

## Anno Accademico 2017/2018

### Esperienza N° 4

#### Determinazione del $\Delta o$ in complessi di Cr(III)

**Testo:** *Microscale Inorganic Chemistry*, Ed. Z. Szafran., R. M. Pike, M. M. Singh, John Wiley & Sons, Inc., pg. 248

*Scopo dell'esperienza:* studiare gli spettri elettronici di alcuni complessi di Cr(III):  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (=  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$ ; i primi due sono commercialmente disponibili, il terzo è stato sintetizzato nell'esperienza 1, l'ultimo verrà sintetizzato in questa esperienza.

Per ogni complesso verrà determinato il  $\Delta o$  e con i dati ottenuti verrà costruita la serie spettrochimica dei leganti.

*Sicurezza:* i composti di cromo sono considerati tossici per ingestione o inalazione.

#### Sintesi di $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$

*Reagenti:*  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etilenediammina, zinco granulare, metanolo, etere etilico.

*Sicurezza:* l'etilendiammina è un liquido nocivo per ingestione, inalazione e assorbimento attraverso la pelle, ed ha un odore irritante, va manipolato sotto cappa.

*Apparecchiatura:* isomantello o drysin, pallone a **due colli** da 25 mL, refrigerante con coni 14/23, becker per bagnomaria, pipetta graduata da 2 mL, propipetta, cilindro graduato da 10 mL, ancorotta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, carta da filtro, beuta codata, bacchetta di vetro, spatola.

*Procedura:* **operare sempre sotto cappa**

*Nota:* per questa sintesi è importante l'ordine di aggiunta dei reagenti: 1. Si scioglie il  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in metanolo a caldo; 2. Alla soluzione verde così ottenuta si aggiunge lo zinco metallico; 3. Appena si osserva una variazione di colore si aggiunge l'etilendiammina tutta in una volta, togliendo il pallone di reazione dal bagnomaria.

Nel pallone da 25 mL si scioglie 1.00 g di  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $3.75 \cdot 10^{-3}$  mol) in 3 mL di metanolo, a caldo; alla soluzione verde così ottenuta si aggiungono 376 mg di zinco granulare (prima va trattato velocemente con HCl 4 M per sciogliere l'eventuale strato di ZnO, lavare **molto bene** con acqua e poi usarlo per la reazione), e il tutto viene riscaldato a riflusso a bagnomaria per qualche minuto. Si toglie dal bagno a caldo, e dal collo laterale si aggiungono in un'unica volta 5.0 mL (... mol) di etilendiammina. Terminata l'aggiunta, si rimette nel bagnomaria e si mantiene a riflusso, con un ricadere energetico, per 1 h. Quindi si raffredda a temperatura ambiente, si filtra, si elimina lo zinco non reagito con le pinzette. Il solido giallo ottenuto viene lavato parecchie volte con una soluzione al 10 % di etilendiammina in metanolo, fino a che il filtrato è incolore. Infine si lava con etere dietilico e si asciuga sotto vuoto.

*Tempo richiesto:* 1.5 h per la sintesi e 1.5 h per la registrazione degli spettri.

**Caratterizzazione dei prodotti.-** Per ciascuno dei 4 complessi preparare una soluzione di opportuna concentrazione ( $\epsilon$  tra 10 e 100  $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$ ): il solvente impiegato è l'acqua, tranne che per il  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ , per il quale si usa il toluene (usare per questa soluzione delle celle in **quarzo**). Per ciascuno dei complessi si otterranno due bande di assorbimento: determinare la lunghezza d'onda dell'assorbimento a più bassa energia. Trasformare la lunghezza d'onda (espressa in nm) in unità di frequenza ( $\text{cm}^{-1}$ ).

*Suggerimenti per la relazione:*

Per il composto sintetizzato indicare le reazioni chimiche su cui si basa la sintesi, le moli dei composti impiegati, la resa del prodotto ottenuto in grammi e la resa percentuale. Costruire una tabella in cui per ogni complesso si riporti il valore di lunghezza d'onda della banda di interesse e il  $\Delta_o$  sia in  $\text{cm}^{-1}$  che in  $\text{kJ mol}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1} = 0.01196 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Riportare la scala della serie spettrochimica dei leganti utilizzati.

**Valori di concentrazione molare consigliati e di  $\epsilon$  (indicativi):**

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2][\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 20 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{NO}_3]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 15 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Cl}]_3$	$1.00 \cdot 10^{-2} \text{M}$	$\epsilon = 80 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	$2.00 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$\epsilon = 70 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$