamenti a fine conservativo, che ne migliorano la durabilità nel tempo.

Il rame(II) potassio esacianoferrato(II), ovvero il pigmento del cuprotipo, è per sua natura molto stabile e non necessita di ulteriori elaborazioni, ma, per dovere di completezza nei riguardi del lavoro di Patterson, si riportano di seguito le sue ricette.¹⁴

Viraggio (toner) seppia

Materiale chimico	Quantità
Acqua depurata (calda)	1000 ml
Solfuro di sodio	25 g
Selenio (polvere)	5 g

Tab. 2.14

Note:

- Riscaldare l'acqua a bagnomaria e agitare fino a quando la polvere di selenio non si sarà sciolta completamente.
- Conservare la soluzione ottenuta in una bottiglia scura.
- Diluizione di lavoro 1+19 (1 parte toner + 19 parti acqua depurata).

Viraggio seppia II

Materiale chimico	Quantità
Acqua depurata	1000 ml
Rodinal (sviluppo R09 concentrato)	2,5 g
Acido citrico	2,5 g

Tab. 2.15

Viraggio marrone-viola

Materiale chimico	Quantità
Acqua depurata (calda)	1000 ml
Amidol (2,4-diaminofenolo dicloridrato)	2,5 g
Acido Citrico	2,5 g

Tab. 2.16

Viraggio nero

Materiale chimico	Quantità
Acqua depurata (calda)	1000 ml
1,4-fenilendiammina (PPD, tintura per capelli nera)	2,5 g
Pirocatecolo (1,2-diidrossibenzene)	5,0 g
Acido Citrico	2,5 g

Tab. 2.17

Note

- Questo toner aumenterà la densità dell'immagine, si consiglia quindi di compensarla partendo da una stampa leggermente sottosposta.
- Con questo viraggio si perde la brillantezza dei bianchi.

I fenoli contenuti nei rivelatori fotografici si legano al pigmento del cuprotipo e ne modificano il colore verso toni più bruni e scuri; se si ricorre a tali sostanze bisogna essere pronti a sacrificare la purezza dei bianchi.

Soluzioni al 5-10% di sali ferrosi e ferrici (e miscele di entrambi) cambiano invece il tono rosso in grigio-blu.¹⁵



Fig. 2.36 Colore originale di un cuprotipo non virato.



Fig. 2.37 Cuprotipo virato con amidol. Le aree bianche perdono la loro purezza.



III

Una soluzione alternativa:
il metodo Carminio

Nella tabella che segue, alcuni dati di confronto.

Composto	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Massa Molare (g/mol)	249,68	170,48
Cu molecolare (%)	26,21	38,44 (+ 46%)
Solubilità (g/L, 0°C)	316	706 (+123%)

Tab. 3.1

Quando si utilizza il CuSO_4 , solo il catione rameico Cu^{2+} prende parte alla reazione del cuprotipo, mentre l'anione solfato SO_4^{2-} non ha alcun ruolo attivo.

Nel caso del CuCl_2 prendono parte alla reazione sia il rame Cu^{2+} che il cloruro 2Cl^- .

Il rame è l'elemento che costituisce la sostanza del cuprotipo: nella fase di esposizione subisce la riduzione operata dal ferro(II), è quindi un soggetto passivo.

Il cloruro, al contrario, svolge una funzione attiva e dà il suo contributo al processo fotochimico, ciò gli permette di agire come accelerante, accorciando il tempo di esposizione necessario alla luce UV per imprimere l'immagine.

La semplice sostituzione del solfato con il cloruro porta questi vantaggi:

1. Una molecola più ricca di rame può favorire la stampa di immagini più dense.
2. La solubilità più che doppia del cloruro permette di avere un sensibilizzante più fluido, fattore che consente una migliore penetrazione nelle fibre della carta ed una stesa più agevole ed uniforme.
3. La concomitante presenza del ferro(III) ammonio citrato e dello ione cloruro favorisce un tasso di fotoreduzione con resa migliorata, che si traduce in una riduzione dei tempi di esposizione di almeno il 50%.

La sostituzione del ferro(III) ammonio citrato come agente fotosensibile, con composti fotograficamente più performanti come ferro(III) ossalato e ferro(III) ammonio ossalato, come già osservato da Patterson,³ non è chimicamente praticabile dal momento che questi due sali ferrici formano con il rame composti insolubili, una circostanza che crea problemi di applicazione del sensibilizzante.

Un nuovo sensibilizzante: la formula Carminio

Una volta compiuta la scelta su quali composti utilizzare, non rimane che capire quali siano le quantità più adatte.

Nell'elaborare una nuova soluzione sensibilizzante si è proceduto empiricamente mediante test, prendendo come riferimento le esperienze accumulate con altre tecniche di siderotipia.

A prescindere dal tipo di processo siderotipico, una concentrazione di sale ferrico fotosensibile al 12%, come quella utilizzata da Patterson, non è adeguata a rappresentazioni fotografiche con buona densità.

In normali condizioni servirebbe una concentrazione almeno doppia.

Nel caso della cuprotipia, adesso che si è in grado di avere una fonte di rame più solubile, la concentrazione di ferro(III) ammonio citrato, in grado di portare alla riduzione di gran parte del rame disponibile, deve essere superiore al 30%. Le prove effettuate dimostrano che le concentrazioni ideali per i reagenti sono:

Soluzione A: ferro(III) ammonio citrato 53% (2M)

Soluzione B: cloruro rameico 17% (1M)

Le due soluzioni possono essere unite in un singolo sensibilizzante o essere tenute separate, venendo miscelate solo al momento dell'uso.

In questo secondo caso, la proporzione generica di miscelazione è 1+1.

La relativa maggiore versatilità delle soluzioni separate deve però pagare il prezzo del basso tempo di conservazione della soluzione A. La soluzione di ferro(III) ammonio citrato ha infatti la tendenza a formare muffe sulla sua superficie già dopo una o due settimane dalla sua preparazione. L'apparizione delle muffe decreta l'inizio del degrado della soluzione. Un problema che, in questo caso, è facilmente risolvibile aggiungendo ad A qualche goccia della soluzione B.

I sali di rame hanno infatti un elevato potere antifungino: il cloruro (ed il solfato utilizzato da Patterson) crea un ambiente chimico-fisico che impedisce al ferro(III) ammonio citrato di sviluppare muffe.

In definitiva, unire le due soluzioni in un unico sensibilizzante A+B è l'opzione più valida per garantire una durata di conservazione di almeno 2 anni.

All'ottenimento di uno strato di sensibilizzante continuo ed uniforme, si prosegue più lentamente, alternando pennellate in entrambi i sensi e le direzioni; questo fino a che la carta abbia assorbito uniformemente tutto il liquido.

Asciugatura



Operazione da effettuare in condizione di luce attenuata

Effettuata la stesa, il foglio va adagiato orizzontalmente sul ripiano di un telaio (o altra superficie piana ventilata) ad asciugare. Questo sensibilizzante ha la sua miglior resa con livelli medi di umidità relativa residua e, a meno che non si lavori in ambienti eccessivamente umidi ($RH > 90\%$) e caldi, non è necessario ricorrere a particolari accorgimenti.

L'asciugatura può essere agevolata mediante l'azione di un ventilatore o grazie al getto d'aria calda di un asciugacapelli.

L'autore utilizza un mobile richiudibile con ripiani a griglia, attrezzato con un piccolo deumidificatore elettrico e un dispositivo riscaldante dotato di ventola e termostato.

Una volta che i fogli sensibilizzati sono asciutti, è sempre meglio esporli subito: ciò nonostante, la loro efficacia rimane invariata per qualche tempo.

Le carte sensibilizzate possono essere conservate in luoghi bui e non troppo umidi, ed essere esposte dopo 2 o 3 giorni, senza riscontrare perdita di qualità apprezzabile.

Esposizione

Questa formulazione riduce i tempi di esposizione dal 50% al 60%.

A parità di potenza della sorgente UV (30-35W netti), i 15-20 minuti della soluzione di Patterson diventano 7-10 con la soluzione Carminio.

Per evitare la perdita di dettaglio ed un abbassamento generale della qualità della stampa, non si deve eccedere nell'esposizione: la parte più esposta non deve diventare nera, ciò manifesterebbe il sopraggiungere di una nuova fase ossidativa del rame, provocata probabilmente dall'accumulo di cloro.



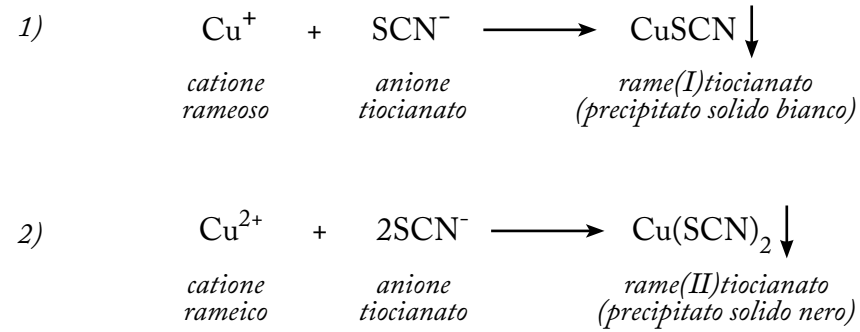
Fig. 3.7 Dopo l'esposizione, le zone dello strato fotosensibile maggiormente colpite dalla luce sono di colore più grigio rispetto a quanto si verifica con il sensibilizzante di Patterson: se le zone più esposte sono nere o grigio-nera, l'esposizione è eccessiva.

Trattamento di sviluppo e fissaggio

L'azione da compiere adesso è quella di rendere permanente l'immagine.

Il bagno tiocianato-citrico (10+5g su litro) proposto da Patterson rappresenta un buon compromesso nella maggior parte delle situazioni, ma ogni carta ha il suo peculiare comportamento, e l'obiettivo di un buon trattamento umido di sviluppo e fissaggio dovrebbe essere quello di assecondarlo.

I reagenti chimici (ed il principio di base) rimangono gli stessi, tuttavia, per rispondere meglio alle caratteristiche di alcune supporti, si è preferito modificarne leggermente le quantità.



La produzione del secondo composto è assolutamente da evitare: questo sale di colore nero, anch'esso insolubile, si decompone all'aria umida dando nuovamente luogo a rame(I) tiocianato.

Se la sua formazione non fosse evitata, si avrebbe il deposito di questo sale sia nelle zone fotoridotte dalla luce UV, sia in quelle non influenzate da essa, con conseguente oscuramento delle zone più chiare dell'immagine e relativa perdita di contrasto e dettaglio.

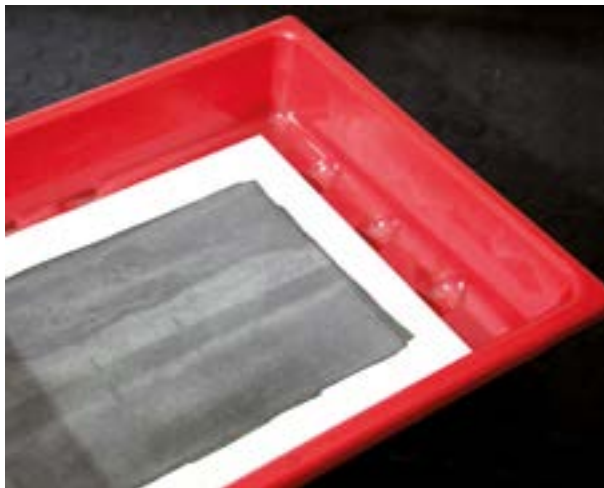


Fig. 3.7 Proto-stampa ottenuta con un sensibilizzante avente uno squilibrio tra l'apporto rameico e quello del composto fotosensibile.

Si crea un'immagine negativa dove le zone scure sono costituite da rame(II) tiocianato, e quelle chiare da rame(I) tiocianato. Con l'esposizione all'aria umida il primo sale si decomporrà a formare il secondo, portando alla quasi totale cancellazione dei dettagli.

La stampa finale sarà molto densa nelle ombre ma, a causa dell'assenza totale di luci, quasi completamente priva di contrasto.

Questo è il motivo per cui non si deve aumentare eccessivamente (ed inutilmente) il tenore di rame(II) nel sensibilizzante, se il sistema fotochimico non è in grado di "consumarlo", ovvero di ridurlo a rame(I).

In una soluzione acquosa, il rame(II) tiocianato si forma per reazione tra l'anione tiocianato, SCN^- , e il catione rameico, Cu^{2+} , quando quest'ultimo è in eccesso.

Nella cuprotipia questo avviene principalmente quando:

- la formulazione del sensibilizzante ha uno squilibrio tra apporto rameico e composto fotosensibile (con il primo in eccesso rispetto al secondo);
- la soluzione di sviluppo e fissaggio è satura di ioni rameici a causa di un utilizzo prolungato;
- il tempo di esposizione agli UV è troppo breve.

Pulitura e chiarificazione

Il ferro ha svolto la sua funzione e adesso deve essere rimosso: i residui lasciati nelle fibre della carta vengono eliminati perché generalmente possono rivelarsi dannosi alla stampa. Più avanti si vedrà che non è sempre utile procedere in questo modo, ma che, al contrario, il residuo ferroso può essere sfruttato per ottenere un'immagine più densa.

Materiale tecnico/chimico	Quantità
Soluzione di chiarificazione (p. 51)	1000 ml
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1
Pinze per carta, in plastica	1
Vaschetta da bagno fotografico (adeguata al formato di stampa)	1

Tab. 3.7

Procedimento

In una vaschetta da bagno fotografico si versa un volume idoneo di acqua acidificata con acido citrico e vi si immerge la stampa precedentemente trattata con la soluzione di sviluppo al tiocianato di ammonio.

La durata del bagno sarà breve: uno o due minuti al massimo.

Un bagno di pulitura prolungato non è quasi mai richiesto, ma non ha significative controindicazioni, a patto che non si eccedano di troppo i 10 minuti.

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)
Agitazione	Continua	1-2

Tab. 3.8

Per evitare che subisca uno stress eccessivo, la carta deve asciugarsi in posizione orizzontale: va adagiata perciò sul ripiano di un telaio o di un'altra superficie piana ventilata.

Una buona asciugatura è un processo lento da condurre in condizioni ambientali naturali controllate; si possono accorciare i tempi ricorrendo ad un ventilatore, ma vanno evitate fonti di calore eccessive, inclusa l'esposizione diretta sotto la luce del sole.

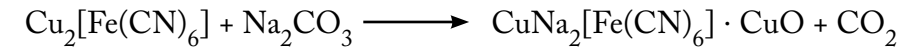


Fig. 3.8 Il colore dell'immagine ottenuta con il metodo "Carminio" al cloruro, a parità di supporto cartaceo, è di un rosso più acceso rispetto all'immagine ottenuta con il metodo di Patterson. Più elevati sono anche i valori di densità e contrasto.

Pigmento *vs* alcali

Si è già scritto di come il pigmento del cuprotipo sia una sostanza molto stabile all'aria e resistente agli acidi diluiti, le soluzioni alcaline invece lo modificano.

Secondo Williams (1915),⁵ sottoponendo il ferrocianuro rameico (puro) all'azione di una soluzione concentrata di carbonato di sodio caldo (60-70° C), questo si trasforma in un composto basico verde brillante, avente la composizione conforme alla reazione:



Se la temperatura viene sollevata oltre gli 80° C, inizialmente il pigmento si decompone formando carbonato rameico, che si trasforma poi in ossido rameico.

Il ferrocianuro di sodio passa invece in soluzione.

