



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE E TECNOLOGIE
Dipartimento di Chimica

Determinazione del Cu in pigmenti

I. Rossetti, G. Cappelletti, C. Crippa

Introduzione

I pigmenti a base di rame sono stati utilizzati fin dall'antichità per impartire una colorazione verde o azzurra. I più comuni sono la **malachite** ed il **verderame**.

La malachite è costituita da un **carbonato basico di Rame**, di origine solitamente minerale.

Il verderame, invece, anche noto come verdigris, verde di grecia, montpellier green, è costituito da **acetati di Rame**, variamente basici ed idrati.

Impartisce una colorazione verde non intensa, con toni azzurri, ed è utilizzato in molte tecniche, particolarmente in quelle ad olio della pittura italiana.



Scopo

Nei pigmenti è presente in genere una percentuale variabile di sostanza colorante dispersa in una matrice inerte.

Nel nostro caso sono stati preparati pigmenti con diversa intensità di azzurro, caratterizzati da una carica crescente di acetato di rame.

Lo scopo dell'esperienza è quantificare il contenuto di Cu nel pigmento mediante **titolazione iodometrica**, sfruttando il potere ossidante degli ioni Cu^{2+} nei confronti dello ione I^- (aggiunto come KI in eccesso), che verrà ossidato a I_2 .

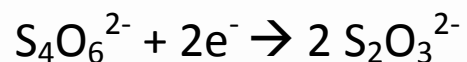
Lo I_2 formato viene poi titolato come segue.

Possibili estensioni dell'esperienza: accoppiamento di tecniche spettroscopiche (ad esempio UV-Vis) se disponibili.



Titolazioni iodometriche

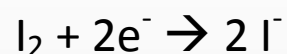
La reazione su cui si basa questo tipo di titolazione è quella che avviene tra lo iodio e il tiosolfato di sodio. Come indicatore si usa la salda d'amido.



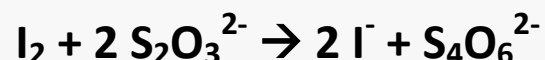
$$E^\circ = 0,08 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0,534 \text{ V}$$



$$E^\circ = 0,535 \text{ V}$$



$$\Delta G^\circ = - 87,9 \text{ kJ}$$

La titolazione viene generalmente effettuata aggiungendo alla soluzione della sostanza ossidante che si vuole determinare quantitativamente (nel nostro caso Cu^{2+}) un largo eccesso (noto solo approssimativamente) di ioduro di potassio. La sostanza ossidante si riduce, liberando una quantità equivalente di iodio e quest'ultimo viene a sua volta titolato con il tiosolfato.



Titolazioni iodometriche

meq tiosolfato = meq iodio = meq ossidante (Cu^{2+}) da titolare

La **salda d'amido** impartisce un colore blu-violaceo ad una soluzione contenente tracce di triioduro. La specie colorata che si forma si ritiene sia dovuta alla formazione di un complesso in cui lo iodio è trattenuto nell'interno dell'elica del polisaccaride (in particolare il β -amilosio).

Nelle titolazioni iodometriche la salda d'amido va aggiunta in prossimità dell'equivalenza affinché non si determini un adsorbimento troppo profondo del complesso I_3^- , che renderebbe il viraggio poco netto.

È pertanto buona norma ripetere ogni titolazione 3 volte, nella prima l'indicatore è aggiunto sin dall'inizio della titolazione per avere una prima idea del punto di viraggio. Nelle due successive, più precise, l'indicatore si aggiunge solo in prossimità del punto di viraggio.



La titolazione iodometrica del Cu^{2+}

La miscelazione di soluzioni debolmente acide contenenti ioni rameici ed un eccesso di ioduro di potassio determina la formazione di iodio molecolare e la contemporanea **riduzione del rame (II) a rame(I)**.

Quest'ultimo precipita sotto forma di ioduro rameoso, insolubile in soluzione acquosa.

Occorre operare pertanto in largo eccesso di ioni ioduro, che deve fungere da riducente per tutto il Cu^{2+} presente, da complessante per lo I_2 formatosi e da controione per la precipitazione di CuI .



PROCEDIMENTO

Esperienza condotta a coppie

5 gruppi da 10 persone per ogni dottorando analizzeranno ciascuno un pigmento diverso.

Isolare l'acetato di rame dalla matrice inerte (in questo caso costituita da biossido di titanio microcristallino) mediante dissoluzione in acqua distillata.

A tal fine, si pesino esattamente ca. 3 g di pigmento in un becker da 100 ml e si aggiungano ca. 40 ml di acqua distillata e una pipettata di acido acetico (12 vol%). Attenzione a non eccedere con l'acqua aggiunta (max. 60 ml).



PROCEDIMENTO

Inserire l'ancoretta magnetica ed agitare per 5 minuti mediante agitatore magnetico.

Provvedere alla successiva **filtrazione** mediante imbuto e carta da filtro (prebagnata con acqua distillata). Recuperare quantitativamente la frazione liquida (azzurra e trasparente) in un matraccio da 100 ml, verificando che il solido rimasto sul filtro sia rimasto bianco.

Portare a volume la soluzione con acqua distillata.

Versare **20 ml di soluzione** in un becker da 50 ml tramite pipetta a due tacche, porre sotto agitazione, **aggiungere una spatolata di KI**. La soluzione da azzurra diventerà giallo ocra e torbida.



PROCEDIMENTO

Aggiungere 3-4 gocce di **salda d'amido** e verificare che la soluzione diventi scura.

A questo punto riempire la buretta con la soluzione di tiosolfato (0.01 o 0.1 N, a seconda della concentrazione del pigmento originale) ed iniziare la prima titolazione gocciolando lentamente.

Dopo il viraggio la soluzione risulta bianca-opaca.

Ripetere altre due volte la titolazione in modo più preciso aggiungendo la salda d'amido solo in prossimità del viraggio.

