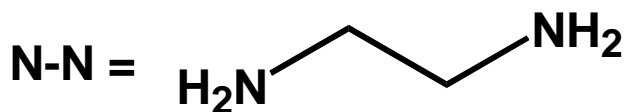
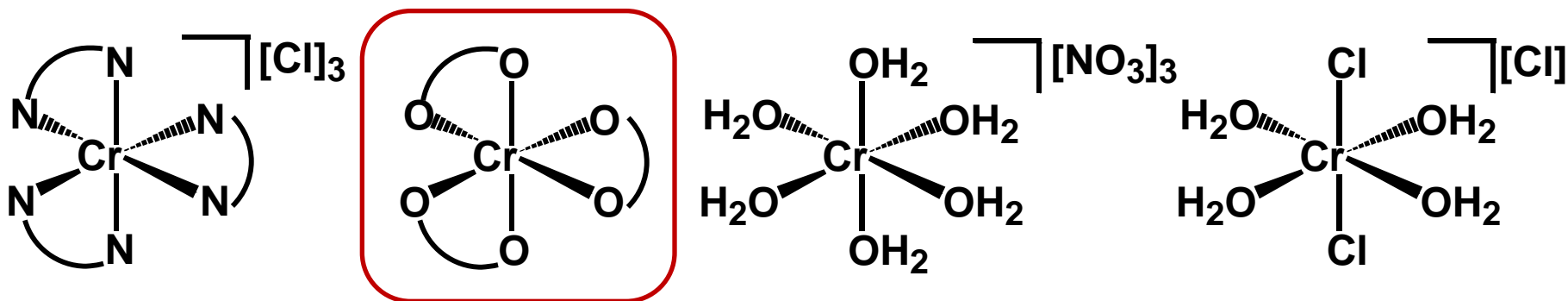


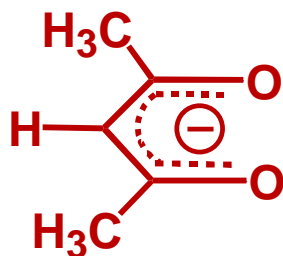
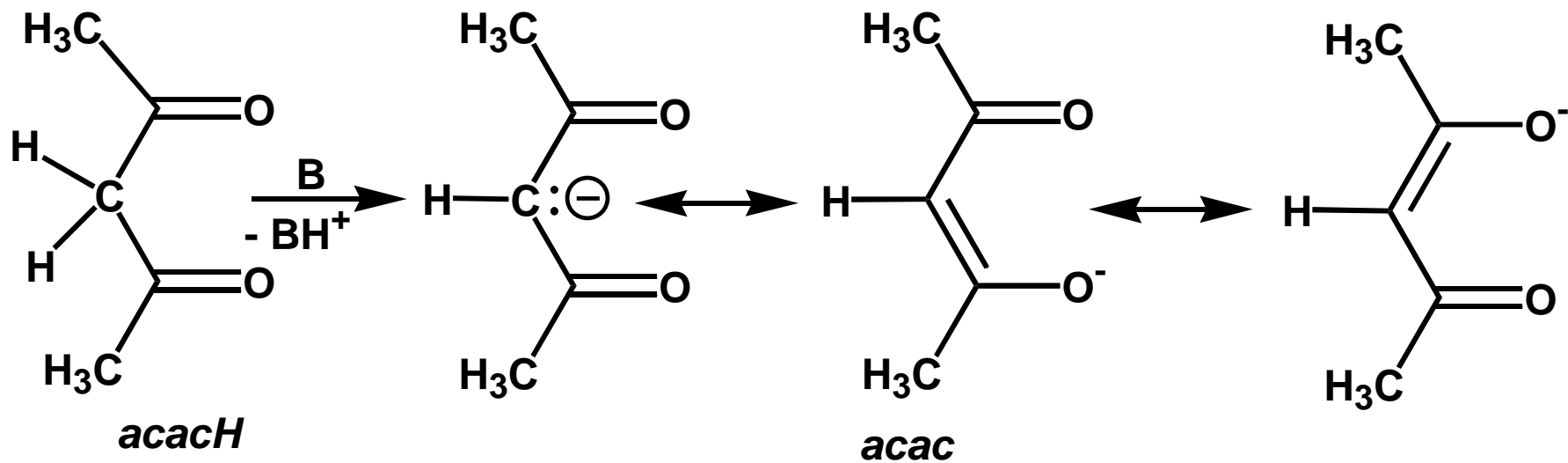
ESPERIENZA 1