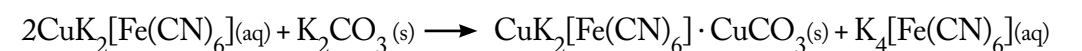
Un composto basico simile può essere preparato con il carbonato di potassio, ma sono falliti i tentativi di preparare, in modo simile, il composto di ammonio corrispondente, poiché il ferrocianuro di rame viene convertito dal carbonato di ammonio nel doppio sale: $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ di colore rosso brillante.⁶

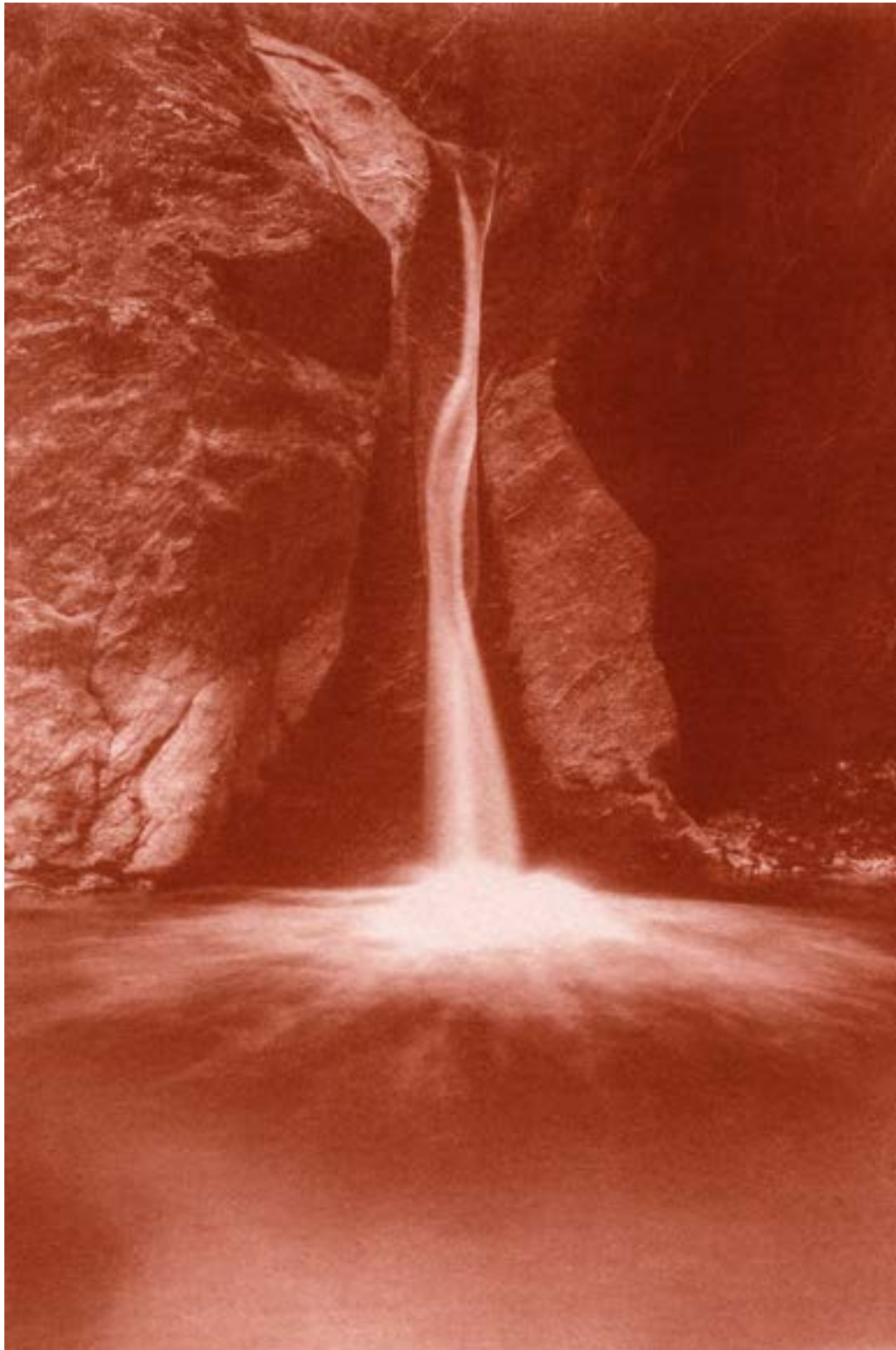
Quanto sopra affermato può essere valido per il ferrocianuro rameico, l'Hatchett's brown, ma si è rivelato solo parzialmente conforme a quanto riscontrato sul pigmento del cuprotipo, il quale risulta resistere molto meglio all'azione degli alcali, perché la molecola del complesso potassio-rameico contiene già un residuo alcalino (potassio) che è difficile da "spostare".

Trattando la stampa con una soluzione calda di carbonato di sodio (o potassio) si ottiene un indebolimento relativamente rapido dell'immagine, senza tuttavia ottenere la formazione del composto verde, che invece appare, con distribuzione disomogenea, in un secondo momento. Vengono convertite solo le zone più dense dell'immagine, il resto viene inizialmente sbiancato per poi riassumere lentamente un colore rosso-rosato.

Tale comportamento può essere spiegato ipotizzando che:

- dapprima il pigmento venga trasformato in carbonato rameico (o in un composto di coordinazione che lo contiene), con conseguente formazione di ferrocianuro di potassio in soluzione acquosa:





IV

Acqua!



Fig. 4.4 La preparazione della soluzione di ferro(III) ammonio citrato.



Fig. 4.5 Il rame è fornito dalla soluzione di cloruro rameico.

- In un becher più piccolo si aggiungono 9,8 g di bromuro di ammonio e si sciolgono in circa 20 ml di acqua depurata tiepida.
- Mescolando lentamente, si versa quest'ultima soluzione in quella di cloruro rameico: il liquido cambia il suo colore in nero-bruno a causa della formazione di rame(II) bromuro (Fig. 4.7).



Fig. 4.6 La preparazione della soluzione di bromuro di ammonio: lo scioglimento del sale è accompagnato da una reazione endotermica - sottrae energia all'ambiente - e la soluzione si raffredda.



Fig. 4.7 Aggiungendo la soluzione di bromuro d'ammonio a quella di cloruro rameico si ottiene una soluzione bruna scura contenente bromuro rameico.

- Si aggiunge acqua depurata alla soluzione contenente rame(II) bromuro fino a farle raggiungere un volume finale di 50 ml.



Fig. 4.8 Si aggiunge la soluzione contenente bromuro rameico a quella contenente il ferro (III) ammonio citrato e si mescola mediante breve agitazione.



Fig. 4.9 La soluzione sensibilizzante va portata ad un volume finale di 100 ml aggiungendo altra acqua depurata/distillata.



Fig. 4.10 Il sensibilizzante si raccoglie in una bottiglia scura e si conserva al riparo da fonti dirette di luce e calore.

- si unisce questa soluzione alla prima, quella di ferro(III) ammonio citrato, mescolando costantemente per trenta secondi;
- aggiungendo altra acqua depurata, si porta il volume della soluzione a 100 ml.

Questa soluzione andrà conservata in bottiglia scura, al riparo da fonti dirette di luce e calore.

La soluzione è concentrata e pronta all'uso, ma può rivelarsi utile diluirla un poco per facilitarne la penetrazione nella carta.

Miscelazioni di sensibilizzante + acqua pari a 9+1 o 8+2 risultano adeguate all'ottenimento di una buona densità dell'immagine.

Le fasi del procedimento

A questo punto non resta altro che procedere con la stampa di un nuovo cuprotipo, seguendo tutte le fasi già descritte precedentemente:

- Stesa della soluzione fotosensibile sulla carta.
- Asciugatura del foglio sensibilizzato.
- Esposizione del supporto a fonte di luce UV (bromografo, lampada UV o luce solare diretta).
- Trattamento di sviluppo dell'immagine.
- Trattamento di chiarificazione: rimozione dei sali di ferro residui.
- Trattamento chimico di tonificazione: creazione del pigmento del cuprotipo.
- Lavaggio.
- Asciugatura.

Stesa e asciugatura



Operazione da effettuare in condizione di luce attenuata

In condizione di luce attenuata, si stende la soluzione al bromuro sul foglio e la si sottopone ad adeguata asciugatura, seguendo le stesse prescrizioni descritte da p. 56 a p. 58.

Come per gli altri due sensibilizzanti precedentemente trattati, anche per quello al bromuro è generalmente sufficiente un'asciugatura condotta in condizioni ambientali ordinarie (livelli di umidità atmosferica relativa del 60-85%).

Si conduce la prima fase di asciugatura in condizioni naturali, fino a che lo strato di sensibilizzante non perde il suo aspetto bagnato; successivamente si sottopone il foglio all'azione di un ventilatore o al getto di aria calda di un asciugacapelli, purché agisca alla giusta distanza, in modo tale da non danneggiare lo strato fotosensibile con il troppo calore.

È sempre meglio esporre subito i fogli sensibilizzati appena asciutti, poiché, in ambienti particolarmente umidi, lo strato fotosensibile tende a riassorbire vapore acqueo dall'atmosfera.



Fig. 4.11 Sequenza (da sinistra): foglio correttamente asciugato, dopo 15 min di esposizione, e stampa finale.



Fig. 4.12 Sequenza (da sinistra): foglio asciugato male, dopo 15 min di esposizione, e stampa finale. L'umidità residua favorisce, durante l'esposizione, una fase ossidativa che porta ad una stampa con bassi livelli di densità e contrasto.

Procedere alla stampa di un negativo su un supporto troppo umido preclude ogni possibilità di ottenere una stampa di buona qualità. Infatti, malgrado le apparenze, un'immagine transitoria con ombre troppo scure denota la presenza di problematiche legate all'eccessiva umidità della carta e, di conseguenza, dello strato di sensibilizzante steso su di essa.

Un'asciugatura condotta in maniera idonea, seguita da un'esposizione corretta, deve portare ad un'immagine provvisoria definita nei dettagli e con livelli di luminosità e contrasto equilibrati: luci di color verde chiaro, mezzi toni arancioni ed ombre arancio-brune.

Esposizione

Con 30-35W di potenza attinica netta, questo sensibilizzante richiede un'esposizione alla luce che si aggira intorno ai 15 minuti, un tempo che può anche raddoppiarsi quando il negativo da stampare è molto denso. La relativa rapidità pone questo sensibilizzante a metà strada tra quello Carminio e quello di Patterson. I tempi variano al variare della diluizione: maggiore è la diluizione, maggiore è la rapidità, minore è la densità della stampa finale.

Un buon metodo per monitorare l'esposizione è quello di verificare l'annerimento delle zone maggiormente influenzate dalla luce attinica: le zone più dense dell'immagine provvisoria non devono mai diventare completamente nere, sarebbe sintomo di un'esposizione eccessiva che avrebbe ricadute negative generalizzate sulla qualità dell'immagine. L'incidenza di questo fenomeno è proporzionale all'eccesso di umidità trattenuta dalla carta.

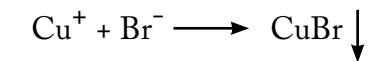


Fig. 4.13 L'immagine transitoria ottenuta con la soluzione fotosensibile al bromuro è di aspetto molto simile a quella che si ottiene con il sensibilizzante di Patterson; i tempi di esposizione sono leggermente inferiori del 20% circa.

Trattamento di sviluppo e fissaggio

La novità introdotta da questo metodo è quella di utilizzare semplice acqua come bagno di sviluppo e fissaggio.

L'acqua è il mezzo che permette agli ioni bromuro e a quelli rameosi di concludere la reazione iniziata durante la fase di esposizione: si combinano insieme formando il sale insolubile rame(I) bromuro, come già visto a p. 115:



Non serve altro per far avvenire la reazione di deposito del sale rameoso sulla carta, ma l'aggiunta all'acqua di 10-20 ml della soluzione sensibilizzante permette di guadagnare maggiore dettaglio sia nelle luci che nelle ombre (Figg. 4.14-4.15). Tale aggiunta non deve eccedere le quantità consigliate perché l'aumento di densità coinvolge tutte le zone della stampa: le luci guadagnano dettaglio, ma perdono luminosità e purezza.



Fig. 4.14 Stampa ottenuta con un bagno di sviluppo costituito da sola acqua. Il contrasto è buono, le luci sono brillanti, ma quasi prive di dettaglio.



Fig. 4.15 Stampa ottenuta con un bagno di sviluppo costituito da acqua aggiunta con 10 ml di sensibilizzante. L'incremento di dettaglio nelle luci è evidente.

Materiale tecnico	Quantità	Tab. 4.3
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1	
Pinze per carta, in plastica	1	
Vaschetta da bagno fotografico in PVC o plastica	1	

Materiale chimico	Quantità	Tab. 4.4
Acqua depurata/distillata	1000 ml	
Sensibilizzante	10-20 ml	

Procedimento

Anche in questo caso si prenderà ad esempio il modo di lavorare di Obernetter:

- si riempie una vaschetta da bagno fotografico con una quantità congrua della soluzione di sviluppo e fissaggio composta da acqua e sensibilizzante;
- vi si immerge rapidamente il foglio e si agita piano, per 20 secondi;
- si gira il foglio faccia in giù, con l'immagine a contatto con la superficie dell'acqua: bisogna assicurarsi che tra la carta e la soluzione non rimangano bolle d'aria;
- si lascia agire *in stand* (senza agitazione) per 5 minuti, facendo attenzione a perturbare il liquido il meno possibile.

Operazione	Modalità	Tempo	Tab. 4.5
Agitazione	continua	20 secondi	
	in stand	5 minuti	

L'azione dell'acqua laverà via ogni traccia visibile dell'immagine. A differenza del rame(I) tiocianato, che è grigio chiaro, il rame(I) bromuro è completamente bianco: la sua presenza sulla carta rimarrà nascosta fino al momento della tonificazione.



Fig. 4.16 L'immagine transitoria prima del trattamento di sviluppo-fissaggio è costituita da un miscuglio di sali di ferro e rame, fotoridotti e non. Le zone arancio-brune sono quelle dove è più grande la quantità di rame ridotto, Cu^+ .

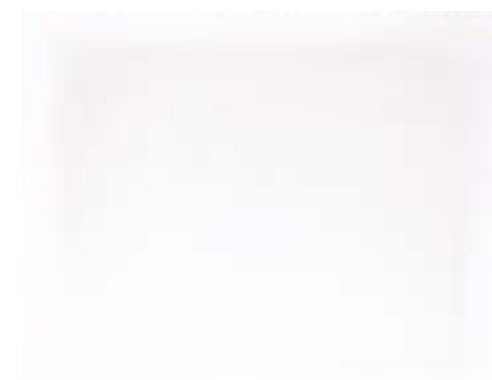


Fig. 4.17 La proto-stampa dopo il trattamento di sviluppo e fissaggio con acqua. L'immagine adesso è costituita da rame(I) bromuro: un sale bianco quasi impercettibile sulla superficie della carta.

Pulitura e chiarificazione

Per rimuovere i pochi sali di ferro residui si sottopone la stampa ad un breve bagno costituito unicamente da acqua demineralizzata, o, in alternativa, da acqua comune lievemente acidulata con acido citrico.

Materiale tecnico/chimico	Quantità	Tab. 4.6
Soluzione di chiarificazione (p. 51)	1000 ml	
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1	
Pinze per carta, in plastica	1	
Vaschetta da bagno fotografico (adeguata al formato di stampa)	1	

Procedimento

In una vaschetta da bagno fotografico si versa un volume idoneo di acqua acidificata con acido citrico e vi si immerge la stampa; la durata del trattamento sarà breve: 30 secondi, un minuto al massimo.

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)	Tab. 4.7
Agitazione	Continua	0,5 - 1	



Fig. 4.18 Il colore dell'immagine ottenuta con il metodo al bromuro, a parità di supporto cartaceo, è di un rosso meno acceso rispetto all'immagine ottenuta con il sensibilizzante Carminio. I valori di densità e contrasto sono bassi.

Considerazioni e confronti

Non è un caso che il processo alternativo di stampa più diffuso a livello globale sia la cianotipia, una tecnica in cui le sostanze chimiche coinvolte sono ridotte al minimo ed i passaggi sono essenzialmente due: esposizione e sviluppo/fissaggio; un trattamento, quest'ultimo, che nella sua forma più classica coinvolge esclusivamente acqua.

La semplicità di questo processo giustifica appieno la sua popolarità.

