

**Sapienza Università di Roma
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2012/2013**

**Corso di Laurea in Chimica e Tecnologie Farmaceutiche
Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)**

Dott. Giuseppe La Regina

I. Obiettivi del Corso

Obiettivo principale del Corso è la formazione qualificata dello studente verso l'analisi qualitativa di sostanze inorganiche di interesse farmaceutico e tossicologico intese sia come principi attivi che come contaminanti.

A tal fine, il Corso ha lo scopo di fornire allo studente nozioni approfondite riguardanti i principi teorici e pratici dell'analisi chimico-farmaceutica e tossicologica nell'ambito della chimica qualitativa inorganica.

Per un'agevole comprensione degli argomenti trattati nel Corso si consiglia di aver superato i seguenti esami: 1. Chimica generale ed inorganica; 2. Chimica analitica e Laboratorio di chimica generale ed inorganica.

II. Programma d'esame

PARTE PRIMA – PRINCIPI GENERALI

1. Introduzione all'analisi chimico-farmaceutica e tossicologica

2. Proprietà e caratteristiche dei composti inorganici

2.1 Legami chimici: legame ionico, legame covalente, energia di legame, legami dipolari, forze di Van der Waals.

2.2 Relazione tra il tipo di legame e le proprietà delle sostanze: sostanze ioniche, sostanze covalenti apolari, sostanze covalenti polari, sostanze covalenti reticolari, legame a idrogeno, legame metallico, classificazione generale delle sostanze, proprietà degli ossidi.

2.3 Colore delle sostanze: colore dei metalli, colore dei composti, colore dei composti e analisi qualitativa.

3. Analisi qualitativa

3.1 Generalità

3.2 Reazioni specifiche e i procedimenti sistematici

4. Generalità sulle operazioni di laboratorio

4.1 Scala di operazione

4.2 Apparecchiatura per l'analisi: lampada Bunsen.

4.3 Operazioni analitiche generali: evaporazione ed ebollizione, calcinazione, fusione.

4.4 Esecuzione delle reazioni di riconoscimento

4.5 Filtrazione e centrifugazione

4.6 Lavaggio dei precipitati

4.7 Gorgogliamento e sviluppo di gas

4.8 Valutazione rischio chimico: riferimenti normativi, sostanze e preparati pericolosi, metodi e strumenti per riconoscere i pericoli, classificazione dei prodotti pericolosi per la salute, scheda dati sicurezza (MSDS), dispositivi di protezione individuale, segnali di avvertimento, contatto accidentale da agenti chimici.

5. Soluzioni

- 5.1 Definizione
- 5.2 Acqua come solvente
- 5.3 Dissoluzione delle sostanze
- 5.4 Solubilità delle sostanze
- 5.5 Solubilità dei composti e dimensioni degli ioni
- 5.6 Concentrazione delle soluzioni
- 5.7 Solventi organici
- 5.8 Estrazione

6. Equilibri chimici in soluzione

- 6.1 Reazioni di equilibrio: spostamento dell'equilibrio.
- 6.2 Dissociazione elettrolitica: reazioni fra ioni.
- 6.3 Cenni di termodinamica: entalpia, entropia, energia libera.
- 6.4 Equilibri chimici e analisi qualitativa

7. Acidità e basicità

- 7.1 Dissociazione dell'acqua e pH
- 7.2 Acidi
- 7.3 Basi
- 7.4 Calcolo del pH per acidi e basi forti
- 7.5 Calcolo del pH per acidi e basi deboli
- 7.6 Acidi poliprotici: considerazioni sulla dissociazione degli acidi, calcolo del pH per acidi poliprotici.
- 7.7 Dissociazione degli acidi in funzione del pH
- 7.8 Influenza del pH sulla dissociazione del solfuro di idrogeno
- 7.9 Indicatori di pH
- 7.10 Idrolisi: calcolo del pH di sali idrolizzabili.
- 7.11 Soluzioni tampone: calcolo del pH, tamponi di interesse analitico.
- 7.12 Teoria degli acidi e delle basi secondo Brønsted e Lowry
- 7.13 Teoria degli acidi e delle basi secondo Lewis
- 7.14 Diagramma di Flood
- 7.15 Reazioni di spostamento: acidi azeotropici.

