

Método experimental:

Se nos proporciona las siguientes disoluciones preparadas de 0.1 M, excepto la 7 de 0.01 M

Disolución	Complejo	Disolvente
1	[Ni(bipy)3](NO3)2	Agua
2	[Ni(en)3](NO3)2	Etilendiamina 20%
3	[Ni(NH3)6](NO3)2	Amoniaco acuoso
4	[Ni(H2O)6](NO3)2	Agua
5	[Ni(dmso)6](NO3)2	dmso
6	K4[Ni(NCS)6]	KNCS 10 M
7	K4[Ni(NCS)6]	Acetona

Registramos los espectros de absorción entre 325 y 1100 nm de cada una de las disoluciones anteriores.

<u>Disolución</u> <u>1</u>		nm	ɔo (cm-1)		<u>Disolución</u> <u>2</u>		nm	ɔo (cm-1)	
	Máximo 1	786	12722,6463	12723		Máximo 1	878	11389,5216	11390
	Máximo 2	519	19267,8227			Máximo 2	542	18450,1845	
	Máximo 3					Máximo 3	341	29325,5132	
<u>Disolución</u> <u>3</u>		nm	ɔo (cm-1)		<u>Disolución</u> <u>4</u>		nm	ɔo (cm-1)	
	Máximo 1	922	10845,987	10846		Máximo 1	1150	8695,65217	8696
	Máximo 2	571	17513,1349			Máximo 2	719	13908,2058	
	Máximo 3	356	28089,8876			Máximo 3	393	25445,2926	
<u>Disolución</u> <u>5</u>		nm	ɔo (cm-1)		<u>Disolución</u> <u>6</u>		nm	ɔo (cm-1)	
	Máximo 1	768	13020,8333	13021		Máximo 1	1100	9090,90909	9091
	Máximo 2	416	24038,4615			Máximo 2	652	15337,4233	
	Máximo 3					Máximo 3	396	25252,5253	
<u>Disolución</u> <u>7</u>		nm	ɔo (cm-1)						
	Máximo 1	1000	10000	10000					
		618	16181,2298						

	Máximo 2								
	Máximo 3								

Cuestiones

1. – Los espectros de las disoluciones 2, 3, 4 y 6, presentan tres bandas de absorción. Asignar cada banda a una transición electrónica y calcular el valor de ϵ en cada caso.

El valor de ϵ se calcula en cada caso según la expresión:

$$\epsilon = (\text{cm}^{-1}) \cdot 10^7 / \text{valor en nm}$$

Aparece en la tabla anterior en la columna al lado de los valores en nm.

Las bandas corresponden a las transiciones electrónicas:

! 3A_{2g} 3T_{2g}

! 3A_{2g} 3T_{1g}(F)

! 3A_{2g} 3T_{1g}(P)

2. – Representar gráficamente para estos cuatro complejos la energía de los terminos excitados: 3T_{2g}, 3T_{1g}(F), 3T_{1g}(P) en función de Δ , tomando como energía cero la del termino fundamental 3A_{2g}. Para un ion Ni²⁺ libre la diferencia de energía entre el termino 3F y 3P es de 15836 cm⁻¹.

Diagrama de Tanabe y Sugano para Ni²⁺

3. – Con ayuda de este diagrama, asignar las dos bandas de absorción que se observan en los espectros de las disoluciones de los complejos 1 y 5. Calcular los valores de ϵ . Predecir la posición de la banda que falta. Incluir los datos en el diagrama.

Según el gráfico y ajustando los puntos a las rectas, observamos que los valores correspondientes a las bandas que no aparecen de las disoluciones 1 y 5 corresponden a frecuencias aproximadas de:

Disolución 1 30000 cm⁻¹ " 333 nm

Disolución 5 8000 cm⁻¹ " 1250 nm

No visibles porque quedan en los límites del espectro que hemos tomado, entre 325 y 1100 nm.

También podemos calcular estos valores a partir de las rectas de ajuste.

Para el complejo 5 el cálculo es:

$$= 1.5479 \cdot 815.15 + 18450.1845 = 1.5479 \cdot 815.15 + 18450.1845 = 11392 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1.1419 \cdot 15650 + 24038.4615 = 1.1419 \cdot 15650 + 24038.4615 = 7347 \text{ cm}^{-1}$$

Tomaremos el valor medio como más aproximado: $\epsilon = 9369 \text{ cm}^{-1}$ para

Para el complejo 1 el cálculo es:

$$=1.1419 \cdot +15650 =1.1419 \cdot 12722.6463 +15650 =30177 \text{ cm}^{-1}$$

Más aproximado que el cálculo anterior, la recta tiene un mejor ajuste.

4. – Ordenar los ligandos según el valor creciente de .

	Disolución	Complejo	Disolvente	
		1	[Ni(bipy)3](NO3)2	Agua
		2	[Ni(en)3](NO3)2	Etilendiamina 20%
		3	[Ni(NH3)6](NO3)2	Amoniaco acuoso
		6	K4[Ni(NCS)6]	KNCS 10 M
		4	[Ni(H2O)6](NO3)2	Agua
		5	[Ni(dmsO)6](NO3)2	dmsO

5. – Alguna de las bandas de absorción de los diferentes complejos es asimétrica, presentando un hombro más o menos acentuado. Sugerir una explicación.

Los hombros en las bandas son señales de que hay más de una transición. La transición que crea el hombro suele tratarse de una transición prohibida con una intensidad mucho menor. En nuestro caso se trata de una transición $3A_{2g} \rightarrow 1E_g$.

6. – Calcular los coeficientes de extinción molar de las bandas de absorción de los diferentes complejos. Comentar los resultados.