Tra la cianotipia e la cuprotipia ci sono analogie evidenti: la seconda non può essere però ricondotta ad operazioni così essenziali, la sua chimica non lo consente, tuttavia i principi che la governano permettono un piccolo margine di manovra. Uno sviluppo basato esclusivamente sull'azione dell'acqua è stato possibile sfruttando le caratteristiche di solubilità dei bromuri di rame; questa è però una semplificazione solo apparente, poiché per ottenerla si è reso un po' più complesso il contenuto del sensibilizzante.

La sostituzione dello sviluppo al tiocianato con uno composto di sola acqua ha abbassato un rischio chimico che, a causa della bassa concentrazione del sale, era già contenuto.

Bisogna comunque ricordare che, in ambito di salute e sicurezza, le maggiori criticità della cuprotipia sono tutte riconducibili all'utilizzo del rame e sono quindi connaturate alla tecnica stessa.

Il rame ed i suoi composti sono particolarmente nocivi per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata, va dunque prestata particolare attenzione al loro smaltimento post-utilizzo. Il rischio per l'uomo è legato all'eccessivo accumulo nell'organismo, dovuto principalmente ad assorbimento da ingestione involontaria (e.g. consumando cibi o bevande preparate o conservate in recipienti di rame).

Le prestazioni fotografiche di questa formula si differenziano assai chiaramente da quelle degli altri due processi sin qui trattati; la materia che costituisce l'immagine è visibilmente più sottile e meno densa, ciò produce una maggiore luminosità ed un contrasto più basso.

La proto-stampa, adesso costituita da rame(I) bromuro, risulta molto meno soggetta all'aumento di densità provocato dal bagno di tonificazione ammoniacale, una scarsa reattività che comporta un tempo di trattamento più lungo.

La causa di tutto ciò, come si vedrà nel capitolo 6, risiede nella quasi totale mancanza di impurità ferrose nella struttura della proto-stampa, residui ereditati dal trattamento di sviluppo, i quali hanno effetti decisivi nelle reazioni che portano alla formazione del pigmento rosso.

I risultati migliori si ottengono difatti aggiungendo all'acqua di sviluppo qualche millilitro della soluzione sensibilizzante o, in alternativa, una piccola quantità di un sale contenente ferro e blandamente acido: il ferro(II) ammonio solfato (sale di Mohr) è quello che ha fornito i migliori risultati.



Fig. 4.19 Le stampe ottenute con i tre diversi sensibilizzanti a confronto. Da sinistra: Patterson, Carminio e bromuro. Il negativo di origine è lo stesso, i trattamenti che hanno portato alle stampe finali sono stati eseguiti nelle stesse condizioni, identica è anche la carta.

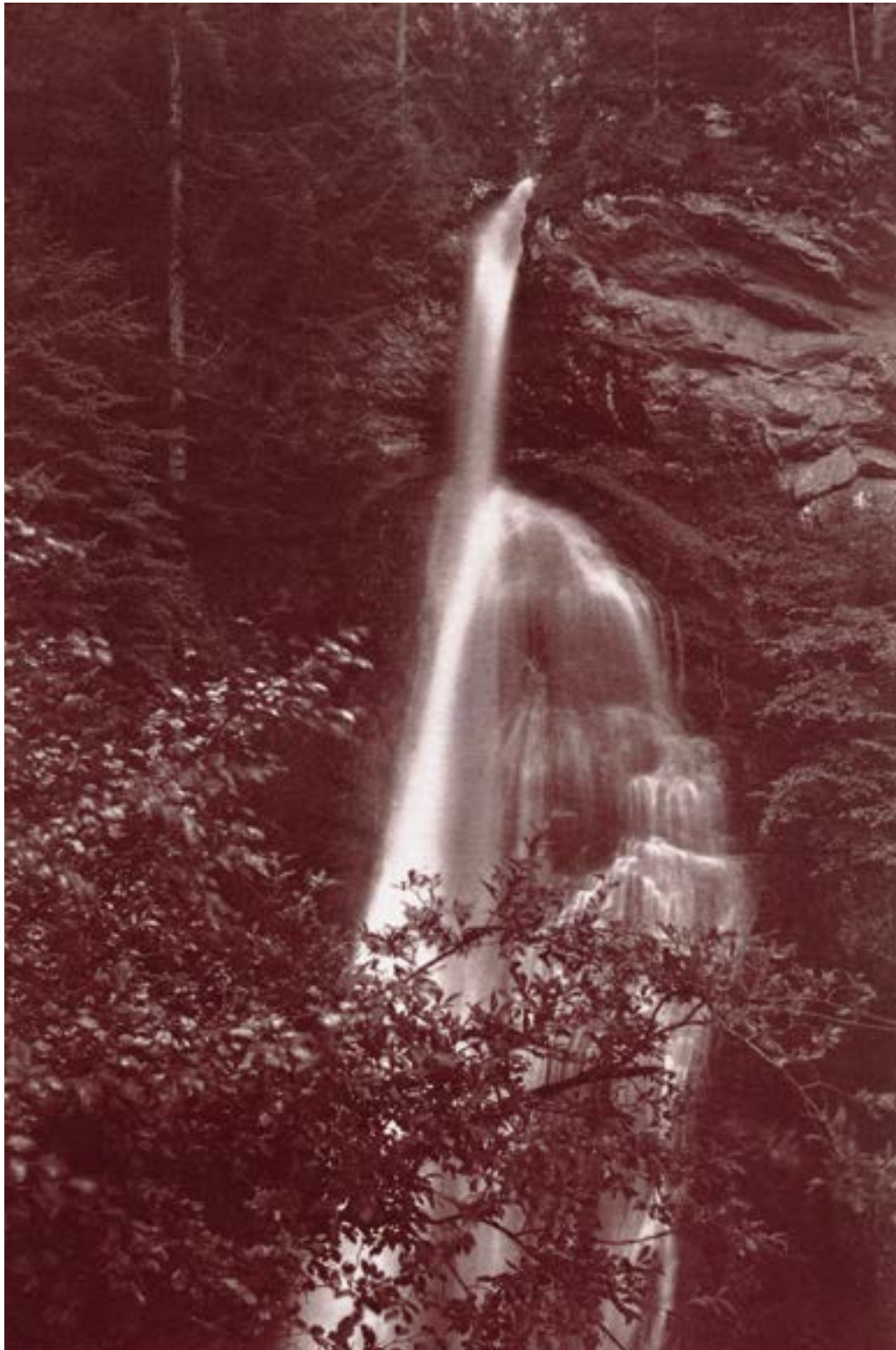
Altri sali possono essere disciolti nell'acqua di sviluppo per contribuire alla realizzazione di stampe con una maggiore densità, si tradirebbe però l'intento originale di questa ricetta: un sensibilizzante che produca un'immagine provvisoria sviluppabile con l'ausilio di sola acqua.

Quello al bromuro è un sensibilizzante che trova la sua migliore resa con negativi di densità e contrasto medi; le immagini che si ottengono sono luminose e con una discreta gamma dinamica.

La sua natura non lo rende adatto alla riproduzione di fotografie con ombre profonde, ma, come si vedrà più avanti, questo difetto può diventare un pregio inaspettato, quando si voglia sottoporre la stampa ad un trattamento di viraggio.



Fig. 4.20 Confronto densità e tono/colore: processo al bromuro con sviluppo in sola acqua demineralizzata (in alto), processo al bromuro sviluppato in una soluzione di ferro(II) ammonio solfato allo 0,4% (in basso).



V

Obernetter

Anche Brown riscontra una criticità nella quantità di cloruro ferrico della formula, non è quindi un caso che ne suggerisca una quantità quadrupla.

Il suggerimento di Brown è senz'altro genuino, ma, come si vedrà successivamente, il fatto che egli componga il bagno di tonificazione con una soluzione di ferricianuro di potassio al 10%,⁷ indica una sola cosa: la fonte non è quella originale di Obernetter, ma ancora il libro di Duchochois.⁸



Fig. 5.1 Stampa ottenuta con il processo ferro-cuprico di Obernetter con un breve trattamento di viraggio ai sali di ferro. L'eccesso di cloruro rameico ha portato alla deposizione di molto rame(II) tiocianato, che ha impedito l'ottenimento di luci limpide e pure.

Ambiguità

Già nel primo capitolo si è accennato di come nel libro di Duchochois⁹ del 1891 compaia una differenza rispetto a quanto descritto originariamente da Obernetter: il bagno di tonificazione al ferrocianuro di potassio viene sostituito con uno di ferricianuro di potassio.

Escludendo l'errore di trascrizione (che rimane comunque un'ipotesi plausibile),¹⁰ questa modifica ha effetti sostanziali e rappresenta, almeno a prima vista, un grande miglioramento: porta alla realizzazione di una stampa più rossa e densa, in tempi più rapidi rispetto a quanto non si ottenga con la ricetta originale.

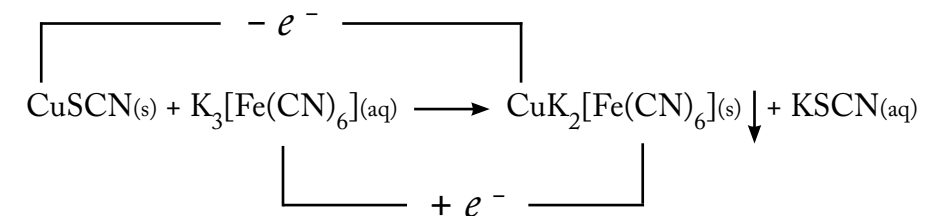


Potassio ferrocianuro
 $K_4[Fe(CN)_6]$
 Sinonimi:
 Potassio esacianoferrato(II)
 Ferrocianuro di potassio
 Prussiato giallo

Fig. 5.1 Ferricianuro di potassio (sinistra), e ferrocianuro di potassio (destra).

Nel bagno di tonificazione l'azione dei due diversi reagenti porta a reazioni differenti, per poi giungere, nelle condizioni ideali, allo stesso risultato.

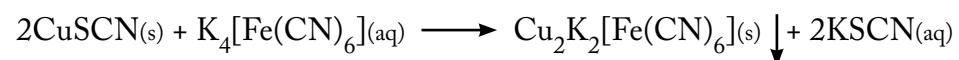
Come si è visto precedentemente, nel caso di un bagno al ferricianuro di potassio, ha luogo una reazione di ossido-riduzione:



Il ferricianuro ossida il rame, il quale, cedendo un elettrone ($- e^-$), da monovalente diviene bivalente: $Cu^+ - e^- \longrightarrow Cu^{2+}$

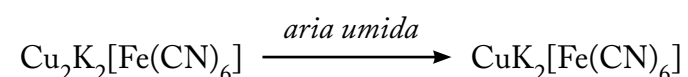
L'anione ferricianuro acquista l'elettrone ceduto dal rame ($+ e^-$) e si riduce a ferrocianuro: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Nel caso di un bagno al ferrocianuro, invece, non si ha ossido-riduzione nella fase principale della reazione:



Il rame rimane nel suo stato monovalente e si ha la formazione di ferrocianuro potassio rameoso, o rame(I) potassio esacianoferrato(II), che è un sale insolubile ed incolore¹¹ se puro, bianco-rosato se presenta impurità.

Questo composto si ossida lentamente all'aria umida¹² in rame(II) potassio esacianoferrato(II), di colore rosso-bruno:



Il fine giustifica i mezzi

Il ferricianuro di potassio fu scoperto da Leopold Gmelin nel 1822,¹³ e preparato per ossidazione del relativo ferrocianuro.¹⁴ All'epoca degli esperimenti sul processo ferro-cuprico (1863-64) entrambi i composti erano conosciuti ed impiegati da anni. Viene dunque spontaneo chiedersi perché Obernetter, un chimico, non abbia adottato questa soluzione. La risposta è forse più semplice di quanto si immagini, e può essere condensata nel vecchio adagio *il fine giustifica i mezzi*: non era una stampa a toni rossi quello che si voleva ottenere.

Per Obernetter, così come per Burnett prima di lui, gli esperimenti fatti sui sali di rame avevano come obiettivo quello di mettere a punto un processo chimico per stampe fotografiche, che riproducesse le tinte neutre delle fotografie ai sali di argento, e che rappresentasse un'alternativa valida e più economica.

Solo partendo da questa premessa essenziale si possono intuire le ragioni che hanno portato i due sperimentatori ad adottare determinate soluzioni tecniche.

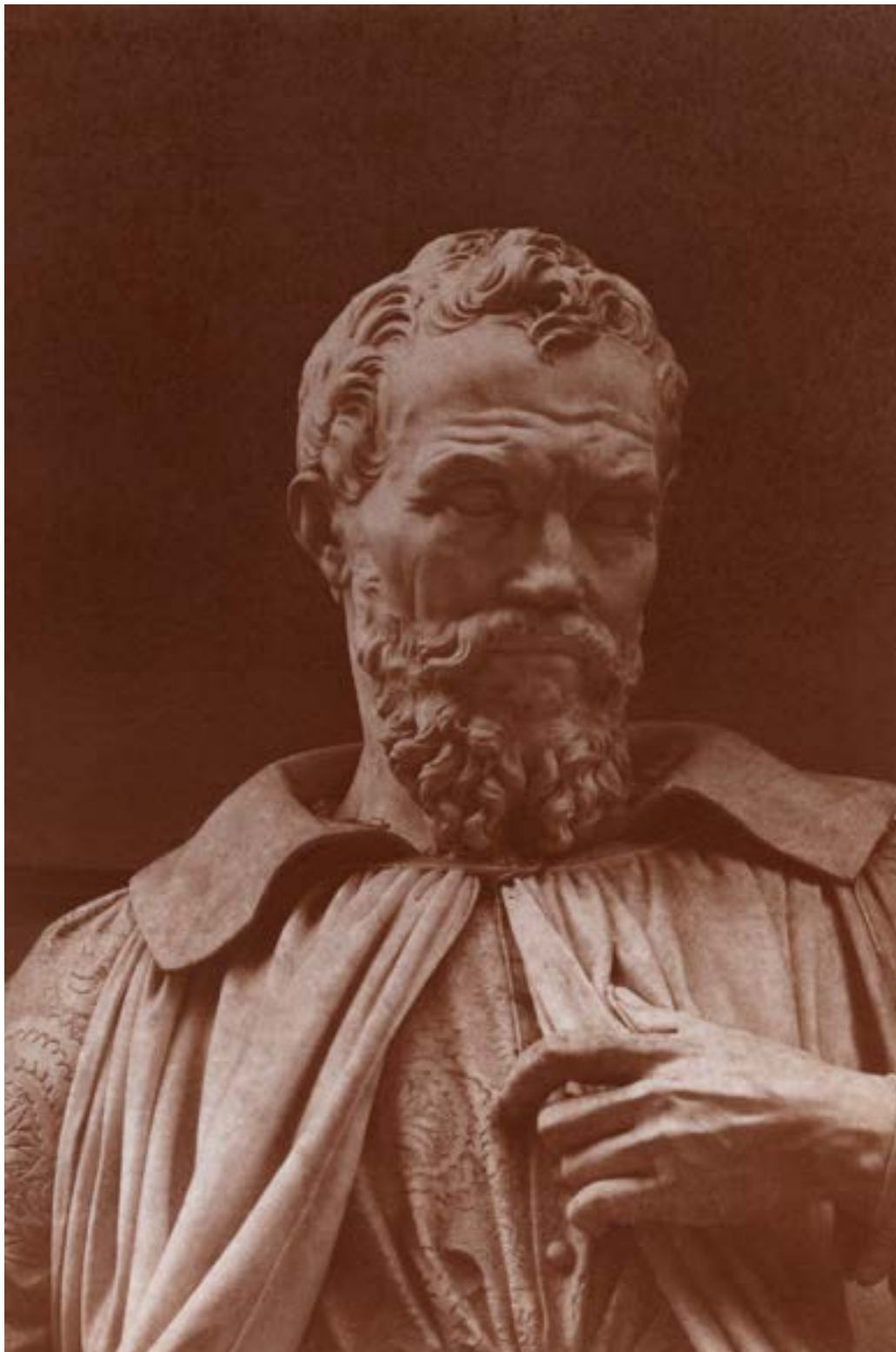
A parità di fattori (carta, sensibilizzante, esposizione, ecc.) la stampa ottenuta con un bagno di tonificazione al ferrocianuro (Fig. 5.2), in colore e tono è molto simile a quella ottenuta con ferricianuro (Fig. 5.3), il pigmento che si ottiene è il medesimo. Se invece si valutano le caratteristiche delle immagini, la stampa tonificata con il ferrocianuro si fa preferire per pulizia dei dettagli e gamma dinamica. L'immagine trattata con ferricianuro è apparentemente più densa, ma con contrasto inferiore.