8. Precipitazione

- 8.1 Prodotto di solubilità
- 8.2 Effetto dello ione a comune
- 8.3 Coefficiente di attività e forza ionica
- 8.4 Influenza della forza ionica sulla solubilità
- 8.5 Formazione dei precipitati
- 8.6 Precipitati colloidali
- 8.7 Coprecipitazione e postprecipitazione
- 8.8 Adsorbimento
- 8.9 Invecchiamento dei precipitati
- 8.10 Precipitazione frazionata
- 8.11 Separazione e lavaggio dei precipitati
- 8.12 Ridissoluzione dei precipitati
- 8.13 Precipitazioni incomplete
- 8.14 Interconversione di sostanze poco solubili
- 8.15 Sensibilità delle reazioni
- 8.16 Concentrazione dei reagenti

9. Precipitazione e acidità

- 9.1 Solubilità dei sali poco solubili al variare del pH
- 9.2 Solubilità dei carbonati alcalino-terrosi
- 9.3 Separazione calcio - stronzio - bario
- 9.4 Precipitazione degli elementi come solfuri o idrossidi
- 9.5 pH di precipitazione degli idrossidi
- 9.6 Anfoterismo degli idrossidi: cause ed effetti dell'anfoterismo.
- 9.7 Solubilità degli idrossidi anfoteri in funzione del pH

9.8 Solubilità dell'idrossido di alluminio in funzione del pH

9.9 Disidratazione degli idrossidi

9.10 Precipitazione dei solfuri: effetti sul pH, precipitazione selettiva dei solfuri di zinco, cobalto, nichel e manganese, ridissoluzione.

10. Ossidazione e riduzione

10.1 Ossidanti e riducenti

10.2 Serie dei potenziali normali

10.3 Variazione del potenziale con la concentrazione: tamponamento redox.

10.4 Reazioni di ossidoriduzione

10.5 Reazioni di miscele redox

10.6 Conseguenze della velocità delle reazioni redox

10.7 Serie elettrochimica dei metalli: attacco dei metalli, potenziale di ossidazione e potenziale di ionizzazione, elettropositività ed elettronegatività.

11. Ossidoriduzione e acidità

11.1 Influenza del pH sul potenziale di ossidoriduzione: ossidazione degli alogenuri con permanganato, ossidazione di ioduri e bromuri con acido nitrico, separazione cromo-manganese.

11.2 Variazioni del pH durante le reazioni di ossidoriduzione

11.3 Disproporzionamento e pH: alogeni, perossido di idrogeno.

12. Ossidoriduzione e precipitazione

12.1 Potenziali redox in funzione del pH

12.2 Proprietà ossido-riduttive e precipitazione di sali

12.3 Stabilizzazione mediante precipitazione

12.4 Disproporzionamento indotto da precipitato: mercurio, rame, stagno, altri esempi.

12.5 Ossidazione dell'argento mediante solfuro d'argento

13. Composti di coordinazione

13.1 Generalità: nomenclatura.

13.2 Legami nei composti di coordinazione: teoria del legame di valenza, teoria del campo cristallino, teoria degli orbitali molecolari.

13.3 Stabilità dei complessi

13.4 Tamponamento della concentrazione degli ioni

13.5 Effetto della concentrazione del legante: ricerca del ferro.

13.6 Effetti della diluizione

13.7 Influenza della forza ionica

13.8 Effetto mascherante dei complessi: applicazioni.

14. Complessi e acidità

14.1 Stabilità dei complessi in funzione del pH

14.2 Influenza della formazione di un complesso sul pH

14.3 Complessi con gli ioni dell'acqua

14.4 Velocità di reazione dei complessi

15. Complessi e precipitazione

15.1 Precipitazione di un composto insolubile

15.2 Reazioni dei tiocomposti

15.3 Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi: applicazioni (solfuro di mercurio, separazione del rame dal cadmio).

15.4 Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca

15.5 Complessi poco solubili

16. Complessi e ossidoriduzione

16.1 Variazione proprietà ossidoriduttive

16.2 Influenza della costante di instabilità sul potenziale

16.3 Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

16.4 Applicazioni: attacco di metalli nobili con acqua regia, attacco del mercurio con acido iodidrico, attacco di metalli con cianuri, attacco di metalli con acido fluoridrico, riconoscimento dei fosfati.

