

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 2015/2016*

Dott. Giuseppe La Regina



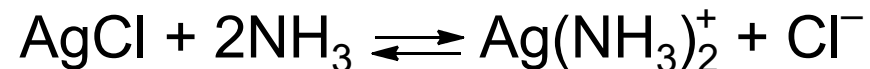
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

*“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.*

Complessi e Precipitazione

Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

- Il cloruro di argento è solubile in ammoniaca secondo la reazione:



- Se supponiamo che, a ridissoluzione completa, si abbia una concentrazione di $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1 \cdot 10^{-2}$, deve essere che $[\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-2}$.
- Pertanto, essendo $P_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 1 \cdot 10^{-10}$, è possibile calcolare che $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$.

Complessi e Precipitazione

Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

- Dalla costante di instabilità del complesso:

$$K_i = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

sostituendo a $[\text{Ag}^+]$ e a $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ i rispettivi valori, si calcola che $[\text{NH}_3] = 0,3\text{N}$.

- Pertanto, la ridissoluzione del cloruro d'argento ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/l) è completa in ammoniaca 0,3N (1 litro).

Complessi e Precipitazione

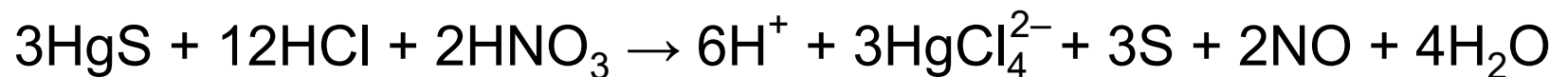
Dissoluzione di un precipitato e formazione di complessi

- Quanto meno solubile è il composto precipitato, tanto più difficilmente esso forma complessi, cioè tanto più difficilmente si ridiscioglie.
- AgCl ($P_s = 1 \cdot 10^{-10}$) si scioglie completamente in ammoniaca 0,3N; AgBr ($P_s = 1 \cdot 10^{-13}$) si scioglie completamente solo in ammoniaca 3N; AgI ($P_s = 1 \cdot 10^{-16}$) non si scioglie apprezzabilmente neanche in ammoniaca concentrata.

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: solfuro di mercurio

- Alcuni solfuri, come quello di cadmio, sono solubili in acido cloridrico; altri, come il solfuro di arsenico, si sciolgono in acido nitrico.
- Il solfuro di mercurio(II), HgS, non è solubile né in acido cloridrico né tanto meno in acido nitrico, ma è solubile in acqua regia secondo la reazione:

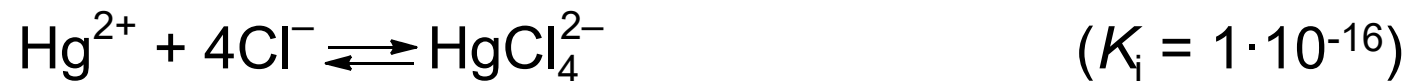
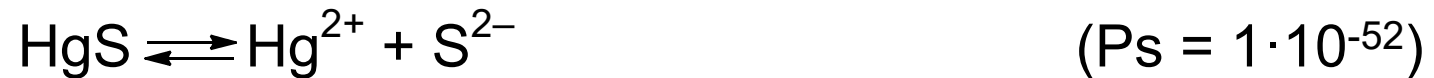


in quanto è necessaria l'azione complessante dello ione Cl^- e ossidante di HNO_3 .

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: solfuro di mercurio

- Si prendano in considerazione gli equilibri:



- Gli ioni S^{2-} provenienti dal primo equilibrio vengono ossidati dall'acido nitrico formando zolfo (o solfato).
- Gli ioni Hg^{2+} che contemporaneamente si liberano vengono impegnati nel secondo equilibrio formando il complesso HgCl_4^{2-} .

Complessi e Precipitazione

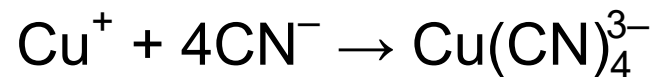
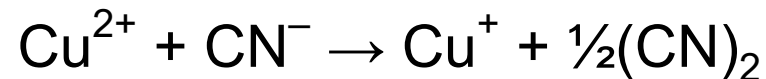
Applicazioni: solfuro di mercurio

- In assenza di HNO_3 , entrambi gli equilibri sono spostati a sinistra; in assenza di HCl , l'ossidazione degli ioni solfuro risulta estremamente lenta.

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

- Nelle soluzioni contenenti rame(II) e cadmio(II) si può riconoscere il cadmio precipitandolo come solfuro, dopo aver mascherato il rame(II) mediante cianuro.
- Infatti, il rame(II) reagisce con il cianuro riducendosi a rame(I) e formando un complesso cianocuprato(I), secondo la reazione:



Complessi e Precipitazione

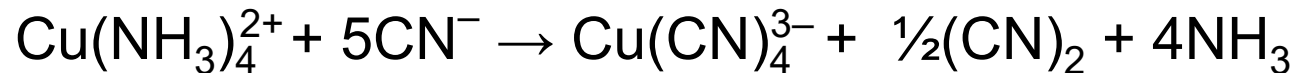
Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

- Per la grande stabilità del complesso ($pK_i \approx 28$), la concentrazione degli ioni Cu^+ liberi diventa tanto piccola che la precipitazione del rame come solfuro di rame(I) risulta impossibile.
- Nelle medesime condizioni, il cadmio, che forma con il cianuro complessi analoghi ma meno stabili ($pK_i \approx 17$), precipita con H_2S come CdS .
- Pertanto, in presenza di un eccesso di KCN , risulta possibile separare il cadmio dal rame precipitando il cadmio come solfuro.