Fig. 5.2 Stampa ottenuta con il sensibilizzante di Patterson e tonificazione al **ferrocianuro** di potassio.



Fig. 5.3 Stampa ottenuta con il sensibilizzante di Patterson e tonificazione al **ferricianuro** di potassio.



VI

Il rosso e il blu

Variabili aleatorie

Quando si seguono le ricette originali delle antiche tecniche di stampa, esiste sempre una discrepanza tra ciò che si ottiene e ciò che si supponeva (o si sperava) di ottenere.

Spesso anche il solo decifrare le quantità dei materiali può essere difficoltoso: la conversione delle unità di misura arcaiche in quelle odierne non è sempre agevole, e, soprattutto, univoca. Ci si può imbattere in nomenclature vetuste che rendono difficile l'identificazione delle sostanze coinvolte in un processo, e si potrebbe dover fare i conti con errori di trascrizione, di traduzione, oppure con “licenze poetiche” degli autori stessi.

La sommatoria di tutte queste variabili porta quasi sempre a risultati aleatori.

Posto che nel caso di Obernetter si è di fronte ad un metodo vecchio centosessant'anni, per riprodurlo coerentemente non basta seguire alla lettera la ricetta, bisogna piuttosto riuscire a tradurre le condizioni originali in quelle attuali.

Capire e ricreare le sue “imperfezioni” è il compito più difficile.

Si pensi, per esempio, ai materiali: il grado di purezza di un reagente chimico prodotto attualmente è ben diverso da quello di uno prodotto a metà '800.

Anche l'utilizzo di una particolare metodica per un determinato trattamento può influire sul risultato finale, e a questo proposito è utile riprendere le parole di Obernetter:

«I provini [...] vengono posti in una soluzione di ferrocianuro di potassio, la cui concentrazione può variare dal 6 al 12%.

In questa soluzione **assumono una tonalità rossa che ne aumenta l'intensità**».¹

In condizioni normali si dovrebbe riscontrare solo un tenue arrossamento, questo perché la proto-immagine, costituita da uno strato appena percettibile di rame(I) tiocianato, nel bagno di tonificazione si trasforma in un'immagine di rame(I) potassio esacianoferrato(II), bianco/incolore (vedi Figg. 6.1-6.4).

Un arrossamento più deciso si ottiene solo in presenza di agenti ossidanti, come impurità contenute nei reagenti (nell'acqua o nel ferrocianuro di potassio), o rimate nella carta, a causa di un lavaggio poco accurato della stessa dai residui dei trattamenti precedenti.

Pagina 148: Michelangelo

Stampa in cuprotipia, processo Carminio, su carta Fabriano Unica (250 g/m²).

Bagno di tonificazione al ferrocianuro (10%), prelavaggio con bagno ossidante (perossido di idrogeno 3%, 10ml/L).



Fig. 6.11 Stampa eseguita con sensibilizzante Carminio dopo 20 minuti di tonificazione in una soluzione al 10% di ferrocianuro di potassio.



Fig. 6.12 Stampa eseguita con sensibilizzante di Patterson dopo 20 minuti di tonificazione in una soluzione al 10% di ferrocianuro di potassio.



Fig. 6.13 Stampa (Carminio) dopo 6 min. di lavaggio in acqua addizionata con 10ml di perossido di idrogeno al 3%.



Fig. 6.14 Stampa (Patterson) dopo 6 min. di lavaggio in acqua addizionata con 10ml di perossido di idrogeno al 3%.



Fig. 6.15 Stampa (Carminio) dopo l'asciugatura finale.



Fig. 6.16 Stampa (Patterson) dopo l'asciugatura finale.

Dalle immagini (Figg. 6.11-6.16) si nota chiaramente l'impatto che hanno i residui di ferro sulla densità. A parità di supporto cartaceo le stampe ottenute utilizzando il sensibilizzante di Patterson tendono a trattenerne una maggiore quantità: la sua presenza è manifestata anche dal colore bruno, tendente al ruggine. Queste impurità danno un contributo significativo alla densità complessiva dell'immagine, a scapito, tuttavia, di una gamma dinamica un poco più ristretta e a luci meno pure.

I residui lasciati dal sensibilizzante Carminio sono inferiori, la stampa è infatti meno densa, ma più definita e brillante.

Sono state condotte prove anche con la soluzione fotosensibile al bromuro, con la quale si ottiene una proto-immagine composta da bianco bromuro rameoso. Cambia la chimica complessiva coinvolta, e cambiano i risultati.

Il rame(I) bromuro non ha alcuna tendenza a trattenere residui di ferro, di conseguenza ciò porta ad una stampa fisiologicamente meno densa, ma per questo particolarmente adatta ad essere virata: metodiche diverse, per diverse strategie.



Fig. 6.17 Cuprotipo eseguito con sensibilizzante al bromuro rameico, sviluppato in acqua e tonificato con ferrocianuro di potassio al 10%. La stampa (con densità piuttosto bassa) è poi stata virata con il metodo Obernetter ai sali di ferro, quindi sottoposta ad un breve bagno di acetato di piombo all 1,5%.

Il rosso e il blu

Le somiglianze tra la molecola del pigmento del cianotipo e quella del cuprotipo sono tali da essere considerati due composti analoghi.⁴

Molte delle loro proprietà possono essere comprese in termini di struttura tridimensionale del solido a livello atomico, ovvero dalla sua architettura molecolare.

Questa struttura, semplice e idealmente regolare,⁵ è costituita da un'impalcatura cubica formata, per il blu di Prussia, dagli atomi di ferro, alternativamente ferrici e ferrosi situati in corrispondenza delle giunzioni;⁶ mentre per l'Hatchett's brown, alternativamente rameici e ferrosi. In entrambi i casi i gruppi cianuro ($-\text{C} \equiv \text{N}-$) formano le aste che li collegano, con i loro atomi di carbonio adiacenti agli ioni ferrosi, e quelli di azoto adiacenti agli ioni ferrici/rameici.

Fig. 6.18 La struttura idealizzata dell'Hatchett's brown "puro": $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dove si alternano il ferro bivalente (blu) e il rame bivalente (arancione), collegati tramite gruppi cianuro: $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}-\text{Cu}^{2+}$.

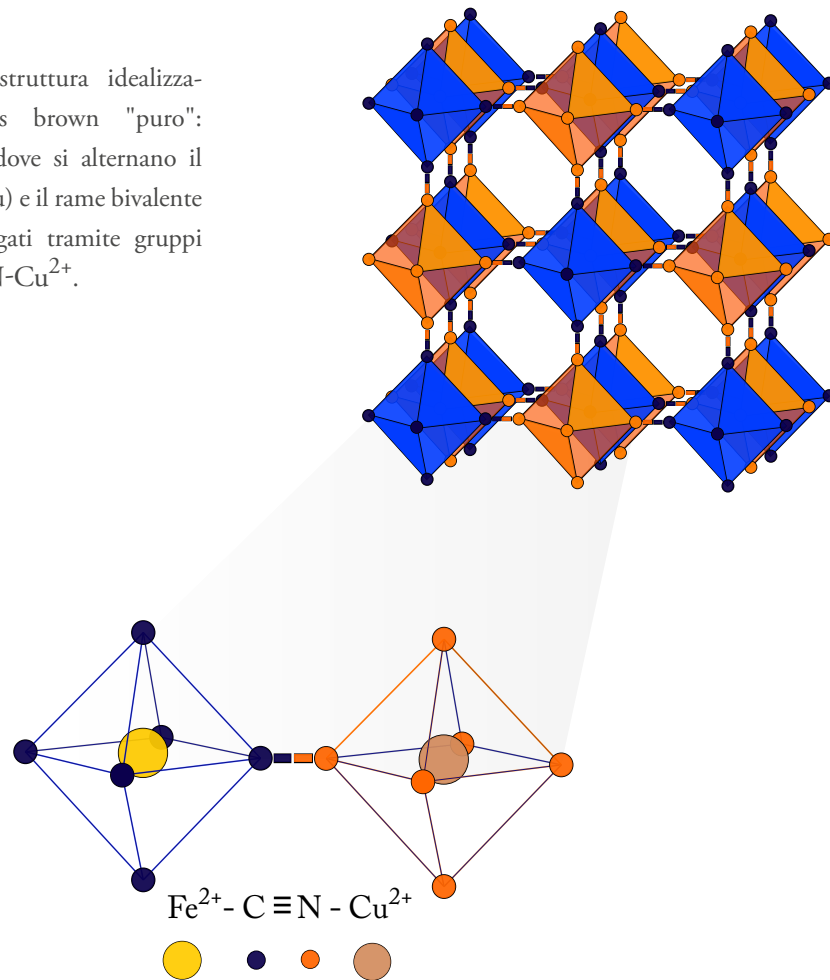
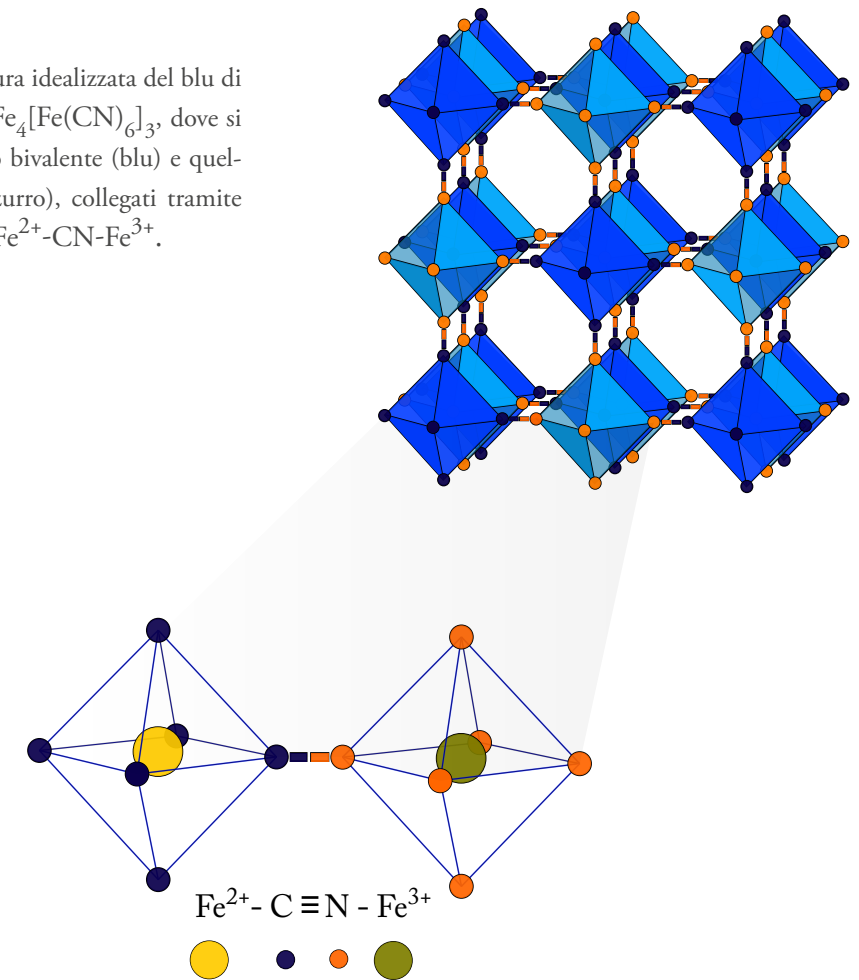


Fig. 6.19 Struttura idealizzata del blu di Prussia "puro": $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, dove si alternano il ferro bivalente (blu) e quello trivalente (azzurro), collegati tramite gruppi cianuro: $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}-\text{Fe}^{3+}$.



La struttura non è però compatta, è un reticolo aperto all'interno del quale si possono veder correre gallerie che si sviluppano nelle tre direzioni perpendicolari. Le grandi cavità all'interno di ciascun cubo possono ospitare, per esempio, molecole d'acqua o ioni metallici, e consentono a questi due composti di agire come spugne chimiche.

Come si è visto, attraverso il processo cuprotipico non si può ottenere il pigmento di Hatchett in forma pura: si ottiene il ferrocianuro potassio-cuprico, $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, dove gli ioni alcalini, quelli di potassio, vanno a riempire gli spazi vuoti all'interno di ogni cubo del reticolo della molecola.



VII

Un altro paesaggio:
l'ematotipo

b) blu di Prussia / Turnbull $\xrightarrow{(+ OH^-)}$ idrossido ferrico

Gli ioni potassio e ammonio non vengono nominati ma sono assolutamente presenti: le reazioni, sommariamente riassunte sopra, hanno importanti implicazioni sulla creazione del pigmento del cuprotipo contenente ammonio, di conseguenza anche sul destino di questi “convitati di pietra”.

Effettivamente le reazioni che avvengono in questa fase possono essere molteplici, ma puntano tutte verso la formazione di idrossido ferrico, o meglio di un precipitato di ossido ferrico idrato in forma di gel, che lentamente si evolve in forme cristalline maggiormente polimerizzate.²

Tutto ciò si svolge parallelamente alle reazioni che coinvolgono il rame, e che portano alla creazione del pigmento ammoniacale del cuprotipo: $[Cu(NH_3)_4][CuFe(CN)_6] \cdot H_2O$.

Nonostante la complessità del fenomeno, non sembra troppo audace sostenere che il ferro svolga un ruolo da comprimario nella tecnica della cuprotipia. Pertanto, da Obernetter in poi, la definizione di **processo ferro-cuprico** è quanto mai coerente ed appropriata.

Un altro paesaggio (dalle spalle dei giganti)

Il metodo di Patterson, così come quello Carminio proposto dall'autore, ruotano attorno al processo ferro-cuprico di Obernetter, di cui ne rappresentano l'attualizzazione e, se vogliamo, il miglioramento.

Nel capitolo VI si è visto come ognuno di questi sensibilizzanti abbia la sua particolare tendenza a lasciare residui ferrosi all'interno dello strato di rame(I) tiocianato, che costituisce l'immagine della proto-stampa: un'attitudine che varia in funzione della formula sensibilizzante utilizzata.

Dopo il processo di sviluppo, un'operazione comune a tutti i siderotipi è quella di rimuovere dalla stampa i residui ferrosi lasciati dal sensibilizzante; la cuprotipia non fa eccezione, ma tale procedimento dovrebbe essere quanto più selettivo possibile, ovvero completo nelle alte luci dell'immagine (per bianchi puri e luminosi) e progressivamente più blando partendo dai mezzi toni, fino alle zone più scure (per un'immagine più densa e ombre più profonde).

Al giorno d'oggi i composti fotosensibili utilizzati in siderotipia sono essenzialmente tre: ferro(III) ammonio citrato, ferro(III) ammonio ossalato e ferro(III) ossalato (in casi particolari si utilizzano anche i ferriossalati alcalini), ma, per motivi di natura chimico-fisica, nella cuprotipia contemporanea si è generalmente vincolati all'utilizzo del primo.

In realtà, seguendo uno specifico metodo di preparazione, gli ossalati possono essere utilizzati anche nella cuprotipia, ma questo è un argomento che non verrà approfondito in questo testo.



Fig. 7.1 Da sinistra: ferro(III) ammonio citrato (tipo verde), ferro(III) ammonio ossalato triidrato, ferro(III) ossalato esaidrato.

