

Anno Accademico 2020/2021

Esperienza N° 1

Determinazione del Δo 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 verrà sintetizzato in questa esperienza, l'ultimo vi verrà fornito dalla docente.

Per ogni complesso verrà determinato il Δo e con i dati ottenuti verrà costruita la serie spettrochimica dei leganti.

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

Reagenti: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, urea, acetilacetone (= 2,4-pentandione), cartina indicatore universale.

Sicurezza: il $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ è nocivo per ingestione, l'acetilacetone è un liquido infiammabile, irritante, va manipolato sotto cappa.

Apparecchiatura comune: piastra riscaldante/agitatore, beuta da 50 mL, vetro da orologio piccolo, becker per bagnomaria, pipetta graduata da 2 mL, propipetta, cilindro graduato da 10 mL, ancoretta magnetica, imbuti Hirsch con gukko, imbuti di Büchner, carta da filtro, beuta codata, bacchetta di vetro, spatola.

Procedura: operare sempre sotto cappa

Nella beuta provvista di ancoretta magnetica introdurre 250 mg di $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 8 mL di acqua, lasciare in agitazione fino a che il composto di cromo si è completamente sciolto. A questo punto aggiungere 2.00 g di urea e 1.60 mL di acetilacetone. Immergere la beuta coperta da un vetrino d'orologio in un **bagnomaria d'acqua bollente e scaldare sotto agitazione per 1 h**. Mano a mano che l'urea produce ammoniaca e la soluzione diventa basica, iniziano a formarsi dei cristalli di colore marrone scuro. Dopo 1 h a bagnomaria la soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente, filtrata a pressione ridotta, si lava sul filtro ripetutamente con acqua e si asciuga prima sul filtro e poi alla pompa rotativa. E' un solido di colore viola.

Tempo occorrente: 2.0 h

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

Caratterizzazione dei prodotti.- Per ciascuno dei 4 complessi preparare una soluzione di opportuna concentrazione (ϵ tra 10 e 100 $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$; **intervallo spettrale 800 – 320 nm**): 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 (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

Δ_o sia in cm^{-1} che in 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 ϵ (indicativi):

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