Complessi e Precipitazione

Applicazioni: separazione del rame dal cadmio

- In pratica, si parte da una soluzione ammoniacale, nella quale il rame(II) ed il cadmio(II) sono presenti in forma di aminocationi.
- Si aggiunge una soluzione di KCN fino a far scomparire la colorazione blu dovuta al complesso ammoniacale del rame(II):



- Infine, si tratta con H_2S , che, in queste condizioni, fa precipitare solo il solfuro di cadmio.

Complessi e Precipitazione

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

- Gli elementi che formano con l'ammoniaca complessi stabili e utilizzabili nell'analisi, si trovano nella zona centrale del sistema periodico:

(Cr)	(Mn)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		(Ru)	Rh	Pd	Ag	Cd
		(Os)	Ir	Pt	Au	Hg

- I complessi costituiti da un catione circondato da molecole di NH_3 prendono il nome di *aminocationi*.

Complessi e Precipitazione

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

- Il cromo forma complessi amminocromici, di formula $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, abbastanza stabili a freddo ma instabili a caldo.
- Gli amminocomplessi del manganese(II) sono instabili anche a freddo, e comunque non si formano se non in ambiente anidro.
- Il ferro è un caso limite: in presenza di ammoniaca il ferro(II) forma complessi, di formula $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, abbastanza stabili, o almeno tanto stabili da impedire la completa precipitazione dell'idrossido $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Complessi e Precipitazione

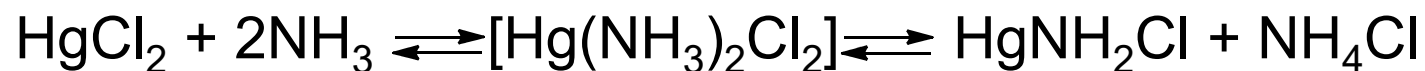
Reazioni del mercurio (I) e (II) con l'ammoniaca

- Il ferro(III), invece, non forma amminocomplessi stabili: raggiunto un certo pH, si forma l'idrossido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ che precipita.
- Gli elementi più elettronegativi del gruppo, avendo una più elevata affinità per l'azoto, possono addirittura sostituire l'idrogeno dell'ammoniaca per formare *ammidi*, cioè composti che contengono lo ione NH_2^- , o finanche *azidi*, che contengono lo ione N_3^- .

Complessi e Precipitazione

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

- Il mercurio forma ammidi molto facilmente; in particolare, il mercurio(II) reagisce istantaneamente secondo la reazione:



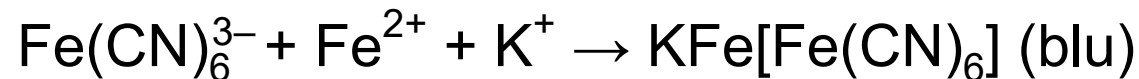
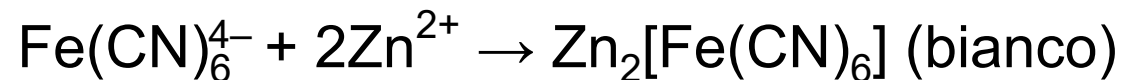
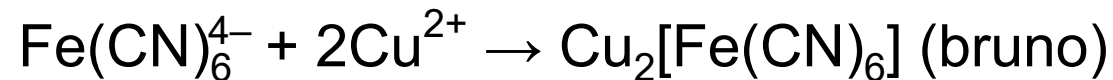
- Il mercurio(I) reagisce anch'esso rapidamente, ma disproporziona formando clorammine di mercurio(II) e mercurio metallico:



Complessi e Precipitazione

Complessi poco solubili

- Anche gli ioni complessi possono formare composti poco solubili;
ad esempio:

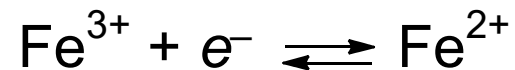


- La formazione di tali composti, poco solubili e di colore caratteristico, viene utilizzata per la ricerca analitica del ferro, del rame, ecc.

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- Il potenziale di una coppia redox può variare sensibilmente a causa della formazione di complessi.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, che dà luogo all'equilibrio:



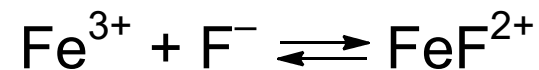
con un potenziale:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- Se alla soluzione vengono aggiunti ioni F^- , gli ioni Fe^{3+} vengono impegnati nella formazione di complessi:



- Diminuendo $[Fe^{3+}]$, diminuisce il rapporto $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ e dalla formula di Nernst risulta che diminuisce anche E , diventando la soluzione più riducente.
- Infatti, il ferro(III) in presenza di ioni F^- non è più in grado di ossidare ad esempio lo ione ioduro a iodio molecolare.

Complessi e Ossidoriduzione

Variazione proprietà ossidoriduttive

- E' dunque possibile modificare, secondo le necessità, il potenziale redox di una data coppia, aggiungendo un opportuno complessante.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Il potenziale di una coppia redox di cui uno ione sia impegnato in un complesso dipende dalla stabilità del complesso stesso e dalla concentrazione del complessante.
- Nel caso della coppia $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in presenza di ioni F^- , poiché il complesso FeF^{2+} ha una costante di instabilità

$$K_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

la concentrazione degli ioni Fe^{3+} è data da:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{F}^-]}$$

- Sostituendo tale valore nell'equazione di Nernst si ha:

$$E = E^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0 + 0,06 \log \frac{K_i [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{F}^-]}$$

da cui si evince che il potenziale è tanto minore quanto minore è K_i (cioè quanto più stabile è il complesso) e quanto maggiore è la concentrazione dello ione complessante.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Se gli ioni di una coppia redox sono entrambi complessati, il potenziale dipende dal rapporto delle costanti di instabilità.
- Pertanto, esso può risultare anche notevolmente diverso dal potenziale della coppia semplice.
- Così, per esempio, la coppia $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ è molto ossidante, mentre la coppia $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ è molto riducente.
- Si consideri una soluzione contenente la coppia redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, che è molto ossidante, avendo un potenziale:

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

- Se si aggiungono ioni CN^- in quantità sufficiente, gli ioni Co^{3+} e Co^{2+} vengono entrambi impegnati nella formazione di complessi, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.
- Le costanti di instabilità di questi complessi, $K_i\text{Co(III)}$ e $K_i\text{Co(II)}$, sono tali che il rapporto $K_i\text{Co(III)}/K_i\text{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-44}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Poiché il complesso cianocobaltato(III) è di gran lunga più stabile del cianocobaltato(II), il rapporto $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]$ diminuisce a tal punto che la nuova coppia redox $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ assume un potenziale molto basso.
- Infatti, dalle costanti di instabilità dei complessi, si ha:

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_i \text{Co(III)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6} \quad [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_i \text{Co(II)} [\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

- Tali valori rappresentano le concentrazioni degli ioni Co^{3+} e Co^{2+} liberi, presenti in quantità piccolissime e non misurabili direttamente, in equilibrio con gli ioni cianocomplessi corrispondenti.
- Sostituendo tali valori nella formula di Nernst, si ha:

$$E = 1,8 + 0,06 \log \frac{[K_3\text{Co(III)}]}{[K_3\text{Co(II)}]} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(CN)}_6^{3-}]}{[\text{Co(CN)}_6^{4-}]}$$

Complessi e Ossidoriduzione

Influenza della costante di instabilità sul potenziale

cioè la coppia $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ ha un potenziale normale $E^0 = 1,8 + 0,06 \log 1 \cdot 10^{-44} = -0,8 \text{ V}$, il cui segno negativo indica che la soluzione è diventata riducente.

- In generale, tutti i complessi di cobalto(II) sono facilmente ossidabili.
- In particolare, il complesso $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ si ossida all'aria, formando $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- La formazione di complessi può stabilizzare certi stati di ossidazione che ordinariamente sono poco stabili.
- Così, ad esempio, se un sale di manganese(II) viene trattato con un ossidante in presenza di ossalati, l'ossidazione dello ione Mn^{2+} si ferma a Mn^{3+} per la formazione di un complesso stabile $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ($\text{pK}_i \approx 20$).
- Precisamente, il manganese(III) viene complessato dagli ioni ossalato molto più fortemente di Mn^{II} e Mn^{IV} .

Complessi e Ossidoriduzione

Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- Per le coppie $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ e $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ i potenziali sono:

$$E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{III}}]}{[\text{Mn}^{\text{II}}]} \quad E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Mn}^{\text{IV}}]}{[\text{Mn}^{\text{III}}]}$$

- Nelle suddette condizioni, il rapporto $[\text{Mn}^{\text{III}}]/[\text{Mn}^{\text{II}}]$ diminuisce e quindi diminuisce anche il potenziale E_1 ; di conseguenza Mn^{II} diventa più riducente, cioè più ossidabile.
- Viceversa, il rapporto $[\text{Mn}^{\text{IV}}]/[\text{Mn}^{\text{III}}]$ aumenta e quindi aumenta anche il potenziale E_2 ; di conseguenza Mn^{IV} diventa più ossidante, cioè più riducibile.

Complessi e Ossidoriduzione

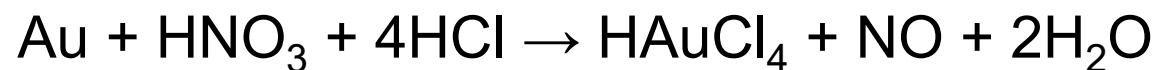
Stabilizzazione di uno stato di ossidazione

- Data la differenza fra E_2 e E_1 , per ossidazione del manganese(II) oppure per riduzione del manganese in stati di ossidazione elevati, si arriva facilmente a Mn^{III} , cioè ad uno stato di ossidazione che, in ambiente acido, non si potrebbe ottenere in nessun altro modo.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli nobili con acqua regia

- L'oro è un metallo nobile ($E^0\text{Au}^{3+}/\text{Au} = 1,4 \text{ V}$) e non viene attaccato né dall'acido cloridrico né dall'acido nitrico.
- L'acqua regia, che è una miscela di acido cloridrico (3 volumi) e di acido nitrico (1 volume), non può essere ovviamente più ossidante dell'acido nitrico concentrato; ciononostante, essa attacca l'oro perché forma complessi cloroaurati:



- Infatti, la coppia $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ ha un potenziale $E^0 = 1 \text{ V}$.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco del mercurio con acido iodidrico

- Il mercurio è un metallo nobile ($E^0\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} = 0,8 \text{ V}$) e, pertanto, non viene attaccato dagli acidi non ossidanti.
- Tuttavia, la grande stabilità del complesso che esso forma con gli ioni ioduro fa sì che il mercurio sia solubile in acido iodidrico con svolgimento di idrogeno:

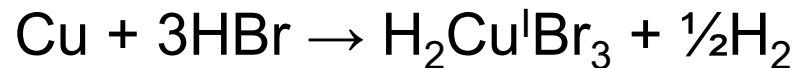


- Questa reazione non è in contraddizione col fatto che il mercurio ha un potenziale più elevato dell'idrogeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco del mercurio con acido iodidrico