Determinazione del Δ_o di una serie di complessi di Cr^{3+}
e verifica della serie spettrochimica

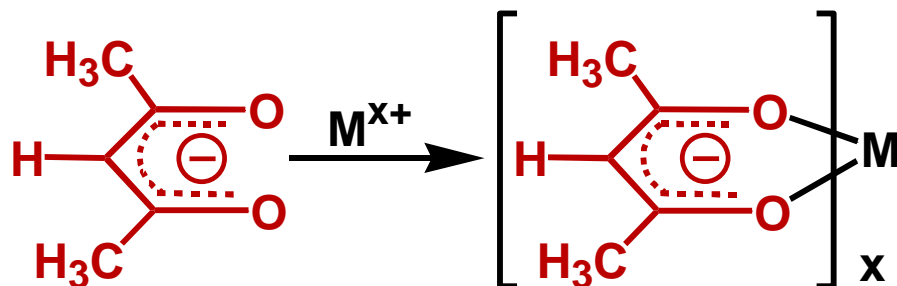
I complessi studiati:



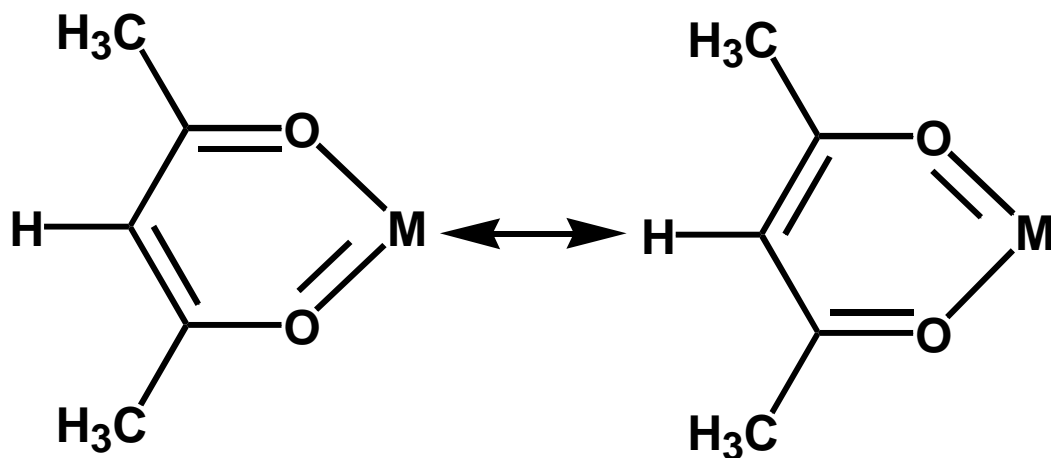
Il comportamento acido/base del 2,4-pentandione



La **coordinazione** dello ione acetilacetonato ai metalli di transizione



Altre **forme di risonanza** dovute alla coordinazione



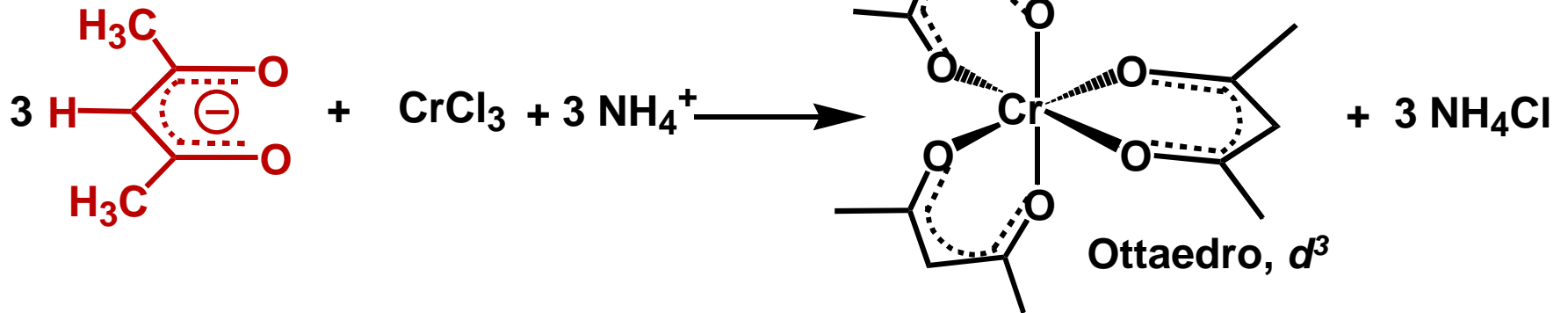
Distanze di legame a due a due **uguali**: M-O, C-O, C-C

