

Corso di Analisi Chimico-Farmaceutica e Tossicologica I (M-Z)

*Corso di Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche
Facoltà di Farmacia e Medicina
Anno Accademico 2011/2012*

Dott. Giuseppe La Regina



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“Tu, disperato pilota, frangi ora fra gli scogli la mia
barca già stanca e squassata per tante tempeste!
A te accanto, mio amore! Oh schietto farmacista!
Efficace è la tua droga. Con questo bacio io muoio.”
W. Shakespeare. Giulietta e Romeo, Atto 5, Scena 3.*

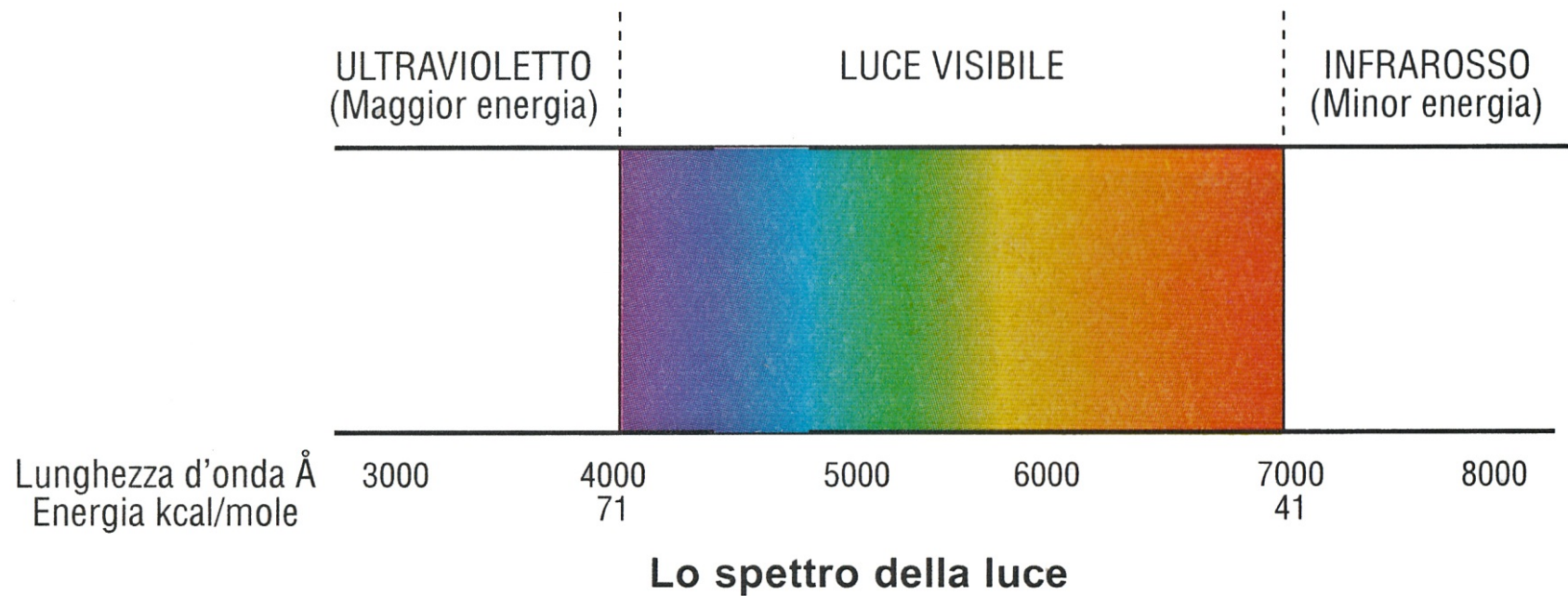
Il Colore delle Sostanze

Introduzione

- Il colore è una delle proprietà più caratteristiche delle sostanze chimiche al tal punto che alcune di esse vengono riconosciute attraverso il loro colore.
- Il colore delle sostanze dipende dalla struttura elettronica degli atomi.
- Una sostanza appare colorata se assorbe una parte dei raggi luminosi, cioè se assorbe energia di una lunghezza d'onda compresa nella parte visibile dello spettro della luce.