			Abs= $\epsilon \cdot [c] \cdot l$		$l=1$ $c=0,1$	$c=0,01$		
		Abs= $\epsilon \cdot [c] \cdot l$	$l=1$ $c=0,1$	$c=0,01$		$\epsilon A/(c \cdot l)$		
Disolución 1		nm	Abs	ϵ	Disolución 2	nm	Abs	ϵ
	ϵ	786	0,919	9,19		ϵ	878	0,716
bipy	ϵ	519	1,316	13,16	etilendiamina	ϵ	542	0,928
	ϵ	331,4				ϵ	341	1,131
Disolución 3		nm	Abs	ϵ	Disolución 4	nm	Abs	ϵ
	ϵ	922	0,419	4,19		ϵ	1150	0,552
amoniaco	ϵ	571	0,796	7,96	agua	ϵ	719	0,91
	ϵ	356	0,949	9,49		ϵ	393	
Disolución 5		nm	Abs	ϵ	Disolución 6	nm	Abs	ϵ
	ϵ	1250				ϵ	1100	
DMSO	ϵ	768	0,69	6,9	NCS	ϵ	652	1,157
	ϵ	416	1,362	13,62		ϵ	396	2,306
		nm	Abs	ϵ				

<u>Disolución</u> <u>7</u>									
	d-d	1000	0,236	23,6		d-d	M-1·cm-1	Unidades	
NCS tetra	d-d	618	1,376	137,6					
	d-d	384,2							

Debido a que las absorbancias son debiles se trabaja con relativamente concentradas, en algunas transiciones se observa que la absorbancia es mayor que uno, aunque teoricamente debe oscilar entre 0 y 1, esto demuestra que no se cumple de manera estricta la ley de Lambert-Beer.

Los coeficientes de extinción de los complejos varia entre 4 y 23, esto entra en el rango de los valores tipicos de las transiciones d-d prohibidas por la regla de Laporte.

7.- Comparar los espectros de las disoluciones 6 y 7. Comentar las diferencias observadas y sugerir una explicacion.

<u>Disolución</u> <u>7</u>		nm	Abs	ε	<u>Disolución</u> <u>6</u>		nm	Abs	ε
	d-d	1000	0,236	23,6		d-d	1100		
NCS tetra	d-d	618	1,376	137,6	NCS	d-d	652	1,157	11,57
0.01 M	d-d	384,2			0.1 M	d-d	396	2,306	23,06

Para la disolución 7 las bandas son mucho más intensas, aunque su concentración es menor (0.01 M).

Esto es así porque cuando se disuelve el complejo K₄[Ni(NCS)₆] en acetona adquiere una estructura tetraedrica, esto hace que las bandas sean más intensas, ya que en los complejos tetraedricos no se cumple la prohibicion de Laporte.

La estructura de este complejo en la otra disolución es octaédrica.

8.- Construir el diagrama de Orgel para un ion d8 octaedrico sabiendo que la energía del termino fundamental 3A_{2g} es -6/5.

Se recalculan los datos del grafico teniendo en cuenta este valor, a los valores de las lineas trazadas se les resta la diferencia, 0.2 .

9.-Utilizando la teoria del campo cristalino, calcular los valores del parametro de Racah, B', para cada complejo y compararlos con el valor de B del ion libre (B=1080 cm⁻¹). Calcular el valor de la razon =B'/B. Ordenar los ligandos según el valor decreciente de (serie nefelauxetica).

$$v_1 = \Delta_0$$

$$v_2 = 7.5B' + 1.5\Delta_0 - 0.5(x)^{1/2}$$

$$x = (15B)^2 + \Delta_0^2 + 1.8\Delta_0 B'$$

$$v_3 = 7.5B' + 1.5\Delta_0 + 0.5(x)^{1/2}$$

$$v_2 + v_3 = 15B' + 3\Delta_0$$

$$B' = \frac{v_2 + v_3 - 3v_1}{15}$$

		B'=(+ -3·)/15				B=1080 cm-1		
--	--	-----------------	--	--	--	-------------	--	--

							=B'/B		
Disolución 1		cm-1	B'	δ	Disolución 2		cm-1	B'	δ
	δδ	12723	751,858242	0,696		δδ	11390	907,142185	0,84
bipy	δδ	19268			etilendiamina	δδ	18450		
	δδ	30178				δδ	29326		
Disolución 3		cm-1	B'	δ	Disolución 4		cm-1	B'	δ
	δδ	10846	871,004102	0,806		δδ	8696	884,436129	0,819
amoniaco	δδ	17513			agua	δδ	13908		
	δδ	28090				δδ	25445		
Disolución 5		cm-1	B'	δ	Disolución 6		cm-1	B'	δ
	δδ	8000	870,619658	0,806		δδ	9091	887,814753	0,822
DMSO	δδ	13021			NCS	δδ	15337		
	δδ	24038				δδ	25253		
Disolución 7		cm-1	B'	δ					
	δδ	10000	814,142585	0,754					
NCS tetra	δδ	16181							
	δδ	26031							
Serie nefelaugetica:									
	Disolución	Complejo	Disolvente						
		2	[Ni(en)3](NO3)2		Etilendiamina 20%				
		6	K4[Ni(NCS)6]		KNCS 10 M				
		4	[Ni(H2O)6](NO3)2		Agua	0,84			
		3	[Ni(NH3)6](NO3)2			0,822	Amoniaco acuoso	0,806	
		5	[Ni(dmso)6](NO3)2		dmso	0,819			
		7	K4[Ni(NCS)6]				Acetona	0,754	
		1	[Ni(bipy)3](NO3)2		Agua	0,696			