Sintesi di $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$

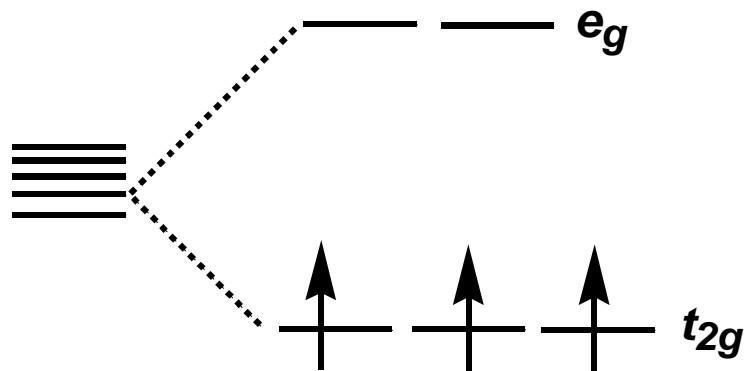
Idrolisi dell'urea



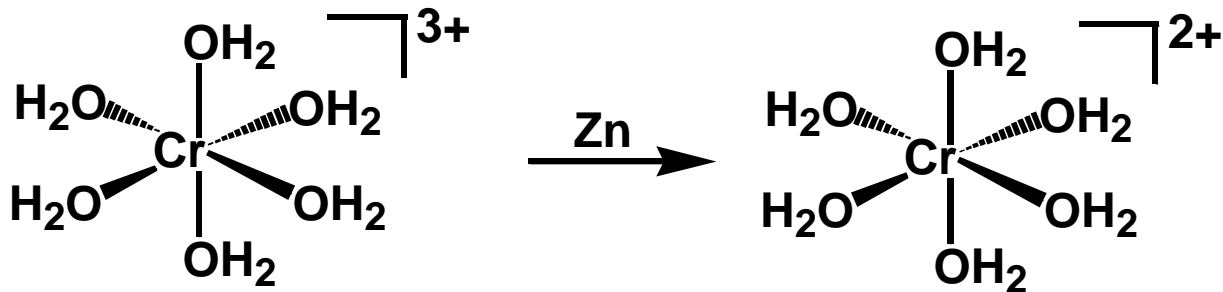
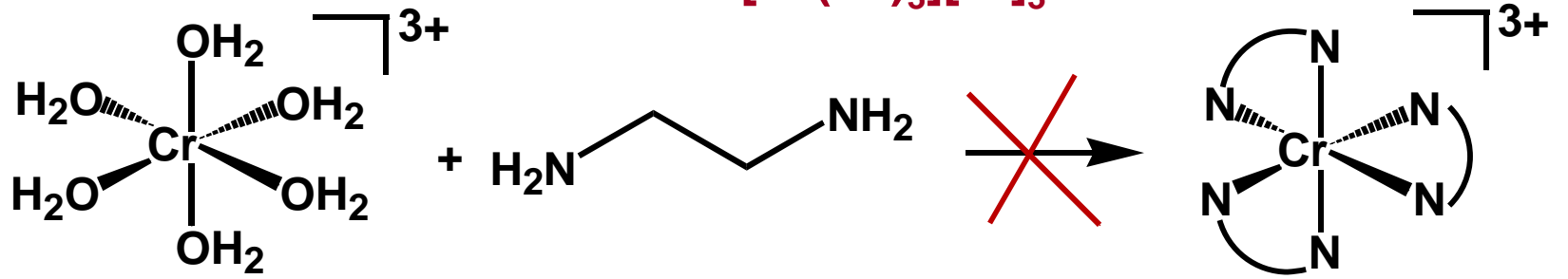
Sintesi del complesso



paramagnetico



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



Stechiometria?