Il Colore delle Sostanze

Introduzione



Il Colore delle Sostanze

Introduzione

- L'energia che viene assorbita eccita gli elettroni della sostanza.
- Ciò può provocare il trasferimento di un elettrone ad un livello superiore dell'atomo.
- Il colore della sostanza risulta essere complementare di quello assorbito.
- Ad esempio, CuSO_4 appare azzurro perché assorbe energia corrispondente alla zona rossa dello spettro.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Quando un metallo viene colpito dalla luce, i suoi atomi possono interagire con i fotoni incidenti, i quali pertanto vengono assorbiti oppure riflessi.
- Un fotone viene assorbito se la sua energia è sufficiente a promuovere un elettrone dal suo livello energetico ad un livello superiore.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Nel caso di Cu, ad esempio, alcuni fotoni della zona visibile dello spettro, avendo un'energia corrispondente alla differenza di energia tra un livello occupato e un livello vuoto più elevato, vengono facilmente assorbiti dal metallo.
- Il loro colore, quindi, risulta assente dall'insieme dei rimanenti fotoni non assorbiti.
- Poiché questi fotoni riflessi non hanno la distribuzione di energia che noi indichiamo come luce bianca, il rame appare colorato.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Cu, Ag e Au sono tutti metalli, ma hanno colori diversi, cioè non assorbono fotoni della stessa energia.
- Tali metalli, che appartengono al sottogruppo I-B del sistema periodico, presentano la medesima configurazione elettronica esterna.
- La diversità del loro colore deve, pertanto, dipendere non tanto dagli elettroni esterni, ma piuttosto da quelli interni.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Effettivamente, Cu, Ag e Au, nei loro composti possono comportarsi non solo da monovalenti cedendo l'elettrone più esterno, ma anche da bivalenti.
- In particolare, Au può comportarsi anche da trivalente.
- Ciò significa che tali metalli possono perdere elettroni anche dal penultimo strato.
- Per azione dei fotoni, non si ha perdita di elettroni, ma si può avere il passaggio di questi da un livello più basso ad uno più alto.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Nel caso di Ag, esso è quello che più difficilmente si comporta da bivalente, cioè i suoi elettroni interni sono trattenuti abbastanza fortemente.
- Se un fotone viene assorbito, deve essere necessariamente un fotone ad alto contenuto energetico, cioè un fotone della zona ultravioletta dello spettro.
- In altre parole, l'argento non assorbe fotoni nella zona visibile dello spettro, cioè riflette tutta la luce visibile ed appare, pertanto, bianco.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Cu e Au, invece, non assorbono i fotoni ultravioletti, in quanto per promuovere i loro elettroni interni su livelli energetici più elevati basta una minore energia.
- Questi metalli, pertanto, assorbono fotoni nella regione visibile dello spettro, sicché la luce riflessa risulta colorata.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- In base a quanto detto appare evidente che il colore dei metalli è in stretta relazione con la loro energia di legame.
- Se un metallo è sufficientemente polarizzabile, talché gli elettroni interni possano essere facilmente promossi a livelli energetici più alti da parte dei fotoni della zona visibile, allora alcuni fotoni che provocano una sensazione di colore nell'occhio umano, risultano assenti dalla luce riflessa.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei metalli

- Dal momento che questa luce non contiene fotoni di energia corrispondente alla luce bianca, la luce riflessa del metallo ci appare colorata.
- I metalli che, invece, trattengono fortemente gli elettroni interni, cioè i metalli meno polarizzabili, non possono assorbire fotoni della zona visibile dello spettro.
- Essi, pertanto, riflettono una luce bianca e quindi hanno un colore argenteo.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- L'energia luminosa assorbita da una sostanza eccita gli elettroni della sostanza stessa, cioè, per esempio, può promuovere il trasferimento di un elettrone (generalmente *d*) ad un livello superiore dell'atomo.
- Questi trasferimenti, noti come *transizioni interatomiche*, sono particolarmente importanti nel caso dei metalli di transizione, che hanno orbitali *d* parzialmente riempiti e i cui ioni sono generalmente colorati.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