Utilizzare concentrazioni più elevate di ferro(III) ammonio citrato non è di molto aiuto se si vuole ottenere che, durante lo sviluppo, una certa quantità di ferro rimanga intrappolata nella struttura dell'immagine provvisoria.

In questa direzione il processo Carminio ha probabilmente già raggiunto il suo limite qualitativo teorico, è quindi necessario cercare altrove ed estendere lo sguardo verso un paesaggio (chimico) diverso.

Dalle esperienze fatte dai grandi personaggi del passato si possono sempre carpire preziosi suggerimenti, ma, da sole, queste non bastano.

E' necessario che vengano accompagnate da un processo (non estemporaneo) di riflessione e rielaborazione dei contenuti, in modo che da esse possano essere tratte delle specifiche informazioni da poter riapplicare, o in caso contrario scartare, in situazioni analoghe. È esattamente con questo spirito che si rivolgerà ancora l'attenzione al processo ferro-cuprico di Johann Baptist Obernetter.



Fig. 7.4 Materiale tecnico e chimico per la preparazione del sensibilizzante.

Le proporzioni tra il cloruro ferrico e l'acido citrico non sono fisse e possono essere variate anche in relazione alla densità del negativo.

Buoni risultati si ottengono, per esempio, con un sensibilizzante costituito da 12 g di cloruro ferrico, 13 g di acido citrico monoidrato e 17 g di cloruro rameico.

Questa formulazione non è però adatta alla riproduzione di negativi molto densi, dove l'azione degli UV è meno marcata e la fotoriduzione del ferro è meno estesa. In questo caso l'eccesso di rame non ridotto porta alla formazione di tiocianato rameico che, come si è visto, ha un effetto negativo sulla qualità della stampa.

- Si aggiungono 17 g di rame(II) cloruro diidrato e si mescola fino a completa dissoluzione del sale.
- Si porta il volume della soluzione a 100 ml, aggiungendo altra acqua depurata, e la si lascia riposare per circa un'ora.

L'ultima azione sarà quella del filtraggio con imbuto e carta da filtro: operazione utile ad eliminare eventuali residui solidi dal liquido. L'aspetto del sensibilizzante sarà quello di un liquido scuro e limpido di colore verde. Questa soluzione deve essere raccolta in bottiglia scura (Fig. 7.5) e conservata in luogo adeguato, al riparo da fonti di calore e luce diretta.

Allo scopo di ottenere risultati ottimali, una buona pratica è quella di lasciar "invecchiare" per qualche giorno la soluzione sensibilizzante prima di procedere con il primo utilizzo. La soluzione è stabile e, se correttamente conservata, la sua vita utile può estendersi oltre i due anni.

Procedimento



Operazione da effettuare in condizione di luce attenuata

In un becher da 250 cc, o altro contenitore idoneo per caratteristiche e volume:

- si versano circa 60 ml di acqua depurata a temperatura ambiente e vi si discioglie l'acido citrico monoidrato; il composto cristallino si scioglierà facilmente mediante breve agitazione.
- Nella soluzione acida appena preparata si aggiungono, poco alla volta, 16,2 g di ferro(III) cloruro (anidro), e si mescola fino a quando ogni particella solida si sarà dissolta. L'aspetto del liquido, inizialmente torbido, dovrà tornare limpido ed assumere un colore bruno ruggine: eventuali residui rimasti insolubili verranno eliminati alla fine mediante filtrazione.



Fig. 7.5 Il sensibilizzante: un liquido scuro di color verde smeraldo.

Materiale tecnico	Quantità	Tab. 7.4
Soluzione di sviluppo	1000 ml	
Caraffa in vetro o PET da 1000 cc	1	
Pinze per carta, in plastica	1	
Vaschetta da bagno fotografico (adeguata al formato di stampa)	1	

Procedimento

Si procede esattamente come per il processo Carminio, *in stand*:

- si immerge rapidamente il foglio nella soluzione di sviluppo e si agita lentamente e costantemente per 20-30 secondi;
- si gira il foglio faccia in giù, con l'immagine a contatto con la superficie della soluzione: **bisogna assicurarsi che tra l'immagine e la soluzione non rimangano bolle d'aria;**
- si lascia agire la soluzione in stand (senza agitazione) per 5-8 minuti, facendo attenzione a non perturbare la soluzione durante l'intera fase.

Operazione	Modalità	Tempo	Tab. 7.5
Agitazione	continua	30 secondi	
	in stand	5-8 minuti	

L'azione del trattamento al tiocianato è identica a quella già sperimentata con i processi di Patterson e Carminio, l'impatto che ha sull'immagine transitoria ottenuta con il nuovo sensibilizzante ha però caratteristiche diverse.

A contatto con la soluzione, lo strato sensibilizzato con l'immagine fotoimpressa assume immediatamente un colore rosso sanguigno: la causa è la cospicua formazione di tiocianato ferrico⁵ o meglio di un complesso contenente ioni ferrici e ioni tiocianato,⁶ che può essere sinteticamente descritto dalla reazione:



un composto molto solubile, la cui rapida dissoluzione lascia poi spazio alla deposizione del tiocianato rameoso, CuSCN, insolubile.

Lo strato che si depone sulla carta è visibilmente più scuro dell'ordinario a causa dell'inevitabile inclusione di impurità di ferro.



Fig. 7.8 Il foglio con l'immagine transitoria immerso nella soluzione di sviluppo e fissaggio. Gli ioni ferrici reagiscono con quelli tiocianato formando un composto dall'intenso colore rosso sanguigno.



Fig. 7.9 Il bagno di sviluppo al tiocianato di ammonio prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento della proto-stampa. Il colore rosso scuro della soluzione usata è dato dalla reazione tra gli ioni ferrici e quelli tiocianato

Una proto-stampa drogata con ferro

La scelta di utilizzare il cloruro ferrico come composto fotosensibile ha effetti significativi sulla quantità di ferro che rimane intrappolato, sotto forma di impurità, nello strato di CuSCN costituente l'immagine sulla proto-stampa: uno strato che virtualmente dovrebbe essere bianco, ma che tende invece tanto più al grigio-violetto quanto più ferro è presente.



Fig. 7.10 Il rame(I) tiocianato in forma pura è un solido dall'aspetto gessoso di colore grigio molto chiaro.

Il CuSCN possiede una particolare propensione ad incorporare impurità nella propria struttura⁷: nella cuprotipia ciò accade durante la sua deposizione sulla carta, uno strato che andrà a costituire l'immagine provvisoria.



Fig. 7.11 La proto-stampa di un cuprotipo sviluppato con tiocianato è costituita da CuSCN, rame(I) tiocianato: un composto virtualmente bianco, ma tendente al grigio-violetto quando sono presenti impurità di ferro.

Pulitura e chiarificazione

Questa è un'operazione relativamente delicata, perché non si tratta più di ripulire la stampa dal ferro, ma di toglierlo solo dalle zone in cui l'immagine deve risultare luminosa e brillante. Fortunatamente l'accoppiata sensibilizzante-soluzione di sviluppo di questo processo lascia spontaneamente luci piuttosto pulite, in quanto il ferro tende ad accumularsi solo nelle zone in cui si è deposto il CuSCN ed in quantità proporzionale ad esso: maggiore è lo spessore della deposizione, maggiore è l'inclusione di ferro.

Con questo trattamento si dovrà sacrificare un pò del ferro accumulato, ma non al punto di abbassare in modo significativo la densità della stampa finale.

Per questo trattamento si può scegliere di operare come di consueto, utilizzando una soluzione leggermente acidulata con acido citrico, ma chi scrive preferisce utilizzare una soluzione di citrato di sodio tribasico:

Materiale chimico	Quantità
Acqua depurata/distillata	1000 ml
Citrato di sodio tribasico diidrato	1-5 g

Tab. 7.6

La quantità di citrato da mettere in soluzione va regolata in base alla carta che si utilizza, generalmente 5g su litro sono il valore massimo consigliato.

Procedimento

Si inizia con un rapido prelavaggio:

- si riempie una vaschetta da bagno fotografico con acqua ordinaria, vi si immerge la proto-stampa e si agita delicatamente ma costantemente per 30 secondi. Si cambia l'acqua di lavaggio e si ripete il trattamento per 3 volte.

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)	Cicli
Agitazione	Continua	0,5	3

Tab. 7.7

A questo punto la carta è sufficientemente libera dai residui del bagno di sviluppo e si può sottoporre la proto-stampa al trattamento con citrato di sodio:

- si riempie una vaschetta con la soluzione citrata e vi si immerge il foglio. Anche in questo caso la durata del trattamento dipende dalla carta utilizzata: si interrompe quando le zone chiare avranno un aspetto limpido.

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)
Agitazione	Continua	0,5-2

Tab. 7.8

Un bagno di pulitura prolungato non è generalmente consigliato poiché porterebbe ad un'eliminazione eccessiva del residuo di ferro.

Per scongiurare ciò, la condizione fondamentale è quella di condurre un trattamento di sviluppo con un bagno al tiocianato sempre nuovo, in modo da evitare l'eccessivo accumulo di sali rameici, che porterebbero alla formazione del rame(II) tiocianato, dannoso alla qualità della stampa.

bagno di tonificazione. Il tempo, dai 30 ai 60 minuti, varia sia in base al tipo di carta utilizzato, sia al tipo di trattamento subito dalla stampa: il ferricianuro è più persistente del ferrocianuro e i cuprotipi preparati con esso richiedono tempi di lavaggio più lunghi. La presenza di residui indesiderati, anche lievi, sarà evidenziata da un ingiallimento della carta, che potrà essere facilmente rilevato osservando la stampa in controluce.

La densità dell'immagine diminuirà quasi impercettibilmente con il progredire del lavaggio e si verificherà un apprezzabile cambio di colore, il cui tono dipenderà dalle caratteristiche del supporto e dell'acqua di lavaggio.

Procedimento

Operazione	Modalità	Tempo (minuti)	
Lavaggio	Acqua corrente	30 - 60 min.	Tab. 7.17

Asciugatura

Trascorso un tempo adeguato di lavaggio, e dopo un'accurata ispezione che confermi l'assenza di ferricianuro (o ferrocianuro) di potassio, si può procedere con l'asciugatura della stampa. Per evitare che subisca uno stress eccessivo, la carta deve asciugarsi in posizione orizzontale: va adagiata sul ripiano di un telaio o di un'altra superficie piana ventilata.

Una buona asciugatura è un processo lento da condurre in condizioni ambientali naturali controllate; si possono accorciare i tempi ricorrendo ad un ventilatore, ma vanno evitate fonti di calore eccessive, inclusa l'esposizione diretta sotto la luce del sole.



Fig. 7.16 Ematotipo ottenuto con un bagno di tonificazione al ferricianuro ammoniacale.



Fig. 7.17 Ematotipo ottenuto con un bagno di tonificazione al ferrocianuro. Il colore bruno palesa la presenza di idrossido di ferro derivato dall'idrolisi del blu di Prussia.

Considerazioni e confronti

Non c'è dubbio sul fatto che il maggiore apporto di ferro abbia effetti positivi rilevanti sulla densità finale della stampa e, test alla mano, è evidente la differenza dei risultati prodotti dai due diversi bagni di tonificazione. Quello al ferrocianuro ammoniacale genera stampe molto dense e dal contrasto elevato, a scapito però di una gamma dinamica più ristretta. La tonificazione al ferrocianuro, con successivo bagno ossidante post-trattamento, è un processo più lento che produce immagini dalla densità leggermente maggiore, ma con una gamma dinamica più ampia, senza perdite di contrasto significative.

Densità, gamma e tonalità del colore sono ovviamente fattori influenzati anche dal tipo di carta utilizzato.



Fig. 7.18 Sopra, ematotipo con bagno di tonificazione al ferrocianuro e bagno post-trattamento ossidante. Sotto, ematotipo con bagno di tonificazione al ferrocianuro ammoniacale. Prove effettuate su carta Fabriano Rosaspina (285 g/m²)



Fig. 7.19 Come in Fig. 7.18 ma su carta Fabriano Unica (250 g/m²)

Tonalità a parte, i migliori risultati con l'ematotipo si ottengono apportando piccole correzioni *ad hoc* nel rapporto tra ferro e acido citrico, aggiustamenti calibrati sulla specifica carta utilizzata.

Conclusione

La sezione sperimentale e pratica di questo libro è stata ideata scegliendo di partire dal processo di Patterson perché è, opinione dell'autore, l'unica vera rielaborazione coerente ed efficace del processo storico di cuprotipia.

Partendo da questo procedimento si è quindi proseguito per gradi, fino ad arrivare all'analisi dell'ematotipo, una variante del processo cuprotipico emersa nel corso della sperimentazione.

All'inizio della scrittura di questo testo, infatti, erano stati elaborati solo la cuprotipia al bromuro e il Carminio; l'ematotipo è nato in corso d'opera, mettendo in relazione le qualità distintive dei processi di Patterson e Carminio con quelle del processo ferro-cuprico di Obernetter.

Durante la ricerca si sono alternate diverse ipotesi interpretative dei fenomeni caratterizzanti questo procedimento, si è creduto in esse e, in un certo qual modo, ci si è affezionato ad esse. Infine le si è messe alla prova, cercando di non cedere alla tentazione di accomodare i dati, salvo poi scoprirle, almeno in parte, errate. Ciò ha implicato una continua opera di verifica e rielaborazione.

Alcuni procedimenti potrebbero dunque apparire in contraddizione (e.g. la pulitura della proto-stampa dai sali di ferro, residui poi divenuti fondamentali e da ricercare), ma ciò si spiega semplicemente con il processo progressivo di sperimentazione.

L'ematotipo è perciò solo un punto provvisorio di arrivo, intorno ad esso c'è ancora molto lavoro da fare: innanzitutto verificarne la durata nel tempo e, nello specifico, se la fase ossidativa dei pigmenti coinvolti continui a progredire, un evento questo che porterebbe ad un cambiamento nei valori della gamma dinamica e in quelli di tono e colore.

La sperimentazione sul soggetto "cuprotipia" non si conclude dunque con l'ematotipo; alcuni test, orientati in direzione alternativa, sembrano produrre risultati promettenti, dei quali non si possono ancora delineare i possibili sviluppi (se ve ne saranno). Allo stato attuale non è semplice dire quali siano i risultati ai quali si può ragionevolmente aspirare, rimangono tuttavia alcuni sentieri che vale la pena esplorare.

