

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 2012/2013

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

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, benché 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 solfuri metallici e persino quello di composti come il cromato ed il permangato di potassio.
- Infatti, K_2CrO_4 è giallo, KMnO_4 è violetto, benché 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 eteriche 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.















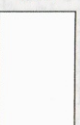







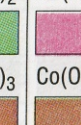


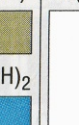


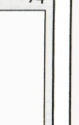





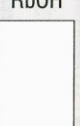


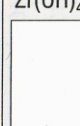
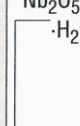
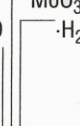
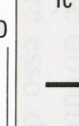



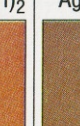


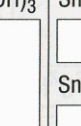
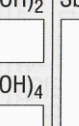





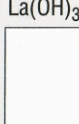
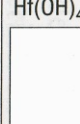
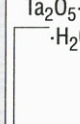
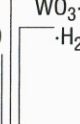







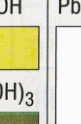
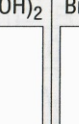




Il Colore delle Sostanze

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 
							Fe(OH) ₃ 	Co(OH) ₃ 	Cu(OH) ₂ 							
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 
													Sn(OH) ₄ 			
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 delle Sostanze

Il colore dei solfuri

[illegible]

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.
- Il 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.

II 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.

Analisi Qualitativa

Generalità

- L'*analisi chimica* è un insieme di operazioni che si eseguono per riconoscere, separare, dosare i costituenti di una sostanza o di una miscela.
- Essa si suddivide in *analisi qualitativa* e *analisi quantitativa*.
- L'analisi qualitativa ha per scopo il riconoscimento dei costituenti della sostanza o della miscela.
- L'analisi quantitativa ha per scopo la determinazione dei rapporti quantitativi dei singoli costituenti.

Analisi Qualitativa

Generalità

- In base alla natura della sostanza da analizzare, e cioè, secondo che si tratti di sostanze inorganiche o organiche, si distingue l'analisi chimica inorganica dall'analisi organica.
- L'analisi delle sostanze gassose segue criteri e metodi particolari.
- Nell'analisi qualitativa delle sostanze inorganiche, se si escludono i gas, il caso più generale è che la sostanza da analizzare sia solida.

Analisi Qualitativa

Generalità

- Per l'analisi di un solido, la scelta dipende dagli elementi presenti.
- Quando non si ha alcuna indicazione in proposito, è necessario procedere ad una ricerca sistematica, affinché non sfugga nessun costituente.

Analisi Qualitativa

Generalità

- La maggior parte dei metodi analitici richiedono che la sostanza da analizzare si trovi in soluzione.
- I composti inorganici in soluzione risultano di regola dissociati in ioni.
- *L'analisi qualitativa inorganica si limita generalmente a riconoscere i vari ioni presenti nella sostanza in esame, indipendentemente da come essi erano originariamente combinati.*

Analisi Qualitativa

Generalità

- Si consideri una sostanza costituita da una miscela di sali di zinco, sodio e potassio, in forma di cloruri, nitrati e carbonati.
- In base all'analisi qualitativa si può stabilire che la sostanza è costituita dai cationi Zn^{2+} , Na^+ , K^+ e dagli anioni Cl^- , NO_3^- e CO_3^{2-} .
- Non è semplice dedurre la costituzione originaria dei singoli sali, cioè, se il sodio era presente in forma di cloruro, nitrato o di carbonato, e così via.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- L'analisi di una sostanza si può eseguire mediante *reazioni specifiche* oppure mediante un *procedimento sistematico*.
- Una reazione è specifica per un determinato ione se può essere usata, in determinate condizioni sperimentali, anche in presenza di altri ioni, senza che questi interferiscano.
- Ad esempio, lo ione NH_4^+ si ricerca scaldando la sostanza in esame con alcali.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- Se nella sostanza sono presenti sali di ammonio si ha la reazione:



- Dal momento che soltanto i sali di ammonio reagiscono in questo modo, la reazione di ricerca dello ione ammonio con alcali si può considerare una *reazione specifica*.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- Le reazioni specifiche non sono molte.
- Esistono reazioni che, pur non essendo specifiche di per sé, possono essere rese tali operando in opportune condizioni sperimentali.
- Ad esempio, la reazione della dimetilgliossima con il nichel(II) diventa specifica dopo l'eliminazione del ferro (II).
- Il ferro in questo caso costituisce uno *ione interferente*.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- Le reazioni che danno un medesimo risultato soltanto con pochi ioni sono dette *selettive*.
- Quanto minore è il numero degli ioni che reagiscono nello stesso modo, tanto più selettiva è una determinata reazione.
- Quando è impossibile o poco conveniente usare reazioni specifiche, la ricerca dei vari ioni si esegue solo dopo aver ricercato ed eliminato tutti quegli altri ioni che potrebbero interferire.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- In questo caso, è necessario, il più delle volte, procedere in un ordine ben definito, ossia mediante *analisi sistematica*.
- Nell'analisi sistematica gli ioni vengono separati non singolarmente ma in gruppi, cioè si approfitta del medesimo comportamento di un certo numero di ioni rispetto a determinati reattivi, detti *reattivi di gruppo*.
- Ad esempio, gli elementi As, Sb, S, Hg, Pb, Bi, Cu e Cd presenti in forma di ioni in una soluzione di acido cloridrico, reagiscono con H_2S formando solfuri poco solubili.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- L'impiego dei reattivi di gruppo è molto vantaggioso in quanto permette di suddividere il complesso procedimento dell'analisi in varie operazioni più semplici.
- Infatti, se un determinato reattivo di gruppo aggiunto alla soluzione in esame, non dà luogo ad alcun precipitato, si esclude senz'altro la presenza di tutti gli ioni di quel gruppo.

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- I metodi di analisi per riconoscimento individuale evitano le suddivisioni in gruppi e le relative separazioni, che in alcuni casi possono non risultare perfette.
- Ogni ione viene, invece, ricercato direttamente con reazioni di riconoscimento che sono specifiche per esso o che tali vengono rese con l'adozione di precise condizioni operative (pH, aggiunta di complessanti, ecc.).

Analisi Qualitativa

Reazioni specifiche e procedimenti sistematici

- Il procedimento per gruppi è molto vantaggioso nel caso di analisi di sostanze la cui composizione sia assolutamente sconosciuta.
- Se però, come accade spesso, la composizione della sostanza da analizzare è approssimativamente nota ed è necessario stabilire soltanto la presenza o l'assenza di determinati elementi, allora l'analisi per riconoscimento individuale risulta più conveniente e più rapida.