17. Cenni di analisi spettroscopica e cromatografica

17.1 Spettri di emissione: metodi di eccitazione, esame degli spettri.

17.2 Spettri di assorbimento

17.3 Cromatografia su carta: coefficiente R_f, attrezzatura e procedimento, applicazioni (separazione cloruri-bromuri-ioduri).

PARTE SECDONDA – ANALISI QUALITATIVA INORGANICA

1. Premessa all'analisi

1.1 Schema generale dell'analisi

1.2 Esame del campione

1.3 Saggi preliminari: saggio alla fiamma, saggio alla perla, saggio al tubicino (esame del comportamento della sostanza al calor rosso, saggio con acido solforico concentrato, saggio con acidi solforico e nitrico concentrati, saggio con tiosolfato sodico), saggi speciali (saggio del mantello blu per la ricerca dello stagno,, saggio per la ricerca dell'acido borico, saggio dell'acido carbonico, saggio dell'acido acetico, saggio per la ricerca dello ione ammonio).

2. Introduzione all'analisi sistematica dei cationi

2.1 Notizie introduttive

2.2 Dissoluzione del campione

2.3 Eliminazione dello ione cromato

2.4 Preparazione della soluzione cloridrica

3. Primo gruppo analitico e residuo insolubile

3.1 Separazione e ricerca dell'argento: saggio con acido nitrico, saggio con ioduro potassico, saggio con cloruro stannoso.

3.2 Separazione e ricerca del piombo: saggio con cromato potassico, saggio con acido solforico.

3.3 Separazione e ricerca del mercurio

3.4 Ricerca del bario e dello stronzio

3.5 Ricerca degli ossidi di cromo e ferro

3.6 Ricerca del biossido di stagno

4. Secondo gruppo analitico

4.1 Precipitazione dei solfuri e separazione dei sottogruppi A e B

4.2 Ricerca dell'antimonio: annerimento del granulo di stagno, saggio con tioacetammide.

4.3 Ricerca dello stagno: saggio del mantello blu.

4.4 Ricerca dell'arsenico: saggio con molibdato ammonico, saggio con miscela magnesiacca.

4.5 Ricerca del rame: saggio con tetratiocianatomercurato di zinco.

4.6 Ricerca del mercurio: saggio con lamina di rame, saggio con cloruro stannoso e ammoniaca, saggi fuori sistematica.

4.7 Ricerca del bismuto: saggio con stannito alcalino, saggio con ioduro potassico e cinchonina.

4.8 Ricerca del cadmio: saggio con tioacetammide.

5. Terzo gruppo analitico

5.1 Operazioni preliminari

5.2 Ricerca ed eliminazione dei fosfati

5.3 Precipitazione degli idrossidi

5.4 Separazione e ricerca dell'alluminio: idrolisi dello ione tetraidrossoalluminato, saggio con alizarina S.

5.5 Separazione e ricerca del cromo: saggio con acqua ossigenata in ambiente acido.

5.6 Ricerca del ferro: saggio con tiocianato potassico, saggio con esacianoferrato(II) potassico, saggio con 2,2'-bipiridile.

5.7 Ricerca del manganese: saggio con bismuto sodico.

6. Quarto gruppo analitico

6.1 Precipitazione dei solfuri

6.2 Separazione del manganese e dello zinco

- 6.3 Ricerca dello zinco: saggio con tioacetammide, saggio con difeniltiocarbazone.
- 6.4 Dissoluzione dei solfuri di nichel e cobalto
- 6.5 Ricerca del nichel: saggio con diacetildiossima.
- 6.6 Ricerca del cobalto: saggio con tiocianato potassico, saggio con tetracianatomercurato ammonico.

7. Quinto gruppo analitico

- 7.1 Operazioni preliminari
- 7.2 Precipitazione dei carbonati
- 7.3 Separazione di calcio, stronzio e bario
- 7.4 Ricerca del calcio: saggio con ossalato ammonico.
- 7.5 Ricerca stronzio e bario: saggio con reattivo di Caron.