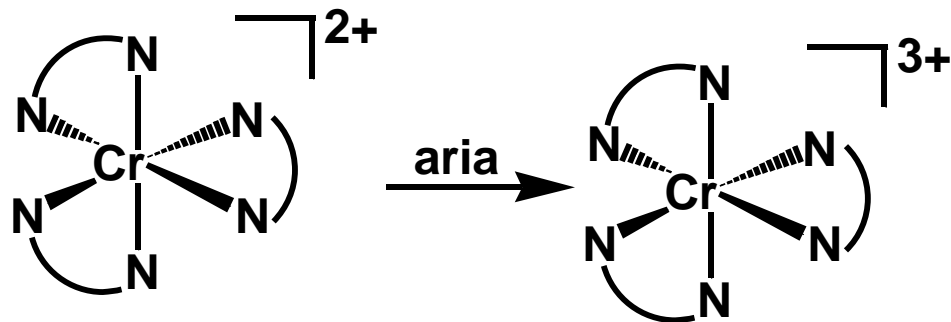
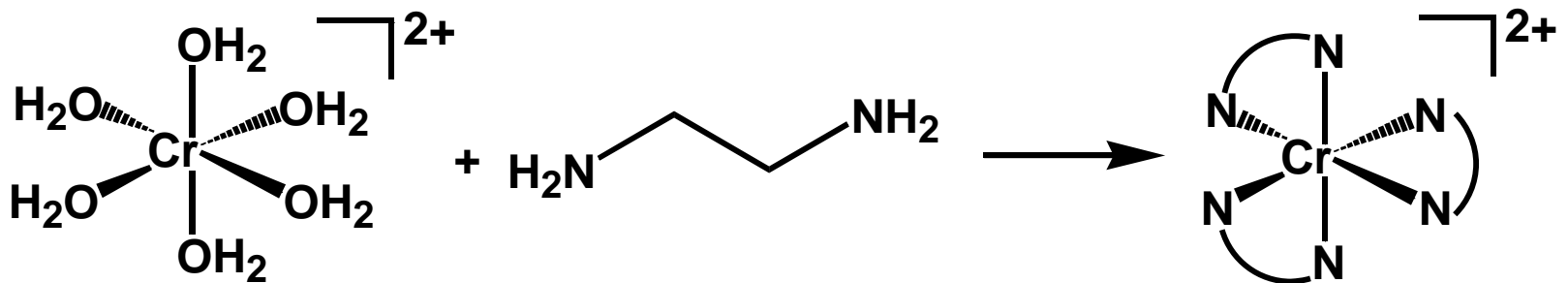


Table 19.9 Intensities of spectroscopic bands in 3d complexes

Band type	$\epsilon_{\text{max}}/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Spin-forbidden	< 1
Laporte-forbidden <i>d-d</i>	20–100
Laporte-allowed <i>d-d</i>	<i>ca</i> 250
Symmetry-allowed (e.g. CT)	1000–50 000