Catione	Numero di elettroni d	Numero di elettroni d spaiati	Colore
K ⁺ Ca ²⁺ Sc ³⁺	0	0	incolore
Ti ³⁺	1	1	rosa
V ³⁺	2	2	verde
Cr ³⁺	3	3	violetto
Cr ²⁺	4	4	azzurro
Mn ²⁺	5	5	rosa pallido
Fe ³⁺	5	5	violetto pallido
Fe ²⁺	6	4	verde
Co ²⁺	7	3	rosa
Ni ²⁺	8	2	verde
Cu ²⁺	9	1	azzurro
Cu ⁺ Zn ²⁺ Ga ³⁺	10	0	incolore

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Gli ioni aventi uno strato elettronico completo ($K^+/Ca^{2+}/Sc^{3+}$ e $Cu^+/Zn^{2+}/Ga^{3+}$) sono incolori.
- Gli altri ioni, aventi orbitali d parzialmente occupati, in soluzione acquosa sono variamente colorati, secondo il numero di elettroni d .
- Ad esempio, lo ione $Co(H_2O)_6^{2+}$ (che ha configurazione d^7) è rosa; lo ione $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (d^8) è verde.
- Gli ioni Mn^{2+} e Fe^{3+} che hanno lo strato d occupato per metà hanno un colore meno intenso degli altri.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Dal momento che il colore degli ioni dipende dal numero di elettroni d , esso varierà anche al variare del numero di ossidazione.
- Ad esempio, lo ione $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (d_3) è azzurro, lo ione $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (d_4) è violetto; lo ione Cu^{2+} è azzurro, lo ione Cu^+ è bianco.
- Il colore di tali ioni può cambiare notevolmente quando la distribuzione degli elettroni negli orbitali d viene perturbata dalla presenza di un legante, o quando un legante viene sostituito da un altro.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Ad esempio, lo ione Ni^{2+} idratato è verde, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ è blu, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ è bruno; H_2TiF_6 è incolore, H_2TiCl_6 è giallo, H_2TiBr_6 è rosso, H_2TiI_6 è nero.
- Talvolta, il cambiamento di legante è accompagnato da una variazione della struttura tridimensionale.
- Così, lo ione $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, che ha geometria ottaedrica, è di colore rosa; lo ione CoCl_4^{2-} , tetraedrico, è azzurro.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Il colore dei composti di natura ionica dipende dal colore dei singoli ioni costituenti.
- Nei rari casi di composti nettamente ionici e costituiti da 2 ioni entrambi colorati, il colore del composto deriva dalla semplice combinazione dei colori dei due singoli ioni.
- Nella maggior parte dei casi, tuttavia, tutti i composti costituiti da 2 ioni colorati derivano da elementi di transizione e non sono completamente ionici, sicché i loro colori non derivano da una semplice combinazione dei colori dei singoli ioni.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Ad esempio, $\text{Fe}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ è rosso bruno, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ è bruno, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ è grigio-verde.
- L'energia luminosa, oltre che per le transizioni intraatomiche finora considerate, può servire a produrre trasferimenti di carica, cioè scambi di elettroni tra i diversi atomi o tra i diversi orbitali di una molecola.
- Nel caso di AgI, se esso avesse una struttura cristallina a reticolo prettamente ionico sarebbe probabilmente incolore.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Ciò sarebbe dovuto al fatto che Ag^+ avrebbe una configurazione a strato completo (d^{10}) e lo ione I^- quella completa di un gas raro.
- Tuttavia, poiché fra I e Ag non vi è una grande differenza di elettronegatività, il legame Ag-I ha un carattere non semplicemente ionico (Ag^+I^-), ma anche covalente (Ag:I).
- Poiché la differenza di elettronegatività tra queste 2 configurazioni corrisponde ad un'energia di lunghezza d'onda compresa nello spettro visibile, il composto assorbe la luce e quindi è colorato (giallo).

