

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 2016/2017*

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

- 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.

Il 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.

Il 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.

Il 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.

Il 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 eteree 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.

Il 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

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
Li ₂ O	BeO											B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	O	F ₂ O
Na ₂ O	MgO											Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	III A	IV A	VA	VIA	VII A	VIII			I B	II B	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₂	Br ₂ O
Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	Cu ₂ O	ZnO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	La ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Tc ₂ O ₇	RuO ₃	RhO ₂	PdO	Ag ₂ O	CdO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	Po	At
			HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Re ₂ O ₇	OsO ₄	IrO ₂	PtO	Au ₂ O	HgO				—	—
			Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pm	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃

Il 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	VA	VIA	VII A	VIII			IB	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 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.

Il 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.

Il 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*.

Il 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.

Il 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.

Il 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.

Il 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).

Il 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.

Il 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.