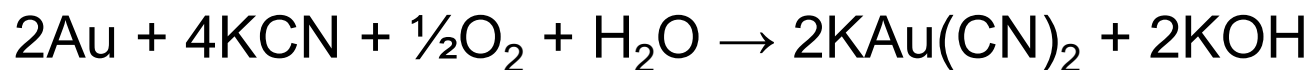
- Infatti, poiché il complesso HgI_4^{2-} è scarsamente dissociato, la concentrazione dello ione Hg^{2+} nella soluzione risulta estremamente bassa.
- Il potenziale del mercurio è dato dall'espressione $E = E^0 + 0,06 \log [\text{Hg}^{2+}]$; quando il termine logaritmico assume, come in questo caso, un valore molto negativo, il potenziale E può diventare negativo, cioè minore del potenziale dell'idrogeno.
- Analogamente si comporta il rame con l'acido bromidrico:



Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con cianuri

- L'oro in presenza di cianuri forma un complesso cianaurato $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ molto stabile; il potenziale di ossidoriduzione è $E = \text{Au}^+/\text{Au} = 1,7 + 0,06 \log [\text{Au}^+]$.
- Poiché la concentrazione di $[\text{Au}^+]$ risulta molto piccola, il potenziale $E_{\text{Au}^+/\text{Au}}$ diminuisce tanto che, in presenza di ossigeno atmosferico, l'oro si ossida facilmente:



- Analogamente l'argento in presenza di ioni CN^- forma un complesso $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, molto stabile.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con cianuri

- In questo caso il potenziale, diminuendo, diventa negativo, sicchè l'argento si scioglie nelle soluzioni di cianuro con svolgimento di idrogeno:



- In modo del tutto analogo, si comporta anche il rame.

Complessi e Ossidoriduzione

Attacco di metalli con acido fluoridrico

- L'acido fluoridrico è un acido piuttosto debole; ciononostante alcuni metalli (wolframio, tantalio, ecc.) vengono attaccati facilmente dall'acido fluoridrico (puro o in miscela con HNO_3), a causa della formazione di complessi fluorometallati.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- L'acido fosforico, l'acido arsenico e l'acido silicico possono essere precipitati da soluzioni acide in forma di eteromolibdati, cioè come sali degli acidi eteropolimolibdici: $\text{H}_3\text{PO}_4[(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$, $\text{H}_2[\text{SiO}_3(\text{MoO}_3)_{12}]$.
- In tali complessi il molibdeno(VI) acquista un potere ossidante che non si riscontra né nell'acido molibdico libero né nei molibdati semplici.
- Evidentemente il legame coordinativo innalza il potenziale di ossidazione del molibdeno.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Così, per esempio, gli ioduri non vengono ossidati dai molibdati in soluzione acida neanche a caldo, mentre l'acido molibdofosforico li ossida completamente anche a freddo.
- Analogamente, la benzidina non viene ossidata dai molibdati semplici o dall'acido molibdico libero, mentre dall'acido molibdofosforico o dal suo sale di ammonio insolubile viene, in soluzione acetica, ossidata immediatamente.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Questo comportamento degli eteropoliacidi rispetto alla benzidina consente di aumentare notevolmente la sensibilità della ricerca degli acidi fosforico, arsenico e silicico.
- La reazione di ossidazione della benzidamina è indipendente dalla formazione di un vero e proprio precipitato dell'eteropoliacido, essendone sufficiente la presenza in soluzione.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Inoltre, l'intensa colorazione blu, derivante sia dall'ossidazione della benzidina, sia dalla riduzione dell'acido molibdico a "blu di molibdeno", contribuisce a rendere ancora più sensibile il saggio di riconoscimento.
- Dato che la reazione con la benzidina è una caratteristica del legame coordinativo del molibdeno negli eteropoliacidi, essa è comune agli anioni fosfati, arseniati e silicati.
- Tuttavia, in particolari condizioni, è possibile riconoscere l'anione fosfato anche in presenza degli altri due.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Per la ricerca si versano sopra un pezzo di carta da filtro una goccia della soluzione acida in esame, una goccia della soluzione di molibdato ammonico e una goccia di benzidina.
- Successivamente, si espone la carta ai vapori di ammoniaca; quando l'acidità è quasi neutralizzata, si forma una macchia blu.
- L'acido arsenico non reagisce in queste condizioni, perché la formazione del complesso molibdoarseniato avviene a freddo molto lentamente.

Complessi e Ossidoriduzione

Riconoscimento dei fosfati

- Se al reattivo molibdico si aggiunge il 20% di acido tartarico, la reazione permette di riconoscere esclusivamente l'acido fosforico in presenza dell'acido arsenico e dell'acido silicico.
- L'acido tartarico, infatti, è in grado di formare complessi stabili con gli acidi silicico e arsenico, ma non con l'acido fosforico, il quale forma egualmente il complesso molibdofosforico.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Negli atomi e negli ioni, gli elettroni possono occupare solo determinate posizioni, o meglio, possono trovarsi in determinati livelli energetici.
- Nello stato normale (stato fondamentale) gli elettroni occupano il livello che ha minore energia.
- Per effetto di determinate eccitazioni si può avere nell'atomo un apporto di energia, per cui uno o più elettroni vengono elevati su livelli più lontani dal nucleo.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Questi elettroni eccitati tendono a ritornare allo stato fondamentale, emettendo la differenza di energia tra lo stato eccitato e lo stato fondamentale.
- Tale energia viene emessa in forma di energia radiante, avente lunghezza d'onda ed intensità caratteristiche.
- Qualsiasi sostanza, opportunamente eccitata, può emettere energia radiante, rivelabile eventualmente con un adeguato strumento.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Il diagramma che riporta in ascisse le lunghezze d'onda e in ordinate le corrispondenti intensità prende il nome di *spettro di emissione* della sostanza.
- Le sostanze solide e liquide danno in genere spettri continui, cioè costituiti da radiazioni, più o meno intense, di qualsiasi lunghezza d'onda.
- Le sostanze gassose o vaporizzate danno spettri discontinui, cioè costituiti da radiazioni corrispondenti solo a determinate lunghezze d'onda.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Gli spettri discontinui, a loro volta, possono essere a *bande* o a *righe*.
- Gli *spettri a bande* sono costituiti da varie radiazioni, ciascuna delle quali comprende brevi intervalli di lunghezze d'onda; essi sono dati da sostanze gassose allo stato di molecole.
- Gli *spettri a righe* sono costituiti da radiazioni singole e ben determinate; essi sono dati da sostanze gassose (o vaporizzate) allo stato di atomi o di ioni.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Gli spettri di emissione variano al variare delle condizioni di eccitazione.
- Tuttavia, una volta fissate le condizioni, diventano caratteristici delle varie sostanze, particolarmente quelli a righe, che perciò sono i più usati per l'analisi chimica.
- Infatti, poiché i livelli di ogni elemento sono definiti e limitati, deve essere definito e limitato anche il numero di righe dello spettro.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione