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Le sostanze covalenti, dunque, possono risultare colorate anche se costituite da ioni originariamente incolori.
- Ad esempio, CdS è giallo anche se formato da ioni Cd^{2+} e S^{2-} entrambi incolori; Bi_2S_3 è bruno e PbS è nero, ma risultano anch'essi dalla combinazione di ioni incolori.
- L'intensità del colore in tali casi sembra dipendere dal grado di covalenza, benchè sia impossibile fare confronti quantitativi.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Ad esempio, AsCl_3 è incolore, AsBr_3 è giallastro, AsI_3 è rosso bruno; AgCl è bianco, AgBr è giallastro, AgI è giallo.
- Analogamente, ZnI_2 è incolore, GaI_3 è giallo, GeI_4 è rosso.
- Gli assorbimenti dovuti a trasferimenti di carica spiegano il colore di numerosi ossidi, di molti sulfuri metallici e persino quello di composti come il cromato ed il permangato di potassio.
- Infatti, K_2CrO_4 è giallo, KMnO_4 è violetto, benchè il cromo(VI) ed il manganese(VII) abbiano la configurazione elettronica del gas che li precede.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Assorbimenti dovuti a trasferimenti di carica si hanno anche in composti che contengono atomi dello stesso elemento in 2 diversi stati di ossidazione.
- E' questo il caso dell'esacianoferrato di potassio (blu di Prussia), che può essere considerato sia come $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ sia come $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.
- Entrambe le forme presentano il ferro negli stati di ossidazione +2 e +3.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti

- Alcune sostanze presentano colori diversi secondo il loro stato di associazione.
- Ad esempio, lo iodio:
 - allo stato solido è grigio;
 - allo stato di vapore è violetto;
 - le sue soluzioni alcoliche o eterie sono rosso-brune;
 - le soluzioni in cloroformio o in benzene sono viola.
- In queste ultime, la molecola di iodio è biatomica come allo stato di vapore.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti





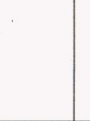












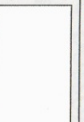



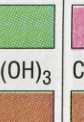
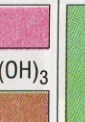
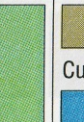
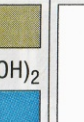








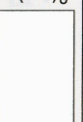
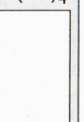
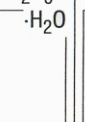
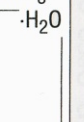
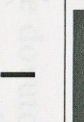


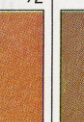


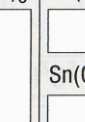
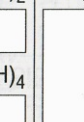





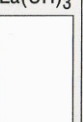
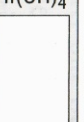
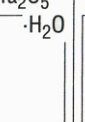
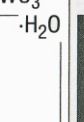



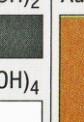


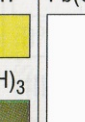


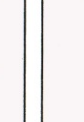



- Nella riflessione della luce, sono interessati strati più o meno profondi della sostanza.
- Se lo strato che prende parte alla riflessione è sottile, la sostanza ha aspetto metallico.