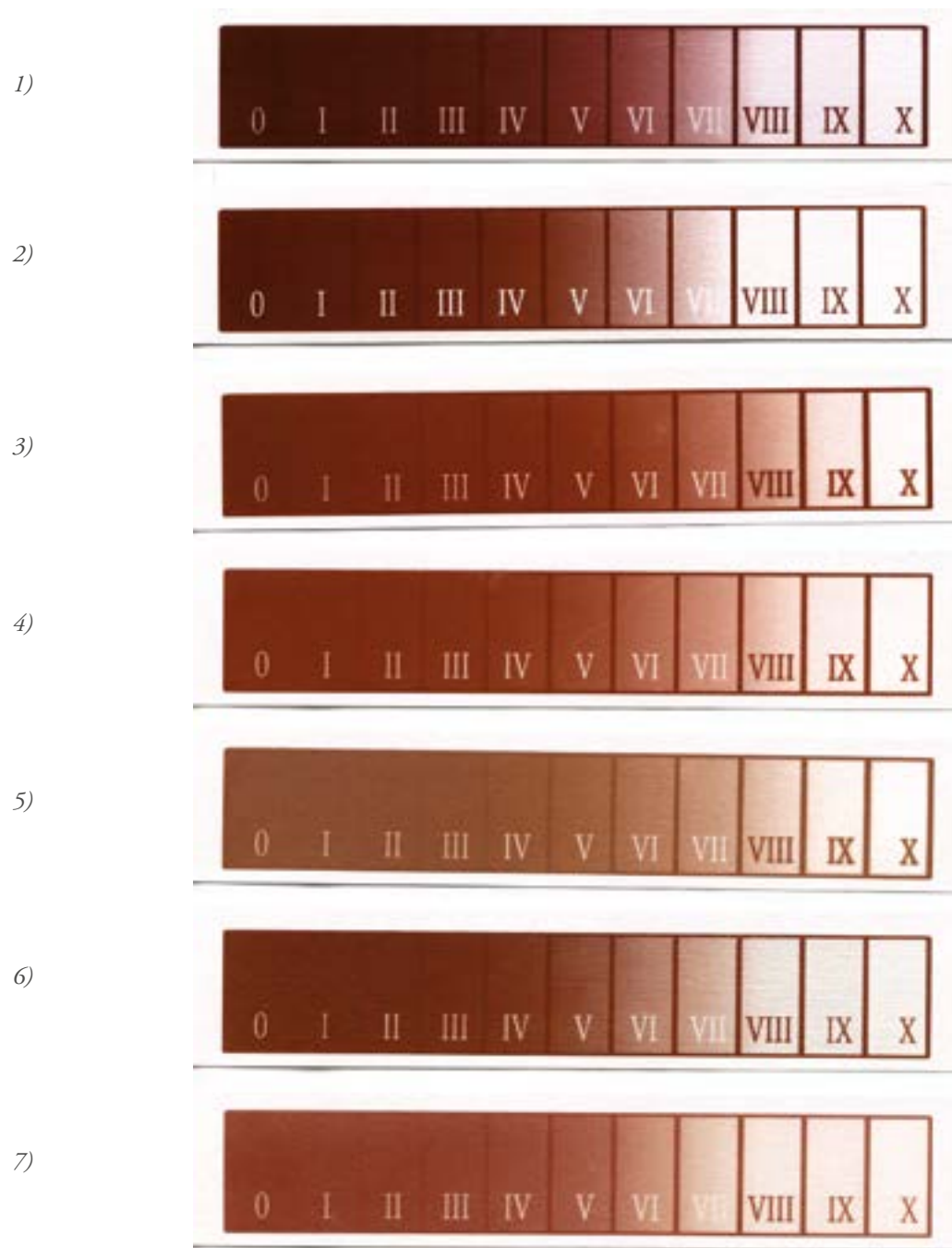


Fig. 7.20 Scansione provini a colori: 1) ematotipo II, 2) ematotipo I, 3) Carminio, 4) processo di Patterson con trattamento Carminio, 5) processo di Patterson, 6) processo al bromuro sviluppato con sale di Mohr, soluzione allo 0,4%, 7) processo al bromuro sviluppato con acqua.

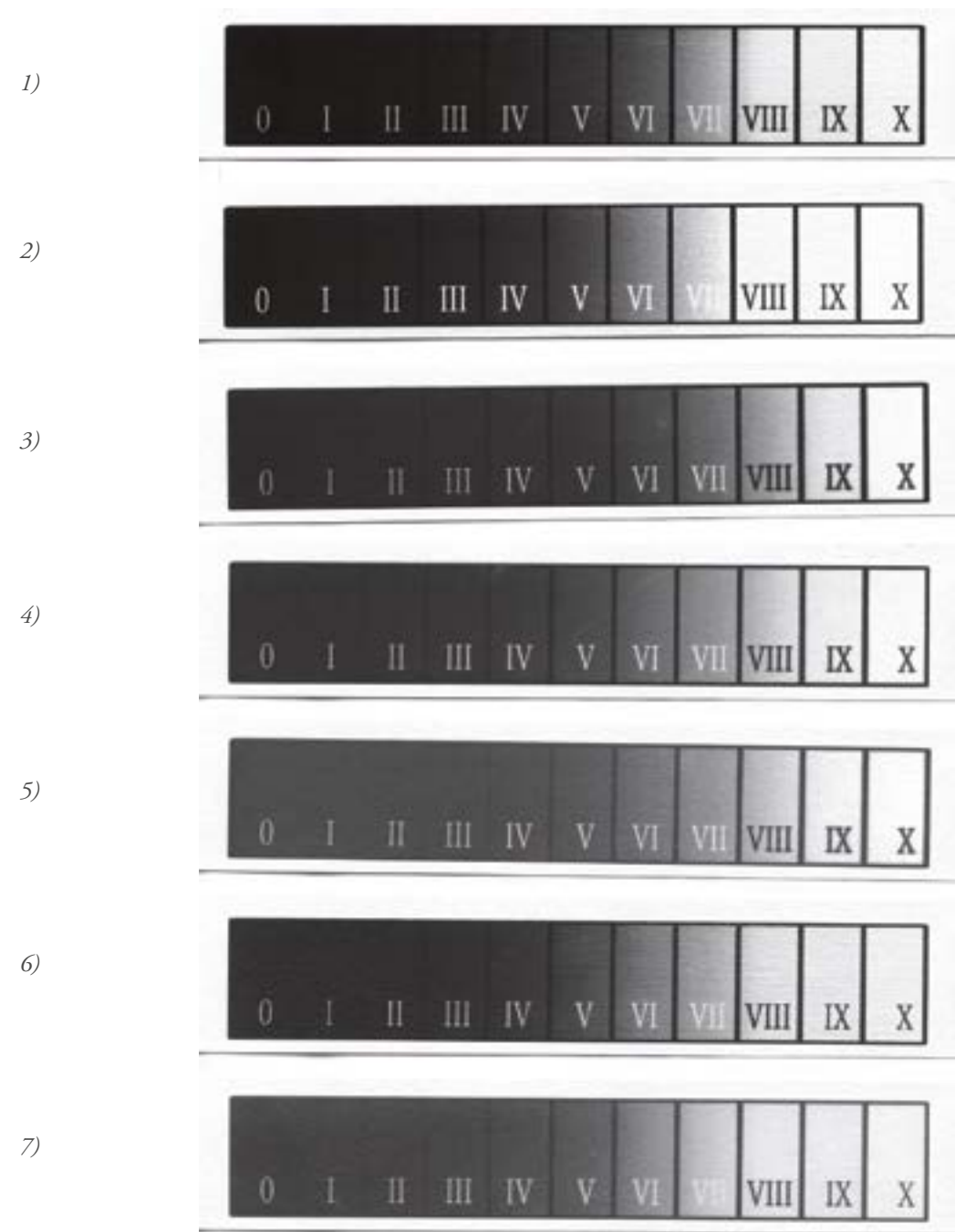


Fig. 7.21 Scansione provini in scala di grigio: 1) ematotipo II, 2) ematotipo I, 3) Carminio, 4) processo di Patterson con trattamento Carminio, 5) processo di Patterson, 6) processo al bromuro sviluppato con sale di Mohr, soluzione allo 0,4%, 7) processo al bromuro sviluppato con acqua.



Appendice

I

Cuprotipia:
cronologia e procedimenti

Cronologia dei processi fotografici ai sali di rame

Se si vuole proporre una cronologia riassuntiva dei processi di stampa fotografica ai sali di rame, non si può non partire da Burnett: sua è l'invenzione del termine **cuprotipo**, e suo è lo sviluppo del primo metodo di stampa basato sulla chimica di questo metallo.¹ Ciò detto, è necessario ricordare che Burnett non ha mai sintetizzato il suo processo originale al cromato di rame in una formula definita,² o, quanto meno, non se ne è trovata traccia in alcun documento.

La ricetta che verrà riportata è dunque una ricostruzione parziale estrapolata dalle fonti disponibili.

Anche se non si tratta propriamente di un processo *cuprogenico*, per ragioni storico-filologiche si partirà però dalla ricetta del **cromatipo** di Robert Hunt, che è il vero nucleo da cui ha preso origine la cuprotipia.

Per quanto riguarda la formula della **cupro-uranotipia**³ descritta nel libro di Duchochois, attribuita a C.J. Burnett e della quale non sono chiare cronologia e fonti, a causa della particolarità dei materiali coinvolti (nitrato di uranile), si preferisce rimandare al testo originale:

P.C. Duchochois (1891)

Photographic Reproduction Processes : A Practical Treatise of the Photo-Impressions Without Silver Salts

New York, The Scovill & Adams Company, 423 Broome Street.

La versione eBook del libro originale può essere scaricata gratuitamente sul sito della biblioteca virtuale del *Project Gutenberg*:

<<https://www.gutenberg.org/ebooks/24016>>

Il cromatipo,⁴ Robert Hunt (1843)

Sensibilizzante
(miscelazione 1+1)

**Rame(II) solfato
pentaidrato
12,5 g**

**Acqua
depurata/distillata
100 ml**

**Potassio bicromato
11,5 g**

**Acqua
depurata/distillata
100 ml**

Sviluppo
1-2 minuti

**Argento nitrato
8 g**

**Acqua demineralizzata/distillata
100ml**

Fissaggio
60 minuti

**Acqua demineralizzata/distillata
(con ricambio frequente)**

Cuprotipia, processo di Burnett (1857)

Sensibilizzante
(miscelazione 1+1)

**Rame(II) solfato
pentaidrato
10,5 g**

**Acqua
depurata/distillata
100 ml**

**Potassio bicromato
12 g**

**Acqua
depurata/distillata
100 ml**

Sviluppo/fissaggio
15-30 minuti



**Acido citrico
0,5 g/L**

Acqua ordinaria (con ricambio frequente)

Tonificazione
20-60 minuti

**Potassio esacianoferrato(II)
(Ferrocianuro di potassio)
50 -100 g**

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Lavaggio
30 -60 minuti

Acqua corrente

= opzionale

Cuprotipia, processo di Obernetter (1863-64)

Sensibilizzante

Ferro(III) cloruro anidro 10-11 g	Acido Cloridrico concentrato 12 g	Rame(II) Cloruro diidrato 100 g
---------------------------------------------	---------------------------------------------	-------------------------------------------

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Sviluppo e fissaggio
3-5 minuti

Potassio Tiocianato 8-12 g	Acido Solforico 1 ml	Sensibilizzante 10-20 ml
--------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Pulizia
20-60 minuti

Acqua ordinaria

Tonificazione
20-60 minuti

Potassio esacianoferrato(II)
(Ferrocianuro di potassio)
100-120 g

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Lavaggio
30-60 minuti

Acqua corrente

Cuprotipia, processo di Patterson (2007)

Sensibilizzante

Rame(II) solfato pentaidrato 12 g	Ferro(III) ammonio citrato verde 12 g
---------------------------------------------	-------------------------------------------------

Acqua depurata/distillata: 100 ml

Sviluppo e fissaggio
3-5 minuti

Ammonio Tiocianato 10 g	Acido citrico 5 g
-----------------------------------	-----------------------------

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Pulizia
1-2 minuti

Acido citrico monoidrato
1 g

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Tonificazione
5-15 minuti

Potassio esacianoferrato(III)
(Ferricianuro di potassio)
20 g

Acqua depurata/distillata: 1000 ml

Lavaggio
30-60 minuti

Acqua corrente

La fotochimica del composto coordinato ferro-citrato non è ancora ben compresa, l'esame approfondito di questo argomento, ancora così incerto per la scienza stessa, esula dalla portata del presente testo. In questa sede conviene dunque attenersi strettamente ai fatti comunemente accettati.

L'obiettivo di questa breve appendice è quello di fornire informazioni essenziali a descrivere, a grandi linee, i principi su cui si basa la fotochimica del ferro e dei composti organici ad esso coordinati.¹

Luce e fotochimica

La luce è energia radiante costituita da onde elettromagnetiche, che può essere emessa o assorbita in pacchetti discreti indivisibili di energia: i fotoni o quanti di luce.

La fotochimica studia e descrive il comportamento chimico di molecole, i cui sistemi elettronici sono eccitati² in seguito all'assorbimento di radiazioni, e poggia sul fatto che una molecola in tale stato costituisce una specie chimica diversa da quella che corrisponde allo stato fondamentale, ovvero non eccitato.

Se la permanenza dello stato eccitato è sufficientemente lunga, la distribuzione degli elettroni e la geometria delle molecole differiscono da quelle dello stato fondamentale, così che è possibile trovare una netta differenza di proprietà chimiche.³

Le leggi fondamentali

La teoria fotochimica vede il suo inizio con la legge formulata da **Grotthuss** (1817) e da **Draper** (1843): essa precisa che sono attive dal punto di vista fotochimico solo le radiazioni che vengono assorbite da una sostanza.

Quando una molecola assorbe un fotone la sua energia intrinseca aumenta e si dice che ha assunto uno **stato eccitato**. Questa è una condizione provvisoria, prima o poi questa energia in eccesso si trasformerà e verrà dissipata, la molecola tornerà al suo stato energetico fondamentale.

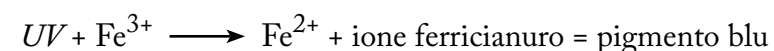
Secondo la legge di **Stark** (1908-1912), **Einstein** (1912-13) e **Bodenstein** (1913), l'assorbimento di luce da parte di una molecola, che costituisce il cosiddetto processo fotochimico primario, è un processo ad *un quanto*.⁴

La fotochimica del ferro

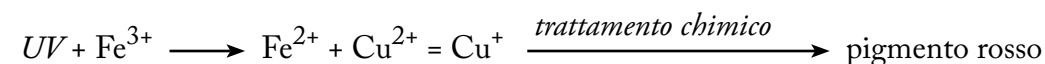
Nello specifico il meccanismo, che porta alla riduzione chimica del rame durante l'esposizione di un sensibilizzante per cuprotipia, non è mai stato davvero indagato, ma lo è stato quello della cianotipia, con la quale condivide gli stessi principi fondamentali, che sono basati sulle caratteristiche fotochimiche dei composti del ferro. È dunque un buon punto di partenza fare riferimento a ciò che accade nella cianotipia, una tecnica maggiormente conosciuta e più profondamente esplorata, nonostante i suoi meccanismi non siano stati completamente chiariti.

E' generalmente accettato che la reazione indotta dalla luce, la quale porta alla riduzione del ferro(III) a ferro(II), costituisce la reazione fotochimica primaria: il ferro(II) reagisce quindi con l'esacianoferrato(III) per dare il noto blu di Prussia/Turnbull. Nella cuprotipia il ferro(II) reagisce invece con il rame(II), riducendolo.

Cianotipia :



Cuprotipia :



Perché possa essere incorporato nel reticolo dei pigmenti,⁵ il ferro(II) prodotto fotochimicamente deve prima interrompere il suo legame di coordinazione con gli ioni citrato. I complessi ferro(III)-citrato si fotolizzano, per irraggiamento con le lunghezze d'onda comprese fra 254 e 450 nanometri⁶ (ultravioletto e blu), a composti di ferro(II) e anidride carbonica.