Table 19-9

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

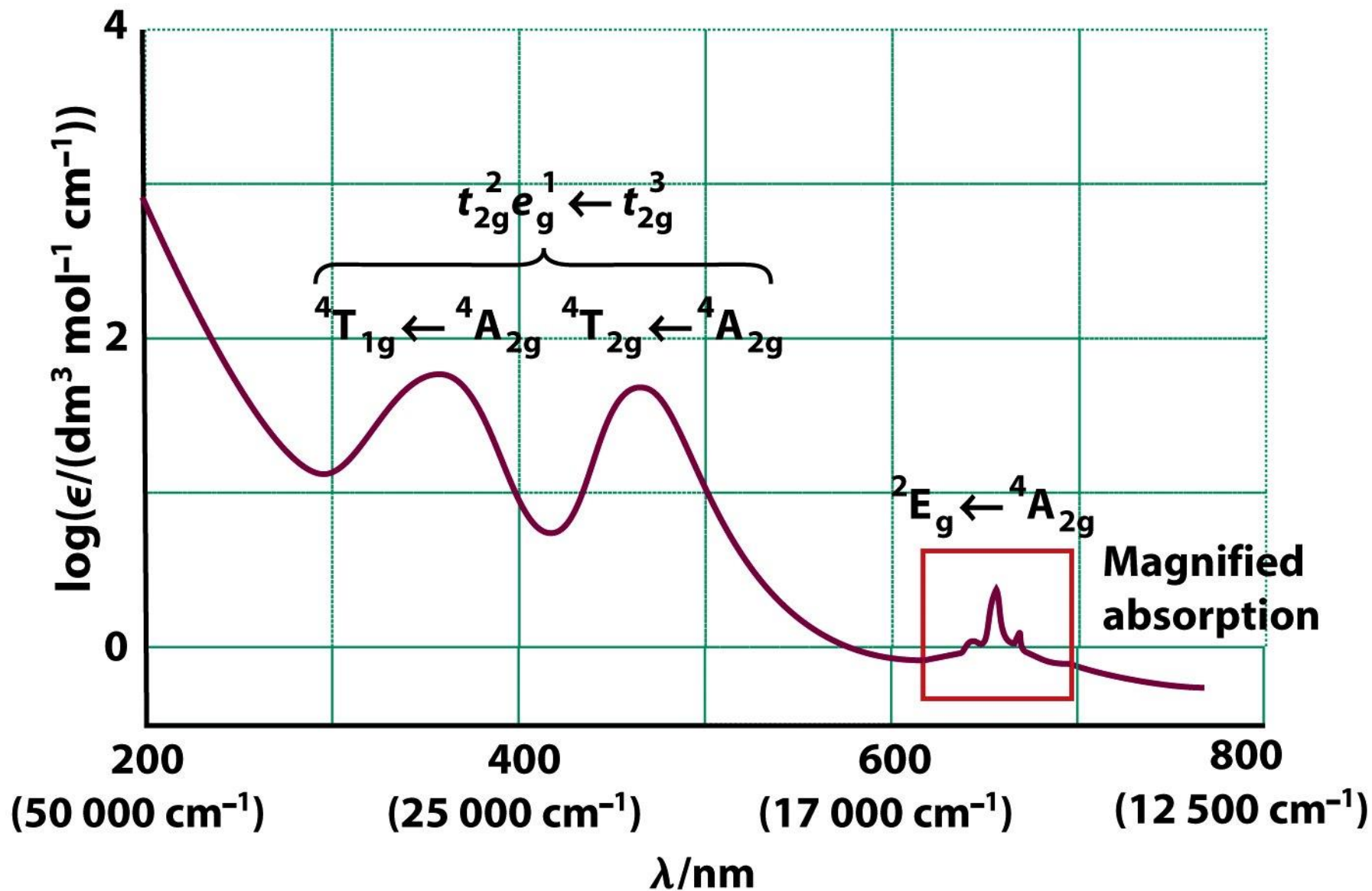


Figure 19-19

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Analisi spettroscopica

La legge di Lambert e Beer: $A = \epsilon b c$

Preparare una soluzione per ogni complesso tale per cui $A \leq 1$,
tenendo presente che ϵ è compreso tra **10 e 100 cm⁻¹ M⁻¹**.

Gli ioni **d³** danno **3 bande di assorbimento**:



Nel **Visibile**

Nell'**U. V.**

Analisi spettroscopica

Metodo 1:

Si considera solo la banda, nel **Visibile**, a più bassa energia



Relazioni utili:

$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

$$\Delta E = \frac{(6.623 \cdot 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})}{\lambda \text{ m}} \times (6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \Delta o \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 0.01196 \text{ k J mol}^{-1} \implies \Delta o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

Analisi spettroscopica

Metodo 2:

Si considerano entrambe le bande nel **Visibile**



Si utilizza il diagramma di **Tanabe - Sugano**

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = n \quad \lambda_1 \text{ e } \lambda_2 \text{ si esprimono in cm}^{-1}$$

Con il righello si cerca sul diagramma l'ascissa corrispondente ad **n**, che è il valore di $\Delta o/B$.

Sull'ordinata si legge il valore di **E/B** corrispondente alla banda a minore energia λ_1 : es. **m**.

Conosco **E (cm⁻¹)**, è il valore sperimentale di λ_1 , per cui posso ricavare **B = E/m**.


$$\Delta o / B = n \implies n B = \Delta o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