Il colore degli ossidi

[illegible]

II Colore delle Sostanze

Il colore degli idrossidi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
IA	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B
LiOH 	Be(OH) ₂ 											B 	C 	N 	O 	F 
NaOH 	Mg(OH) ₂ 											Al(OH) ₃ 	Si 	P 	S 	Cl 
		III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B					
KOH 	Ca(OH) ₂ 	Sc(OH) ₃ 	Ti(OH) ₄ 	VO(OH) ₂ 	Cr(OH) ₃ 	Mn(OH) ₂ 	Fe(OH) ₂ 	Co(OH) ₂ 	Ni(OH) ₂ 	Cu(OH) 	Zn(OH) ₂ 	Ga(OH) ₃ 	Ge(OH) ₄ 	As 	Se 	Br 
RbOH 	Sr(OH) ₂ 	Y(OH) ₃ 	Zr(OH) ₄ 	Nb ₂ O ₅ ·H ₂ O 	MoO ₃ ·H ₂ O 	Tc 	Ru(OH) ₃ 	Rh(OH) ₃ 	Pd(OH) ₂ 	Ag ₂ O 	Cd(OH) ₂ 	In(OH) ₃ 	Sn(OH) ₂ 	SbO(OH) 	Te 	I 
CsOH 	Ba(OH) ₂ 	La(OH) ₃ 	Hf(OH) ₄ 	Ta ₂ O ₅ ·H ₂ O 	WO ₃ ·H ₂ O 	ReO ₂ 	OsO ₂ H ₂ O 	Ir(OH) ₄ 	Pt(OH) ₂ 	Au(OH) ₃ 	HgO 	TiOH 	Pb(OH) ₂ 	Bi(OH) ₃ 	Po 	At 
									Pt(OH) ₄ 			Ti(OH) ₃ 				

Il colore dei solfuri

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
I A												III B	IV B	V B	VI B	VII B	
Li ₂ S	BeS												(B)	(C)	N	O	F
Na ₂ S	MgS												(Al)	Si	P	S	Cl
K ₂ S	CaS	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	Ga ₂ S ₃	GeS ₂	As ₂ S ₃ As ₂ S ₅	Se	Br	
Rb ₂ S	SrS	Y ₂ S ₃	(Ti)	(Nb)	MoS ₂ MoS ₃	Tc ₂ S ₇	RuS ₂	Rh ₂ S ₃	PdS	Ag ₂ S	CdS	In ₂ S ₃	SnS SnS ₂	Sb ₂ S ₃ Sb ₂ S ₅	Te	I	
Cs ₂ S	BaS		(Hf)	(Ta)	WS ₃	ReS ₂	OsS ₂	IrS ₂	PtS	Au ₂ S	HgS	Tl ₂ S ₃	PbO ₂	Bi ₂ S ₃	PoS	At —	
			↑														
			La ₂ S ₃	Ce ₂ S ₃	Pr ₂ S ₃	Nd ₂ S ₃	Pm —	Sm ₂ S ₃	Eu —	Gd ₂ S ₃	Tb —	Dy —	Ho —	Er —	Tm —	Yb —	Lu —