- Le diverse righe hanno un'intensità relativa caratteristica che dipende dalla probabilità che il "salto" tra 2 livelli energetici abbia luogo; entro certi limiti, l'intensità è indipendente dall'eccitazione.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: metodi di eccitazione

- Il metodo più semplice è il riscaldamento con la fiamma; l'apporto di energia in tal caso è piuttosto limitato, sicché solo poche sostanze (metalli o ioni alcalini e alcalino terrosi, sali di rame e borati) danno i relativi spettri.
- Le radiazioni emesse al disotto di 400 °C sono radiazioni termiche che non vengono percepite dall'occhio umano.
- L'emissione di radiazioni visibili al di sotto di 400 °C deve essere considerata come dovuta a fenomeni di luminescenza.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: metodi di eccitazione

- Il metodo del riscaldamento con la fiamma oltre che molto semplice ha il vantaggio di dare, a causa della bassa energia di attivazione, uno spettro molto semplice, costituito solo da poche righe caratteristiche e facilmente riconoscibili.
- Altri mezzi di eccitazione sono rappresentati dall'*arco voltaico* e dalla *scintilla elettrica*.
- L'*arco voltaico* si ottiene applicando una differenza di potenziale di 100-200 V a 2 elettrodi di grafite, cui si fa aderire la sostanza da analizzare.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: metodi di eccitazione

- Si ottengono così spettri (a righe) di atomi neutri, che si confrontano con gli spettri riportati in apposite tabelle.
- L'eccitazione con la scintilla, molto più intensa e controllabile di quella ad arco, si ottiene facendo scoccare, con un apparecchio di induzione, una scintilla di frequenza opportuna, lunga 4-5 cm, direttamente fra 2 elettrodi del metallo da analizzare.
- Si ottengono in tal modo spettri in cui predominano le righe di emissione degli atomi allo stato ionizzato.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: metodi di eccitazione

- Altri metodi di eccitazione sono rappresentati dal metodo elettrotermico (fornetto di grafite), plasma ad accoppiamento induttivo e plasma a corrente continua.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- L'esame dello spettro costituisce per alcuni elementi il saggio di riconoscimento più sensibile e specifico.
- In alcuni casi, quando cioè l'eccitazione è seguita alla fiamma e la radiazione emessa è monocromatica (Na, K, Li), è sufficiente l'osservazione del colore che assume la fiamma stessa.
- In generale, però, per uno studio più accurato delle righe, specialmente se l'eccitazione è seguita con l'arco elettrico o con una scintilla, è necessario l'uso dello spettroscopio.

Analisi Spettroscopica

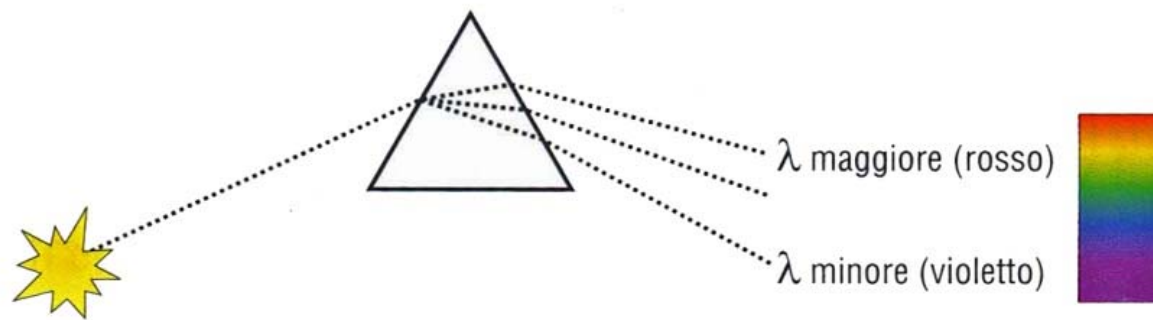
Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Lo spettroscopio è uno strumento che scinde la luce emessa nelle varie righe corrispondenti cioè nelle varie lunghezze d'onda che la costituiscono.
- Lo spettroscopio è fondato sul principio che un raggio di luce policromatica che incida su un prisma di vetro, viene rifratto con diversi indici di rifrazione per le diverse lunghezze d'onda (λ).
- Più esattamente, le radiazioni a minore lunghezza d'onda risultano più deviate.