8. Sesto gruppo analitico

- 8.1 Ricerca del magnesio: saggio con fosfato bisodico, saggio con chinalizarina.
- 8.2 Ricerca del litio, del sodio e del potassio

9. Introduzione all'analisi sistematica degli anioni

- 9.1 Schemi di analisi degli anioni
- 9.2 Dissoluzione del campione
- 9.3 Residuo insolubile

10. Primo gruppo analitico

- 10.1 Precipitazione dei sali di calcio
- 10.2 Separazione degli ossalati
- 10.3 Ricerca di solfiti
- 10.4 Ricerca di arseniti e arseniati
- 10.5 Ricerca di fosfati
- 10.6 Ricerca di ossalati

11. Secondo gruppo analitico

- 11.1 Precipitazione dei sali di bario
- 11.2 Ricerca dei cromati
- 11.3 Ricerca dei solfati

12. Terzo gruppo analitico

- 12.1 Precipitazione dei sali di argento
- 12.2 Ricerca di tiocianati
- 12.3 Ricerca di cloruri
- 12.4 Ricerca di bromuri e ioduri

13. Procedimento semplificato per l'analisi degli anioni

- 13.1 Ricerca dei solfati
- 13.2 Ricerca dei nitrati
- 13.3 Ricerca di alogenuri
- 13.4 Ricerca di ossalati
- 13.5 Ricerca diretta sul campione: acetati, borati, carbonati, fluoruri, bromuri, ioduri, cromati, nitrati.

PARTE TERZA – SOSTANZE DI INTERESSE FARMACEUTICO E TOSSICOLOGICO

1. Cationi di interesse farmaceutico e tossicologico

- 1.1 Argento
- 1.2 Piombo
- 1.3 Mercurio
- 1.4 Arsenico
- 1.5 Antimonio
- 1.6 Stagno

- 1.7 Rame
- 1.8 Cadmio
- 1.9 Bismuto
- 1.10 Alluminio
- 1.11 Ferro
- 1.12 Cromo
- 1.13 Zinco
- 1.14 Manganese
- 1.15 Cobalto
- 1.16 Nichel
- 1.17 Calcio
- 1.18 Bario
- 1.19 Magnesio
- 1.20 Litio
- 1.21 Sodio
- 1.22 Potassio
- 1.23 Ammonio

2. Anioni di interesse farmaceutico e tossicologico

- 2.1 Acetato
- 2.2 Borato
- 2.3 Perborato
- 2.4 Fluoruro
- 2.5 Cloruro
- 2.6 Ipoclorito
- 2.7 Bromuro
- 2.8 Ioduro
- 2.9 Nitrato
- 2.10 Nitrito
- 2.11 (Bi)Solfato
- 2.12 Silicato

3. Sostanze di interesse farmaceutico e tossicologico

- 3.1 Acqua ossigenata
- 3.2 Carbone
- 3.3 Iodio
- 3.4 Zolfo

4. Farmacopea ufficiale italiana

4.1 Monografie relative a sostanze di interesse farmaceutico: monografia a scelta dello studente da commentare durante l'esame.

III. Testi consigliati

- F. Manna. Analisi dei medicinali. Parte prima. II Edizione, 1996, CISU.
F. Manna, Analisi dei medicinali. Guida pratica di laboratorio. I Edizione, 2000, CISU.
A. Araneo. Chimica analitica qualitativa. III Edizione, 1993, Ambrosiana Milano.
A. Peloso. Analisi chimica qualitativa inorganica. Vol I. I Edizione, 1991, Libreria Cortina Padova.
A. Peloso. Analisi chimica qualitativa inorganica. Vol II. I Edizione, 1991, Libreria Cortina Padova.
P. Barbetti; M. G. Quaglia. L'analisi qualitativa in chimica farmaceutica e tossicologica inorganica. I Edizione, 1992, Margiacchi - Galeno.
Savelli F.; Bruno O. Analisi chimico-farmaceutica. I Edizione, 2005, Piccin.
D. S. Hage; J. D. Carr. Chimica analitica e analisi quantitativa, I Edizione, 2012, Piccin.