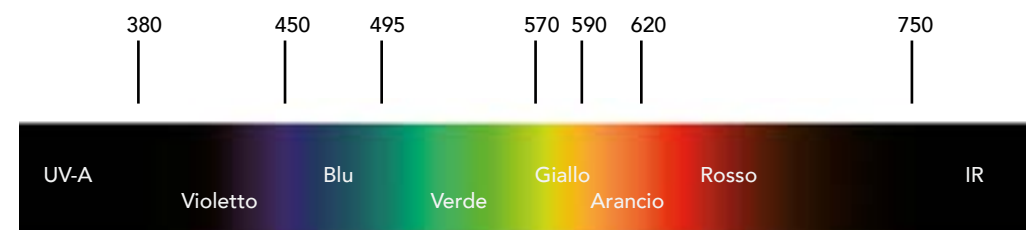


Fig. A2.1 Spettro elettromagnetico compreso tra il vicino ultravioletto (UV-A) e il vicino infrarosso (IR)

L'energia della radiazione permette il trasferimento degli elettroni dal citrato al metallo: il ferro(III) viene ridotto a ferro(II) e il citrato successivamente si ossida, decarbossilandosi termicamente.⁷

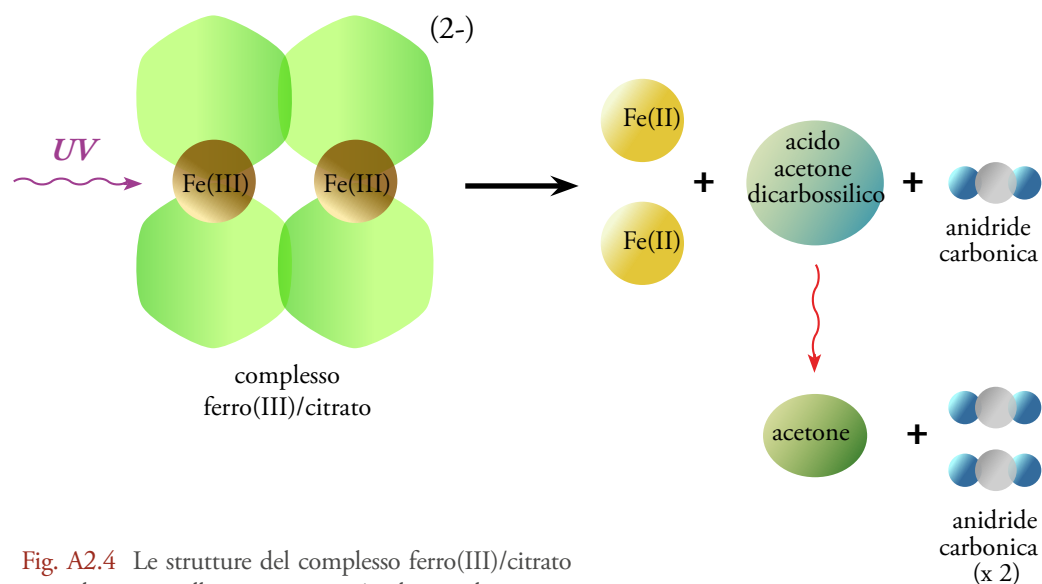


Fig. A2.4 Le strutture del complesso ferro(III)/citrato sono diverse, quella rappresentata è solo una di esse.

Il radicale cloruro

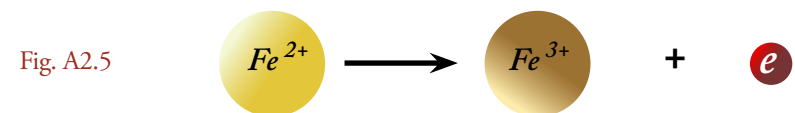
È stata osservata una migliore efficienza fotochimica nei sensibilizzanti per cuprotipia contenenti lo ione cloruro (principalmente nei processi Carminio ed ematotipo), ciò può essere spiegato assumendo che nel processo fotochimico primario tale ione vada a integrare il contenuto delle specie radicaliche (A^{\cdot} nella Fig. A2.3).

Infatti, come si è già visto, lo ione Fe^{3+} e i suoi composti labili con gli ioni cloruro subiscono, per irraggiamento ultravioletto, una fotoriduzione che porta allo ione Fe^{2+} e a un radicale cloruro (Cl^{\cdot}),¹⁶ il quale può ridurre un complesso non eccitato, portando alla formazione dei prodotti finali (Fe^{2+}) con una resa quantica superiore a quella del solo ferro(III) ammonio citrato.

L'ossido-riduzione del rame

Il ferro bivalente, $Fe(II)$, ottenuto come prodotto iniziale della fotoriduzione dello strato sensibilizzato, è cruciale per dare avvio alle reazioni **redox**¹⁷ che portano alla riduzione chimica del rame.

In questo stato di ossidazione il ferro è instabile, soprattutto se si trova in un ambiente acido (come quello vigente nello strato sensibilizzato), e tende a cedere un elettrone ed ossidarsi nella sua forma più stabile, quella trivalente $Fe(III)$:



l'elettrone ceduto dal ferro viene acquisito dal rame, il quale si riduce:



Dopo avere innescato, durante la fase di esposizione, una serie di reazioni che hanno portato alla riduzione del rame, la luce ha esaurito il suo compito. Saranno i trattamenti chimici successivi a trasformare lo strato di rame ridotto in un cuprotipo.

Note

1. I composti di coordinazione, detti anche complessi, sono sostanze chimiche in cui un atomo o ione metallico "coordina", cioè lega direttamente a sé, un certo numero di molecole neutre o ioni negativi, detti leganti (o legandi). Nel caso del ferro(III) ammonio citrato, il ferro lega a sé l'acido citrico (l'ammoniaca non è legata direttamente ad esso). (N.d.A.)
2. Lo stato eccitato è la condizione di un atomo quando uno dei suoi elettroni si trova ad un livello energetico superiore rispetto a quello che occupa al suo stato normale "fondamentale".(N.d.A.)
3. *Enciclopedia internazionale di chimica. [5: Fos-In] (1972), Roma, Novara, Pem, p.103*
4. *Enciclopedia internazionale di chimica. [5: Fos-In] (1972), Roma, Novara, Pem, p.104*

Premessa

Prima di affrontare l'argomento del rischio chimico è doveroso segnalare che nel caso specifico della cuprotipia non c'è nessuna sostanza che possa essere definita come intrinsecamente pericolosa. Le precauzioni da adottare sono le stesse che vanno osservate nei confronti delle altre sostanze chimiche che si incontrano nella vita di tutti i giorni. Oltre a questo, si ripete che:

- Le quantità di reagenti richieste dalle pratiche descritte in questo testo sono piuttosto piccole.
- I pittogrammi sopra le etichette dei reagenti evidenziano i pericoli associati al prodotto puro concentrato.
- Le pratiche descritte nel testo prevedono l'utilizzo di soluzioni molto diluite dei reagenti menzionati, questo si traduce in un rischio notevolmente inferiore sia per il praticante sia per l'ambiente.
- Il punto di partenza fondamentale è essere consapevoli delle proprie azioni e sapere che si stanno maneggiando sostanze potenzialmente pericolose: la stessa cosa vale sia nei confronti dei materiali d'artista, che per i detersivi domestici.
- Adottando metodi di lavoro puliti e razionali, uniti all'utilizzo di dispositivi di protezione individuale minimi, il rischio si abbatta ulteriormente.¹

I rischi relativi all'utilizzo delle sostanze chimiche

L'utilizzo di qualsiasi sostanza chimica, naturale o prodotta industrialmente, comporta sempre l'assunzione di un rischio generico da parte di chi la usa.

Anche un'operazione apparentemente innocua come la spremitura di un limone è accompagnata da un rischio generico.

La manipolazione di un reagente chimico non comporta, di per sé, necessariamente un rischio effettivo per la salute, in quanto esso dipende e deriva solo dalle caratteristiche tossicologiche della sostanza e, in funzione di questa, dalle modalità del contatto che si potrebbe realizzare nel corso dell'attività pratica.

Per questo motivo il rischio chimico è legato al tipo di sostanza, alla sua quantità ed al relativo tempo di esposizione, tenendo conto delle possibili vie di penetrazione nell'organismo.²

Gli agenti chimici possono penetrare nell'organismo e possono provocare danni anatomici o funzionali, generalizzati o localizzati, temporanei o permanenti, immediati o ritardati nel tempo. Anche un'azione diretta sulla barriera cutanea o sulle mucose può essere considerata come penetrazione all'interno del corpo, in quanto un'eventuale azione lesiva si manifesta nelle cellule costituenti le suddette barriere. L'azione lesiva di una sostanza dipende non solo dalle sue caratteristiche chimico-fisiche, ma anche dal modo di penetrazione nell'organismo, dalla sua capacità di diffusione e di localizzazione nei vari organi, da eventuali meccanismi di inattivazione e dalle vie di eliminazione.

Le vie di penetrazione nell'organismo sono:

1. via inalatoria
2. via cutanea
3. via digerente

1. Assorbimento per inalazione

È la via più frequente di assorbimento e si manifesta quando la sostanza chimica è presente sotto forma di gas, fumi, vapori o aerosol.

L'effetto può limitarsi alle vie respiratorie superiori (fenomeni irritativi) oppure danneggiare i polmoni.

Si possono verificare effetti di tipo irritativo, acuto o cronico, caratterizzati da infiammazione, congestione, edema.

In conseguenza di ripetuti episodi infiammatori acuti, si possono sviluppare affezioni broncopolmonari croniche quali bronchiti e bronchioliti, fibrosi peribronchiali e perivasali, fibrosi polmonare ed enfisema.

2. Assorbimento per via cutanea

La cute, normalmente, costituisce una barriera tra l'organismo e l'ambiente esterno; tuttavia sono sempre di più le sostanze per le quali è stato riscontrato un notevole rischio di assorbimento cutaneo, non solo per contatto diretto, ma anche per esposizione della cute ai vapori della sostanza stessa.

La penetrazione avviene più facilmente in tutte quelle condizioni in cui è compromessa l'integrità della pelle.

Il contatto diretto o l'esposizione della cute a vapori di agenti chimici irritanti può provocare fenomeni infiammatori di vario grado.

Alcune sostanze presentano un'azione fotosensibilizzante, per cui la cute diventa ipersensibile ad una successiva esposizione alla luce solare.

Infine, considerato che la cute è deputata all'eliminazione di scorie, può verificarsi che delle intossicazioni interne possono determinare affezioni cutanee dovute al tentativo dell'organismo di espellere per tale via i tossici nocivi.

3. Assorbimento per ingestione

L'ingestione accidentale può verificarsi:

- mediante il pipettamento a bocca di soluzioni;
- a causa di schizzi o spruzzi in bocca in seguito ad incidenti;
- a causa del trasporto di prodotti chimici alla bocca con le mani.

La sintomatologia legata all'ingestione di sostanze chimiche può essere rappresentata da nausea, vomito, dolori addominali fino ad arrivare, nei casi più gravi, a diarrea profusa, addome acuto per perforazione ed ulcere.³

Norme elementari per l'uso e la manipolazione delle sostanze chimiche

- Consultare le schede di sicurezza per valutare le caratteristiche chimico-fisiche della sostanza e stabilire le procedure più idonee per l'utilizzo in sicurezza delle sostanze e dei preparati presenti in laboratorio.
- Verificare quali siano le potenziali vie di penetrazione nell'organismo delle sostanze utilizzate, individuare i corretti dispositivi di protezione individuale (DPI) da utilizzare per prevenire eventuali problemi alla salute del praticante esposto.
- Non aspirare mai liquidi con la bocca, usare pipette a stantuffo, dosatori, ecc.
- Evitare il contatto di qualunque sostanza chimica con la pelle: in caso di contatto accidentale, lavare subito con abbondante acqua.
- Usare sempre le sostanze pericolose*, se possibile, sotto cappa aspirante o in ambiente ben areato ed utilizzando i corretti DPI.

* L'unica sostanza chimica, nominata in questo testo, riconosciuta come acutamente tossica è il dicromato di potassio (e quello di ammonio), che è catalogato come cancerogeno per l'essere umano; tuttavia il suo utilizzo nella cuprotipia è solo opzionale. L'eventuale uso è comunque previsto in forma di soluzione acquosa ed in quantità piccolissime.

Elenco di sostanze chimiche e relativi pericoli⁴

Quando si maneggia una sostanza chimica dovrebbe essere normale prassi indossare sempre l'equipaggiamento protettivo minimo da laboratorio, ovvero occhiali di sicurezza, camice o grembiule da laboratorio e guanti in lattice, oltre ad ulteriori precauzioni ove necessario.

Durante l'utilizzo di qualsiasi sostanza chimica si deve operare in totale sicurezza, al fine di evitare che essa entri in contatto con occhi, pelle e indumenti.

Dopo la manipolazione si devono lavare accuratamente le mani.

Quando una sostanza chimica non è in uso, conservarla in un contenitore ben chiuso e correttamente etichettato, in un luogo adeguato ed inaccessibile ai bambini.

Le informazioni che seguono sono state condensate dalle schede di sicurezza delle sostanze coinvolte nella produzione delle soluzioni chimiche necessarie alla cuprotipia.

Le classificazioni di pericolo sono sintetizzate secondo il regolamento (CE) con pittogrammi CLP e sigle che descrivono la tipologia di rischio.

Pericoli di tipo fisico-chimico



Pericoli per la salute

Pericoli per l'ambiente



Acido citrico (monoidrato)

#CAS 5949-29-1

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Attenzione

Indicazioni di pericolo

H319 Provoca grave irritazione oculare

H335 Può irritare le vie respiratorie

Consigli di prudenza

P261 Evitare di respirare la nebbia/i vapori/gli aerosol

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Acido cloridrico 37 %

#CAS 7647-01-0

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H290 Può essere corrosivo per i metalli

H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari

H335 Può irritare le vie respiratorie

Consigli di prudenza

P261 Evitare di respirare la nebbia/i vapori/gli aerosol

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Acido solforico 96 %

#CAS 7664-93-9

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H290 Può essere corrosivo per i metalli

H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari

Consigli di prudenza

P234 Conservare soltanto nell'imballaggio originale

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Ammonio bromuro

#CAS 12124-97-9

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H319 Provoca grave irritazione oculare

H336 Può provocare sonnolenza o vertigini

H360FD Può nuocere alla fertilità. Può nuocere al feto

H362 Può essere nocivo per i lattanti allattati al seno

H372 Provoca danni agli organi (sistema nervoso) in caso di esposizione prolungata o ripetuta

Consigli di prudenza

P260 Non respirare la polvere

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Ammonio dicromato

#CAS 7789-09-5

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP :



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

- H272 Può aggravare un incendio; comburente
- H301 Tossico se ingerito
- H312 Nocivo per contatto con la pelle
- H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
- H317 Può provocare una reazione allergica cutanea
- H330 Letale se inalato
- H334 Può provocare sintomi allergici o asmatici o difficoltà respiratorie se inalato
- H340 Può provocare alterazioni genetiche
- H350 Può provocare il cancro
- H360FD Può nuocere alla fertilità. Sospettato di nuocere al feto
- H372 Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
- H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

- P201 Procurarsi istruzioni specifiche prima dell'uso
- P220 Tenere/conservare lontano da indumenti/materiali combustibili
- P260 Non respirare la polvere/ i fumi/ i gas/ la nebbia/ i vapori/ gli aerosol
- P273 Non disperdere nell'ambiente
- P280 Indossare guanti/ indumenti protettivi/ Proteggere gli occhi/ il viso
- P284 Utilizzare un apparecchio respiratorio

Ammonio idrossido; ammoniaca (soluzione al 10%)

#CAS 1336-21-6

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP :



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

- H290 Può essere corrosivo per i metalli
- H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
- H335 Può irritare le vie respiratorie
- H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

- P273 Non disperdere nell'ambiente
- P280 Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/il viso

Ammonio tiocianato

#CAS 1762-95-4

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Attenzione

Indicazioni di pericolo

- H302 Nocivo se ingerito
- H312 Nocivo a contatto con la pelle
- H332 Nocivo se inalato
- H412 Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

- P261 Evitare di respirare la polvere
- P273 Non disperdere nell'ambiente
- P280 Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/il viso

Argento nitrato
#CAS 7761-88-8

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP :



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

- H272 Può aggravare un incendio; comburente
- H290 Può essere corrosivo per i metalli
- H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
- H360D Può nuocere al feto
- H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

- P220 Tenere lontano da indumenti e altri materiali combustibili
- P273 Non disperdere nell'ambiente
- P280 Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/il viso

EDTA; sale disodico diidrato (acido etilendiamminotetracetico diidrato)
#CAS 6381-92-6

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Attenzione

Indicazioni di pericolo

- H332 Nocivo se inalato
- H373 Può provocare danni agli organi (vie respiratorie) in caso di esposizione prolungata o ripetuta se inalato

Consigli di prudenza

- P260 - Non respirare la polvere / i fumi / i gas / la nebbia / i vapori / gli aerosol
- P264 - Lavare accuratamente le mani dopo l'uso
- P270 - Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso
- P280 - Indossare guanti / indumenti protettivi / Proteggere gli occhi / il viso

Ferro(II) ammonio solfato (esaidrato)
#CAS 7783-85-9

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Non richiesto

Avvertenza:

Sostanza o miscela non pericolosa
secondo la regolamentazione

Indicazioni di pericolo

Nessuna indicazione/i di pericolo

Consigli di prudenza

Nessun consiglio/i di prudenza richiesta

Ferro(II) solfato (eptaidrato)