Analisi Spettroscopica

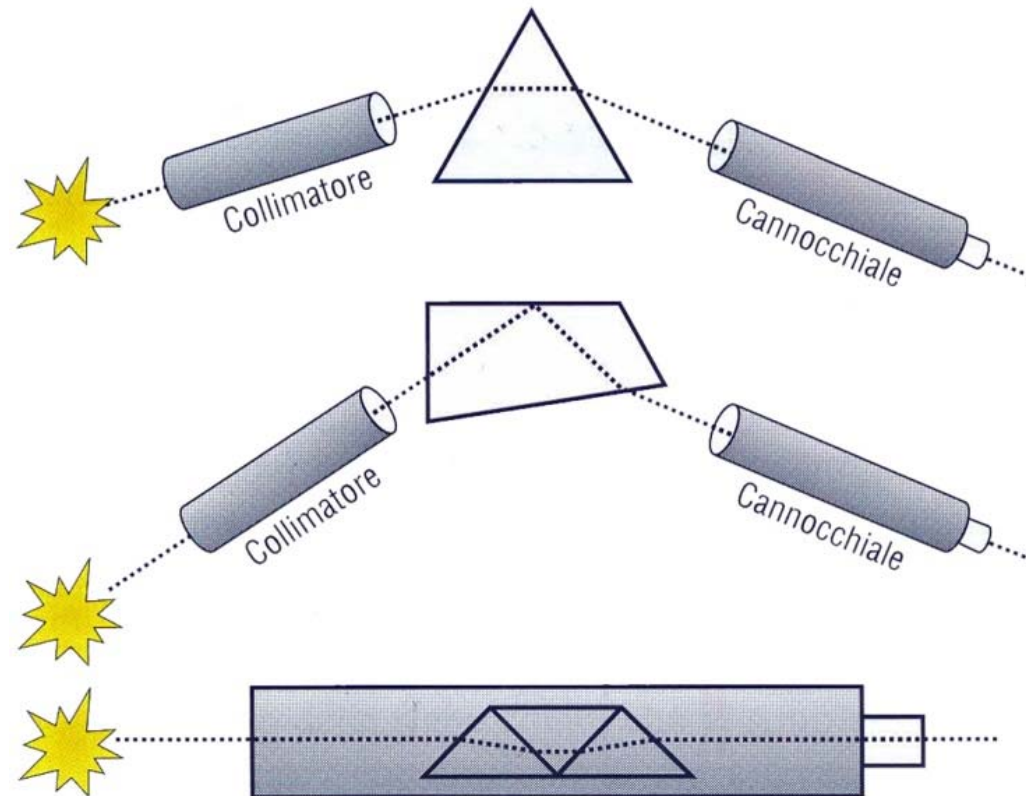
Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Ne risulta una dispersione della luce nelle diverse radiazioni monocromatiche, cioè una scomposizione della luce stessa nei vari colori che la costituiscono.



Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri



Tipi di spettroscopi

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Con i primi 2 tipi di spettroscopio non si ha un esame immediato dell'intero spettro, ma si procede gradualmente all'esame di zone successive.
- Poiché le condizioni ottimali di esame dello spettro si hanno quando l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di emergenza, con lo spettroscopio del primo tipo si esamina lo spettro ruotando il cannocchiale ed il prisma in modo da realizzare costantemente le condizioni ottimali.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Con lo spettroscopio del secondo tipo, le condizioni ottimali vengono realizzate ruotando solo il prisma, mentre il collimatore ed il cannocchiale restano fermi (*spettroscopio a deviazione costante*).
- Lo spettroscopio del terzo tipo, costruito anche in formato tascabile, consente la visione diretta di tutto lo spettro visibile.
- In tutti i casi un adeguato dispositivo permette di leggere su un'apposita scala graduata le lunghezze d'onda corrispondenti alle varie righe dello spettro della sostanza in esame.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Il riconoscimento qualitativo degli elementi si può fare paragonando lo spettro della sostanza con quello degli elementi puri che si suppongono possano essere presenti in essa.
- Altrimenti, si possono misurare le lunghezze d'onda delle righe della sostanza e confrontandole con quelle dei vari elementi ricavate da apposite tabelle.
- Fra tutte le righe di un elemento alcune sono caratteristiche, in quanto, essendo le più intense, sono le ultime a scomparire quando l'elemento viene a trovarsi in quantità infinitesime.

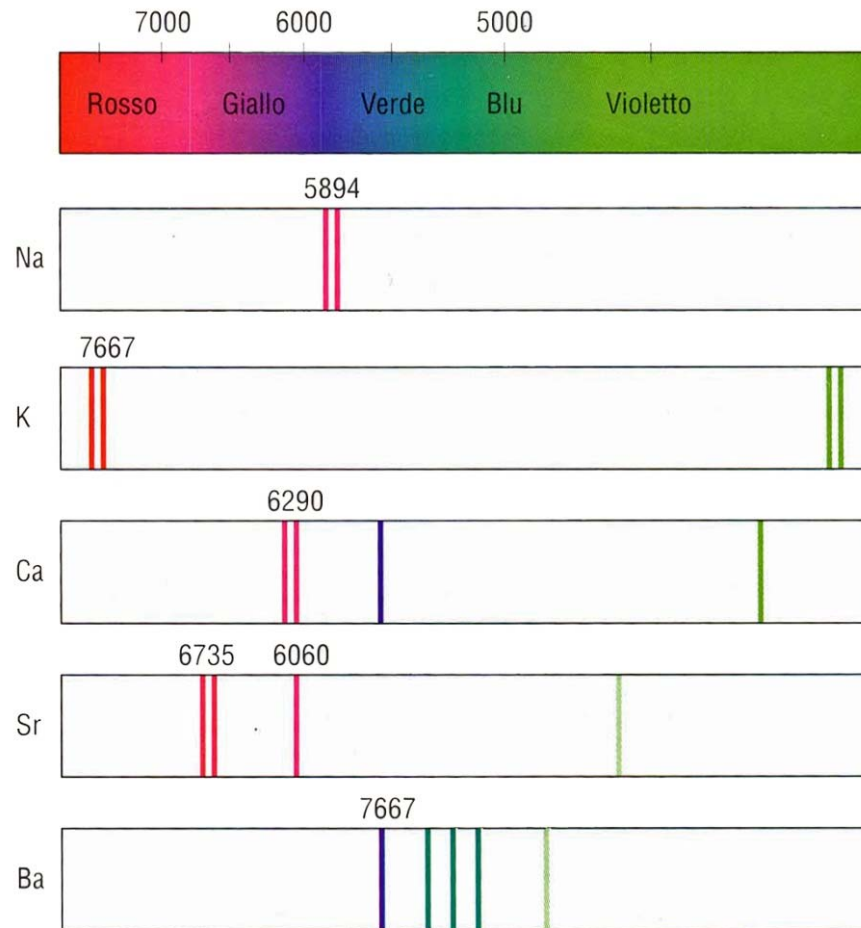
Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri

- Tali righe, note come *ultime*, sono le più utili per il riconoscimento di tracce o di impurezze, anche se queste sono presenti in quantità di $\sim 10^{-8}$ g.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di emissione: esame degli spettri



Righe spettroscopiche di alcuni elementi

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di assorbimento

- Tutti i corpi hanno la capacità di assorbire in maniera diversa alcune radiazioni.
- In generale, quando una radiazione di una determinata lunghezza d'onda colpisce un corpo, una parte di essa viene riflessa, una parte viene assorbita ed una parte attraversa il corpo.
- Il rapporto tra la parte assorbita e quella riflessa varia in genere secondo la lunghezza d'onda.
- Per questa ragione molti corpi risultano colorati se colpiti da luce bianca.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di assorbimento

- Nella maggior parte dei casi la radiazione assorbita viene trasformata in calore.
- Solo in alcuni casi viene trasformata in energia chimica (reazioni fotochimiche).
- In altri casi viene riemessa come radiazione luminosa a lunghezza d'onda diversa (luminescenza, fluorescenza).
- Analogamente all'emissione, l'assorbimento dei solidi e dei liquidi differisce da quello dei gas e dei vapori.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di assorbimento

- I solidi e i liquidi hanno spettri di assorbimento in genere a bande, la cui ampiezza e posizione può variare a seconda delle condizioni e particolarmente della concentrazione e dello spessore dello strato esaminato.
- Sostanze che presentano certe bande di assorbimento nello spettro visibile possono, per altra concentrazione o per altro spessore dello strato, presentare un assorbimento (e quindi un colore) completamente diverso.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di assorbimento

- Mentre lo spettro di assorbimento di una sostanza solida, liquida o in soluzione non ha in genere alcuna relazione con lo spettro di emissione della medesima sostanza, ben diversamente si comportano le sostanze gassose.
- Gli spettri di assorbimento dei gas sono costituiti da bande o da righe, e, come nel caso degli spettri di emissione, quelli a bande sono dovute alle molecole, mentre quelli a righe agli atomi.
- I gas, inoltre, assorbono le medesime radiazioni che essi emettono.

Analisi Spettroscopica

Gli spettri di assorbimento

- Ad esempio, lo spettro della luce solare presenta delle righe scure, la cui posizione coincide con la posizione delle righe chiare che vi sono negli spettri di emissione delle sostanze presenti negli strati più esterni del Sole.
- Il medesimo fenomeno si ha osservando attraverso una fiamma colorata una sorgente luminosa più intensa.
- Come gli spettri di emissione, anche di spettri di assorbimento vengono rilevati ed esaminati, per uno studio esatto delle righe ai fini dell'analisi chimica, mediante lo spettroscopio.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta

- La cromatografia è una tecnica analitica relativamente recente, che si usa per separare i costituenti di una miscela in soluzione, distribuendoli tra 2 fasi immiscibili, di cui una è in movimento rispetto all'altra.
- La *fase stazionaria* può essere solida o liquida; la *fase mobile* può essere una sostanza liquida o gassosa (in quest'ultimo caso si parla di gas cromatografia).

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta

- Si distinguono varie tecniche cromatografiche:
 - la *cromatografia su colonna* si esegue in colonne di vetro riempite di un'opportuna sostanza insolubile;
 - la *cromatografia su strato sottile* si esegue su un sottile strato di sostanza di adsorbente, per esempio su uno strato di gel di silice, che rappresenta la fase stazionaria, disposta su una lastra di vetro, alluminio, ecc.;
 - la *cromatografia su carta* si esegue su strisce di carta speciale, dove la soluzione si muove per capillarità.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta

- Nell'analisi qualitativa inorganica la cromatografia è particolarmente adatta per eseguire separazioni altrimenti difficili.
- Ad esempio, è adatta per separare il platino dai platinoidi, il berillio dall'alluminio, lo scandio dalle altre terre rare, l'afnio dallo zirconio, ecc.
- Inoltre, essa può essere usata non solo per il riconoscimento qualitativo dei vari costituenti ma anche per la loro determinazione quantitativa.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

- Nella cromatografia su carta si pone una piccola quantità della sostanza da analizzare (es., la soluzione acquosa di vari ioni) ad un'estremità di una striscia di carta da filtro.
- Si dispone, quindi, in adatte condizioni un solvente opportuno in modo che dall'estremità della striscia esso diffonda per capillarità lungo la striscia stessa.
- Entro un certo tempo (di solito entro alcune ore) la miscela migra dal punto in cui era stata applicata e si separa, in maggiore o minore misura, nei suoi costituenti.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

- I costituenti della miscela si localizzano in zone separate formando un cromatogramma.
- Le diverse zone, se non sono visibili di per sé, possono essere individuate e rese visibili sotto forma di macchie o bande trattando il cromatogramma con appropriati reattivi chimici (sviluppo del cromatogramma).
- La posizione raggiunta da una determinata sostanza o ione sul cromatogramma viene definita mediante il cosiddetto *rapporti dei fronti o coefficiente R_f* .