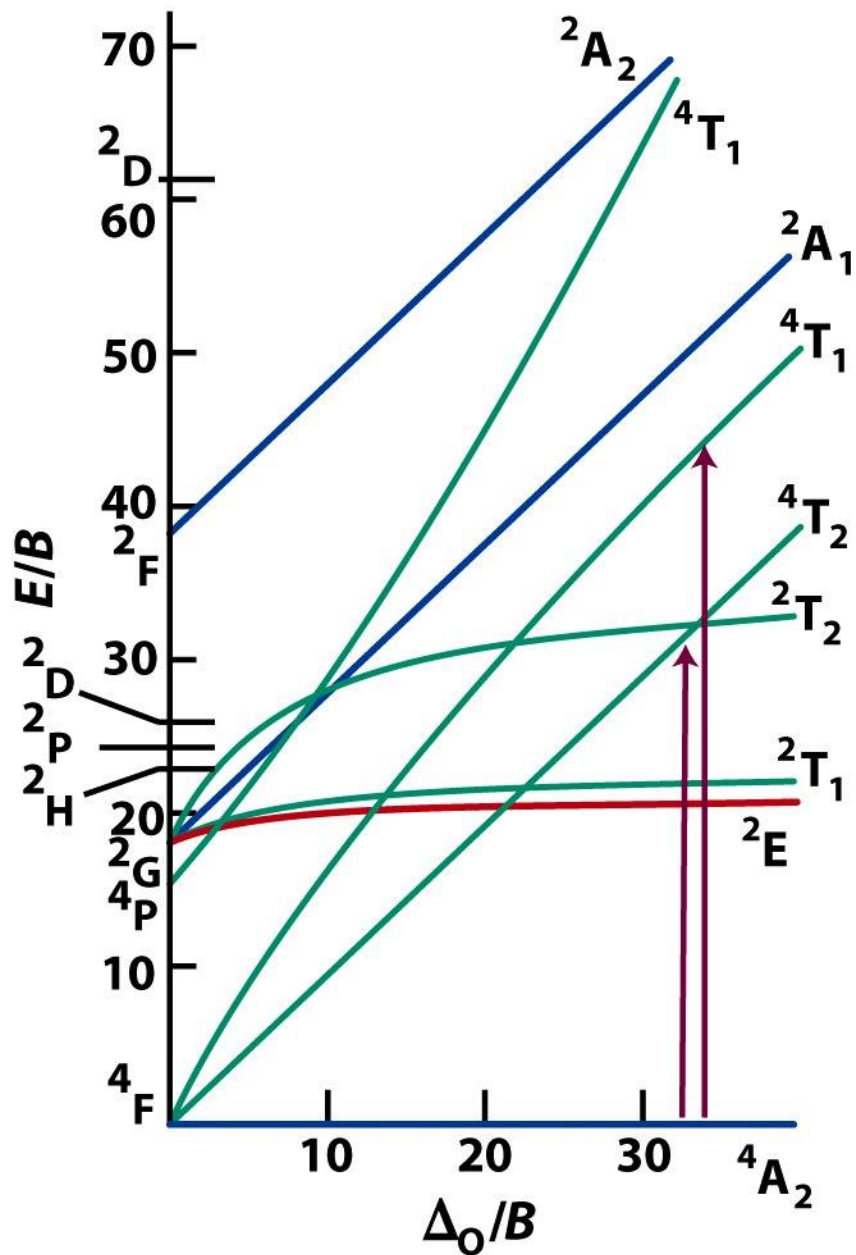


Figure 19-27

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Analisi spettroscopica

Tabella 1

Complesso	MM (g/mol)	V_{sol} (mL)	M (mol/L)
-----------	------------	-----------------------	-----------

Tabella 2

Complesso	λ_1 (cm ⁻¹)	A_{λ_1}	ϵ_{λ_1} (cm ⁻¹ M ⁻¹)	λ_2 (cm ⁻¹)	A_{λ_2}	ϵ_{λ_2} (cm ⁻¹ M ⁻¹)
-----------	---------------------------------	-----------------	---	---------------------------------	-----------------	---

Tabella 3

Complesso	Δo (kJ mol ⁻¹)	Δo (cm ⁻¹)	Δo (cm ⁻¹) _{TS}
-----------	------------------------------------	--------------------------------	--

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSintro.html>

Accorgimenti sperimentali

La sintesi del $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$:

1. Riscaldare bene nel bagnomaria per fare avvenire la reazione di decomposizione dell'urea con produzione di ammoniaca. Potete verificarla con la cartina al tornasole sui vapori in uscita dalla beuta.

Le soluzioni dei complessi per le misure UV-Visibile vanno fatte in **acqua**, ad eccezione di quella del $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ che va fatta in **toluene**.

Per le misure spettrofotometriche delle soluzioni **acquose** si usano le **celle in plastica**, per quelle della soluzione in **toluene** si usano le **celle in quarzo**, molto costose.

Le celle vanno toccate solo sul **lato opaco**;

Vanno messe nello spettrofotometro sempre con la **stessa orientazione**.