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Nell'analisi qualitativa, le reazioni in cui si formano composti colorati sono molto utilizzate per riconoscere i vari ioni.
- Infatti, un composto colorato generalmente è più caratteristico e più facilmente riconoscibile di un composto incolore.
- Come detto, il colore può essere dovuto sia a transizioni $d-d$ sia a trasferimenti di carica.
- Lo stesso, inoltre, dipende molto dal tipo di legante unito al catione.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il colore dovuto a transizioni $d-d$ dipende dalla forza con cui il legante agisce sugli orbitali d del catione.
- D'altro canto, il colore dovuto a trasferimenti di carica dipende dalle proprietà ossido-riduttive del legante.
- I cationi dei metalli di transizione possono essere colorati sia per transizioni $d-d$ che per trasferimenti di carica.
- I cationi dei metalli di post-transizione (metalli B) sono colorati solo per trasferimenti di carica.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Gli elementi alcalini e alcalino-terrosi non danno molte reazioni cromatiche per 2 principali motivi.
- In primo luogo, i loro ioni non subiscono cambiamenti di stato di ossidazione, cioè non sono in grado di dare colorazioni per trasferimenti di carica.
- In secondo luogo, i loro ioni non presentano transizioni interne, come fanno gli ioni dei metalli di transizione.
- I pochi composti colorati di tali elementi debbono il loro colore soltanto all'anione.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il potassio si riconosce mediante la formazione del composto $K_3[Co(NO_2)_6]$ di colore giallo.
- Il colore di questo complesso è dovuto a transizioni d-d del cobalto verso l'anione, transizioni che non sono molto influenzate dal catione alcalino; il complesso $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ è ugualmente giallo.
- In magnesio forma un idrossido bianco, che può legare a sé alcuni coloranti organici, formando composti caratteristici, noti come *lacche*.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Anche l'alluminio, che non presenta trasferimenti di carica nei suoi complessi, può essere riconosciuto mediante coloranti organici.
- Tale elemento ha, infatti, la capacità di formare caratteristiche lacche, il cui colore è dovuto a transizioni interne del colorante.
- Il ferro(III) forma con l'anione SCN^- un complesso il cui colore rosso è dovuto a trasferimento di carica dall'anione riducente al catione ossidante.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Con lo ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, il ferro(III) forma un composto di colore blu, dovuto a trasferimento di carica dell'anione riducente verso il catione.
- Il cromo(III) può essere ossidato a cromato CrO_4^{2-} , che è giallo.
- Lo stesso elemento è in grado di formare anche un perossido CrO_5 , il cui colore blu è dovuto a trasferimento di carica dall'ossigeno al metallo.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il cobalto ed il nichel formano solfuri neri mentre lo zinco forma un solfuro bianco ed il manganese un solfuro rosa.
- Lo zinco non dà molte reazioni cromatiche perché non ha possibilità né di transizioni $d-d$ né di trasferimenti di carica.
- Il manganese(II) forma un idrossido bianco che diventa facilmente bruno perché si ossida a Mn^{III} e Mn^{IV} .
- Per ossidazione più spinta si arriva al color verde del manganato e al violetto del permanganato, i cui colori sono dovuti probabilmente a trasferimenti di carica.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il nichel si riconosce per un composto caratteristico che esso forma con la dimetilgliossima, e il cui colore rosso-fragola è dovuto a trasferimenti di carica del nichel(II) verso il legante.
- Con il cobalto la dimetilgliossima dà solo una colorazione giallastra.
- Tale differenza è dovuta probabilmente alle diverse strutture elettroniche del nichel e del cobalto.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- I colori dei solfuri degli elementi B che sono dovuti a trasferimenti di carica, non sono abbastanza caratteristici per distinguere tra loro i vari elementi.
- I solfuri di arsenico, stagno(IV) e cadmio sono gialli, mentre i solfuri di rame, piombo e mercurio sono neri.
- Tuttavia, molto spesso il cadmio si riconosce proprio dal colore giallo del suo solfuro (CdS).

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il rame si può riconoscere per il colore azzurro dello ione complesso cuproamminico $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, colore dovuto a transizioni *d-d*.
- Altro metodo di riconoscimento è quello del composto $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, il cui colore bruno è dovuto a trasferimento di carica.

Il Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Il piombo ed il mercurio si possono riconoscere mediante i rispettivi ioduri: HgI_2 (rosso) e PbI_2 (giallo).
- Il loro colore è dovuto a trasferimento di carica dall'anione riducente al catione ossidante.
- Si deve aggiungere che il Pb^{II} ha un'affinità per l'elettrone più bassa di Ag^+ e Hg^{2+} .
- L'argento, pertanto, non dà precipitati molto colorati con anioni polarizzabili come lo ioduro: il suo assorbimento cade nella zona ultravioletta.

II Colore delle Sostanze

Il colore dei composti e l'analisi qualitativa

- Un saggio per la ricerca del molibdeno si ha nella formazione del cosiddetto blu di molibdeno, che si ottiene per riduzione dei molibdati.
- Il colore blu che si forma è dovuto ad un trasferimento di carica tra 2 differenti stati di ossidazione del medesimo elemento ($\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$).
- Un'analogia reazione si ha con il tungsteno.