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

R_f = spostamento della sostanza/spostamento del solvente

cioè il coefficiente R_f di una sostanza è il rapporto tra la distanza media percorsa dalla sostanza e la distanza media raggiunta dal fronte del solvente, misurate a partire dal punto di applicazione della miscela.

- Più esattamente, queste distanze sono misurate a partire da una «linea di partenza», segnata precedentemente sulla carta.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

- E' stato sperimentato che, fissate le condizioni di operazione, i valori di R_f sono caratteristici per ogni sostanza.
- La separazione per cromatografia su carta è possibile, di solito, quando i valori di R_f differiscono di almeno 0,1.
- La posizione della linea di partenza si può fissare tracciando sulla carta una linea con una matita e ponendo in corrispondenza di questa linea una goccia della soluzione in esame, mediante una micropipetta o una microsiringa.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

- La lunghezza del tratto percorso dalla sostanza o dallo ione viene considerata uguale alla distanza fra la linea di partenza ed il centro della banda.
- Ovviamente possono sorgere incertezze se la banda presenta bordi molto sfumati.
- I valori di R_f risultano abbastanza riproducibili, sicchè si possono ritenere costanti anche nel caso che si voglia identificare una banda su una striscia prendendo come riferimento la posizione di una banda nota.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

- Pertanto, in analisi qualitativa, per riconoscere i vari ioni è sempre necessario conoscere con esattezza il valore di R_f .
- Inoltre, si è trovato che, fissate le condizioni di lavoro (temperatura, carta, solvente, ecc.), i valori di R_f possono essere influenzati da vari fattori tra cui:
 - 1) la presenza di ioni estranei e la loro concentrazione (es., cloruri in separazioni effettuate con soluzione nitrica);
 - 2) acidità della soluzione (es, la presenza di acidi è necessaria per evitare l'idrolisi dei sali);

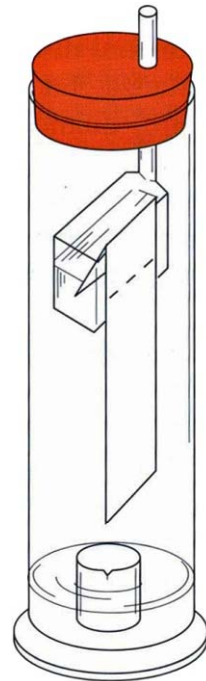
Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: il coefficiente R_f

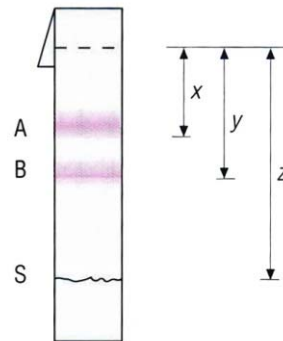
- 3) il tempo impiegato per l'adsorbimento (es., i valori di R_f possono aumentare con il tempo di adsorbimento).
- Si deve aggiungere che un fattore molto importante nella cromatografia su carta è la ripartizione dei composti inorganici tra l'acqua ed un determinato solvente organico.
 - La ripartizione può variare, tra l'altro, per la formazione di complessi fra i cationi ed i solventi organici.

Analisi Cromatografica

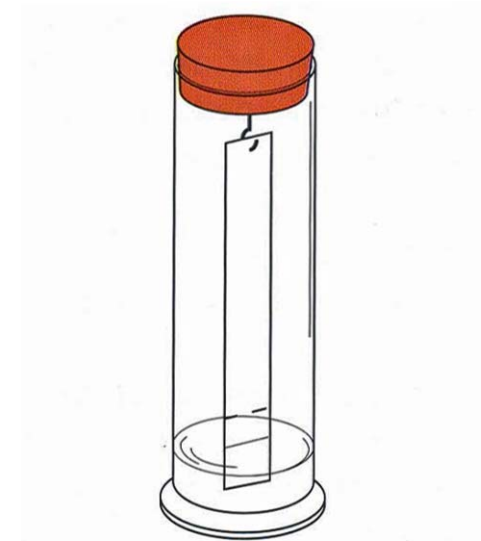
Cromatografia su carta: attrezzatura e procedimento



a)



b)



Cromatografia ascendente

a) Camera cromatografica con una striscia di carta immersa nella navicella. Sulla striscia è segnata la linea di partenza (tratteggiata) e su questa linea si vede la macchia formata dalla goccia di soluzione in esame, all'inizio dell'esperimento.

b) Cromatogramma sviluppato; su di esso si vedono le posizioni di due bande, A e B, e il fronte del solvente S.

Per la sostanza A, si ha $Rf = \frac{x}{z}$. Per la sostanza B, si ha $Rf = \frac{y}{z}$.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: applicazioni

- Mediante cromatografia su carta è possibile separare cloruri, bromuri e ioduri.
- Gli alogenuri debbono essere presenti come sali sodici in soluzione acquosa neutra.
- Il solvente adatto è la piridina contenente il 10% di acqua (v/v) oppure l'acetone contenente il 20% di H₂O (v/v).
- La fase discendente della cromatografia dura circa 2 ore; dopo l'evaporazione del solvente dalla striscia, questa viene irrorata con AgNO₃ 0,1N e con fluoresceina 0,1% in alcol 50%.

Analisi Cromatografica

Cromatografia su carta: applicazioni

- Dopo l'essiccamento, gli alogenuri sono chiaramente visibili come bande caratteristiche che, osservate alla luce ultravioletta, appaiono come macchie scure su uno sfondo fluorescente.

Ione	Piridina 10% H₂O	Acetone 20% H₂O
Cloruro	Rf = 0,25	Rf = 0,50
Bromuro	Rf = 0,47	Rf = 0,60
Ioduro	Rf = 0,70	Rf = 0,77