#CAS 7782-63-0

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H302: Nocivo se ingerito

H315: Provoca irritazione cutanea

H319: Provoca grave irritazione oculare

Consigli di prudenza

P280: Indossare guanti/ proteggere gli occhi/ il viso

Ferro(III) ammonio citrato (tipologia verde: Fe 12,5-14%)

Contenuto di Fe: 12,5-18%

#CAS 1185-57-5

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Non richiesto

Avvertenza:

Sostanza o miscela non pericolosa
secondo la regolamentazione

Indicazioni di pericolo

Nessuna indicazione/i di pericolo

Consigli di prudenza

Nessun consiglio/i di prudenza richiesta

Ferro(III) cloruro (anidro)

#CAS 7705-08-0

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H290 Può essere corrosivo per i metalli

H302 Nocivo se ingerito

H315 Provoca irritazione cutanea

H317 Può provocare una reazione allergica cutanea

H318 Provoca gravi lesioni oculari

Consigli di prudenza

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Perossido di idrogeno (acqua ossigenata, soluzione al 3%)

#CAS 7722-84-1

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Attenzione

Indicazioni di pericolo

H319 Provoca grave irritazione oculare

Consigli di prudenza

P280 - Indossare guanti / indumenti protettivi / Proteggere gli occhi / il viso

Potassio dicromato

#CAS 7778-50-9

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP :



Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H272 Può aggravare un incendio; comburente
H301 Tossico se ingerito
H312 Nocivo per contatto con la pelle
H314 Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari
H317 Può provocare una reazione allergica cutanea
H330 Letale se inalato
H334 Può provocare sintomi allergici o asmatici o difficoltà respiratorie se inalato
H340 Può provocare alterazioni genetiche
H350 Può provocare il cancro
H360FD Può nuocere alla fertilità. Sospettato di nuocere al feto
H372 Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta
H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

P201 Procurarsi istruzioni specifiche prima dell'uso
P220 Tenere/conservare lontano da indumenti/materiali combustibili
P260 Non respirare la polvere/ i fumi/ i gas/ la nebbia/ i vapori/ gli aerosol
P273 Non disperdere nell'ambiente
P280 Indossare guanti/ indumenti protettivi/ Proteggere gli occhi/ il viso
P284 Utilizzare un apparecchio respiratorio

Potassio esacianoferrato(II) idrato; ferrocianuro di potassio (triidrato)

#CAS 14459-95-1

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Non richiesto

Avvertenza:

Sostanza o miscela non pericolosa
secondo la regolamentazione

Indicazioni di pericolo

Nessuna indicazione/i di pericolo

Consigli di prudenza

Nessun consiglio/i di prudenza richiesta

Potassio esacianoferrato(III); ferricianuro di potassio

#CAS 13746-66-2

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:



Avvertenza:

Attenzione

Indicazioni di pericolo

H319 Provoca grave irritazione oculare
H411 Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata
EUH032 A contatto con acidi concentrati libera gas molto tossici

Consigli di prudenza

P264 Lavare accuratamente la pelle dopo l'uso
P273 Non disperdere nell'ambiente
P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Potassio tiocianato

#CAS 333-20-0

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H302 Nocivo se ingerito

H312+ H332 Nocivo a contatto con la pelle o se inalato

H318 Provoca gravi lesioni oculari

H412 Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

P273 Non disperdere nell'ambiente

P280 Indossare guanti/indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/il viso

Rame(II) solfato (pentaidrato)

#CAS 7758-99-8

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP:

Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H302 Nocivo se ingerito

H318 Provoca gravi lesioni oculari

H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

P273 Non disperdere nell'ambiente

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Rame(II) cloruro (diidrato)

#CAS 10125-13-0

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogrammi CLP:

Avvertenza:

Pericolo

Indicazioni di pericolo

H290 Può essere corrosivo per i metalli

H302+H312 Nocivo se ingerito o a contatto con la pelle

H315 Provoca irritazione cutanea

H318 Provoca gravi lesioni oculari

H410 Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata

Consigli di prudenza

P273 Non disperdere nell'ambiente

P280 Indossare guanti/proteggere gli occhi

Sodio citrato tribasico (diidrato)

#CAS 6132-04-3

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Non richiesto

Avvertenza:

Sostanza o miscela non pericolosa
secondo la regolamentazione**Indicazioni di pericolo**

Nessuna indicazione/i di pericolo

Consigli di prudenza

Nessun consiglio/i di prudenza richiesta

Tween 20® (Polisorbato 20)
#CAS 1336-21-6

Regolamento (CE) n. 1272/2008
Pittogramma CLP:

Non richiesto

Avvertenza:

Sostanza o miscela non pericolosa
secondo la regolamentazione

Indicazioni di pericolo

Nessuna indicazione/i di pericolo

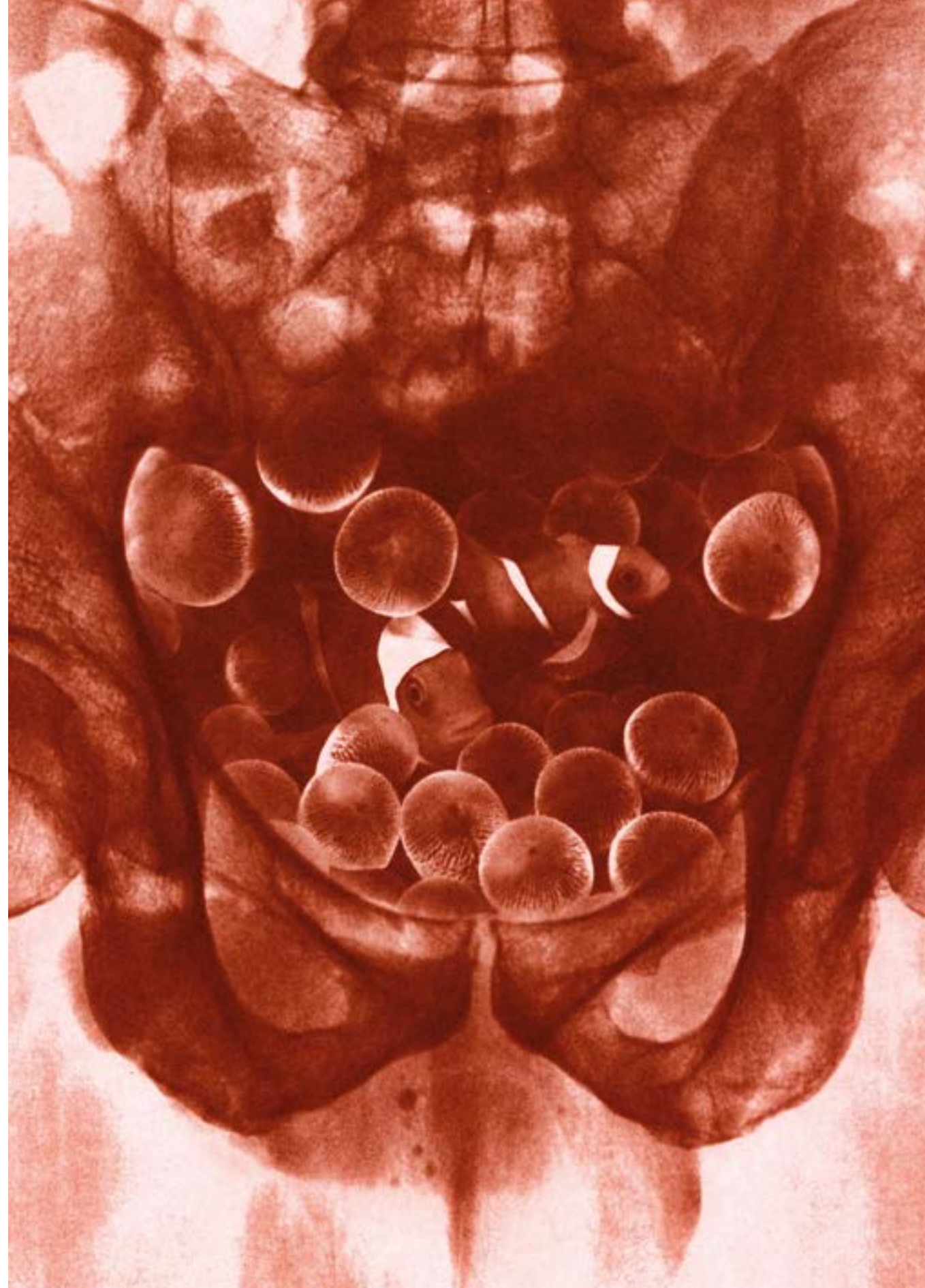
Consigli di prudenza

Nessun consiglio/i di prudenza richiesta

Note

1. Ware Mike (2016), *Cyanomicon (II). History, Science and Art of Cyanotype: photographic printing in Prussian blue*, p. 174
2. Università degli studi di Palermo, *Il rischio chimico*, p. 147
<https://www.unipa.it/dipartimenti/difc/.content/documenti/Sicurezza_files/rischio_chimico.pdf>
3. Università degli studi di Palermo, *Il rischio chimico*, pp. 152,153
<https://www.unipa.it/dipartimenti/difc/.content/documenti/Sicurezza_files/rischio_chimico.pdf>
4. Nell'elenco non sono presenti tutte le sostanze chimiche nominate nel libro, ma solo quelle di cui se ne prevede l'utilizzo, incluse quelle opzionali. (N.d.A.)

Pagina 233: Condizioni interiori (Motherhood)
Stampa in cuprotipia, processo Carminio, su carta Fabriano Unica (250 g/m²).



Ringraziamenti

Fortunatamente, anche dopo centosettanta anni dall'invenzione del primo processo di stampa fotografica ai sali di rame, nei documenti si sono conservate le tracce lasciate dai pionieri della fotografia.

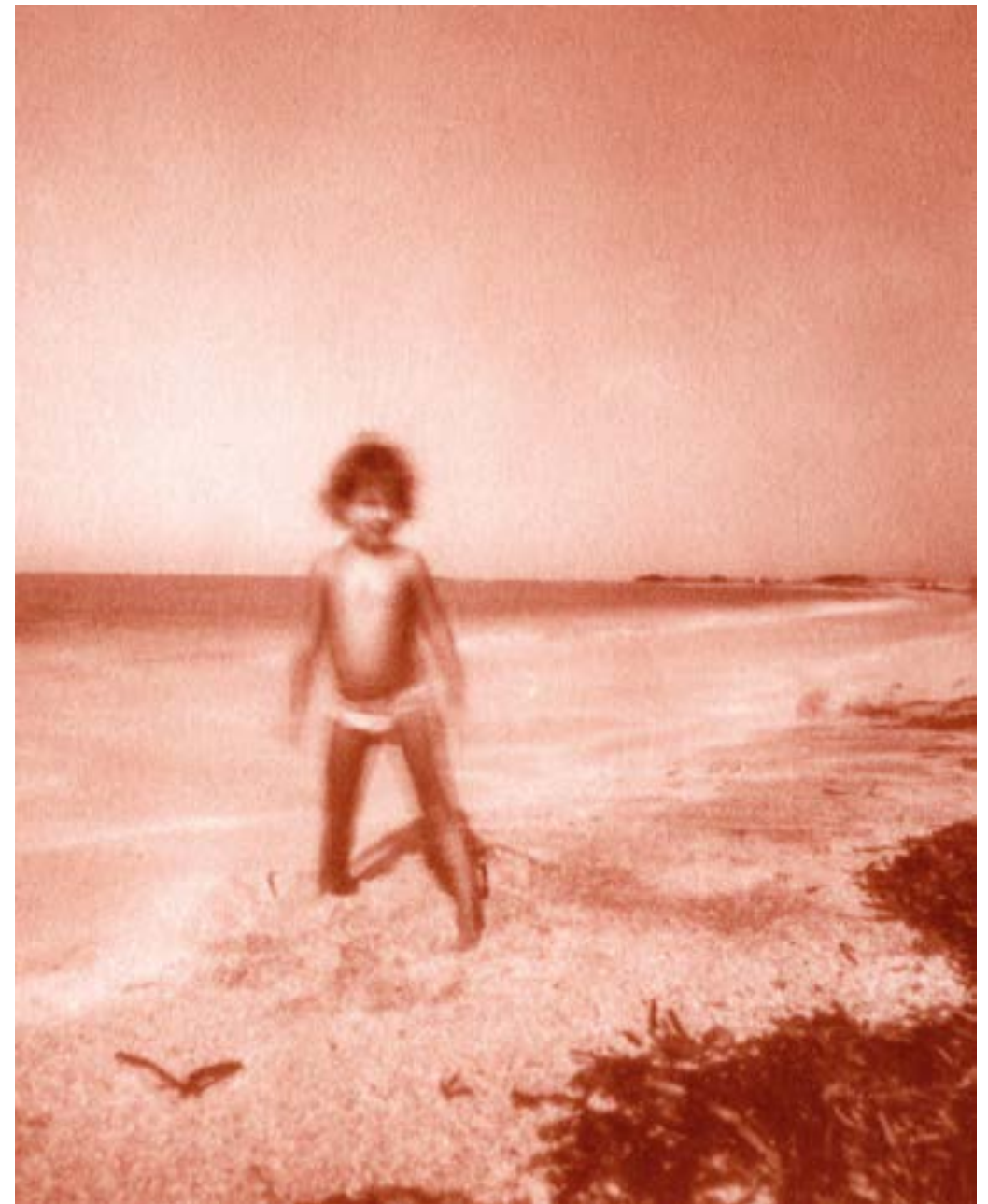
L'invenzione, lo sviluppo e la modernizzazione della cuprotipia sono il frutto degli sforzi di un ristretto numero di innovativi sperimentatori; è superfluo scrivere, ma sarei negligente se non lo facessi, che per poter realizzare questo libro ho contratto un debito nei loro confronti. Voglio quindi iniziare questo giro di ringraziamenti esprimendo la mia ammirazione nei confronti dei lavori di C.J. Burnett, J.B. Obernetter, Jim Patterson e Mike Ware, dai quali ho preso numerosi spunti di riflessione teorica e sperimentale, in alcuni casi determinanti.

C'è un gruppo di persone a cui va il mio ringraziamento per l'aiuto ed il tempo che mi hanno dedicato, al fine di rendere possibile la realizzazione di questo libro. Alla professoressa Grazia Tagliente, docente di Tecniche dell'Incisione presso l'Accademia di Belle Arti di Bari, devo il primo ringraziamento. L'avermi invitato a tenere i laboratori di cuprotipia in Accademia mi ha fornito la motivazione che ha dato l'avvio alla scrittura di questo testo; inoltre, per avere gentilmente accettato di includere un suo scritto come prefazione. Ringrazio anche, per esteso, tutti gli studenti che hanno partecipato ai corsi: ci siamo divertiti.

Non posso dimenticare di ringraziare Michele Bortolini, amico che proprio in Puglia ho conosciuto decenni fa: mi ha prestato la sua competenza e ha letto, verificato e consigliato.

Un ringraziamento speciale va a due donne, le stesse che mi stanno accanto ogni giorno e verso le quali sento un debito maggiore: questo libro non sarebbe forse mai stato scritto senza l'amore ed il supporto di Elena ed Emma. Per aver ascoltato e letto, con qualcosa che assomigliava quasi ad interesse, interminabili descrizioni sulla differenza tra ferrocianuri e ferricianuri e teorie sull'influenza del pH nella creazione dei pigmenti. Entrambe meritano un ringraziamento aggiuntivo: Elena per aver letto, controllato, smussato gli spigoli e limato le sbavature e le imperfezioni di ogni pagina del libro mentre veniva prodotta; Emma per l'abilità dimostrata nello scovare errori di battitura e per le sue comprovate doti motivazionali.

Ad ultimo, ma non per minore importanza, con riconoscenza voglio ringraziare i miei suoceri Anna e Giovanni, per avermi generosamente dato rifugio (loro sanno).



Emma
(Fotografia stenopeica)
Stampa in cuprotipia, processo Carminio, su carta Hahnemühle platinum rag (300 g/m²).

