

Complejos del Cobalto 1

Los compuestos de coordinación del cobalto(II), no tan conocidos como los de Co(III) que fueron los primeros estudiados, son también importantes, dado que el ion dispone de 7 electrones en los orbitales 3d, ello hace que el desdoblamiento de esos orbitales en función de la interacción con los ligandos, grupos con pares de electrones solitarios, permita saltos electrónicos por absorción de energía luminosa en el espectro visible, que provoca que el compuesto tome colores complementarios espectaculares, muy apropiados para ser visionados en foto digital.

La serie espectroquímica de Tsuchida, clasifica los ligandos por su interacción con los iones centrales, en este caso el Co(II), sería $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < R-OH < H_2O < NCS^- < NH_3 < CN^-$

Cuanto mayor sea la interacción con los orbitales d, según su orientación espacial, mayor desdoblamiento, y por lo tanto, mayor será la diferencia energética Δ , mayor la frecuencia ν de la radiación absorbida, menor su longitud de onda λ . En función de eso la radiación absorbida, los colores que se observan vienen dados en la tabla 1

Radiación absorbida	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm^{-1})	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde

Tabla.1

Sin embargo todavía pueden producirse modificaciones en las energías absorbidas, en este caso, dado que los ligandos, pueden tomar una disposición alrededor del Co(II), octaédrica y si la distorsión de los ligandos es grande, tetraédrica e incluso cuadrada plana, dando lugar a diferentes desdoblamientos orbitales.

La distribución energética de los 7 electrones d, del Co(II), según el tipo de disposición es:

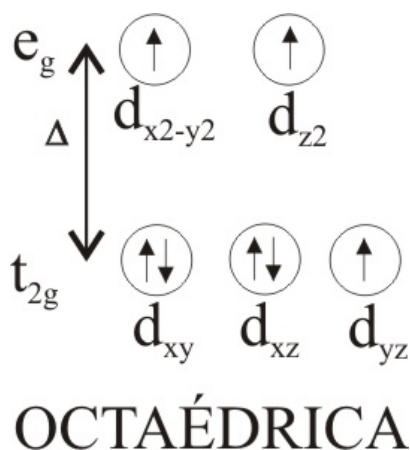


Fig.1

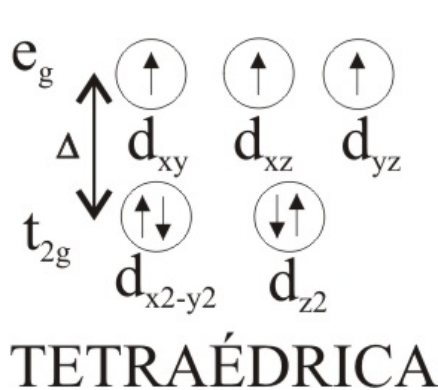


Fig.2

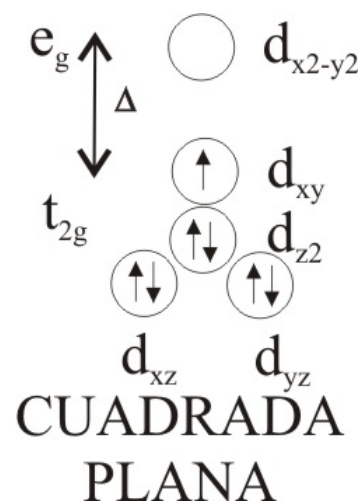


Fig.3

Las dos primeras corresponderían a situaciones de alto spin, mientras que la última sería de bajo spin, como se comprueba experimentalmente. La octaédrica implicaría mayor absorción de energía para que los electrones salten (colores de complejos del rosa al púrpura), mientras que la cuadrada y la tetraédrica, implican una menor absorción de energía (colores de complejos azul e índigo)

Para demostrar la formación de complejos coloreados, se parte de nitrato de cobalto (II), dado que es muy soluble con lo cual se puede preparar una disolución saturada muy concentrada. Para eso se agrega una gota de agua al producto sólido, y otra al tiocianato potásico (fig 4), evolucionado el sistema al difundirse el tiocianato sobre la disolución de nitrato de cobalto(II) (fig 5, 6, 7 y 8), formándose un complejo azul oscuro, cuyo detalle vemos en la fig.9



Fig.4

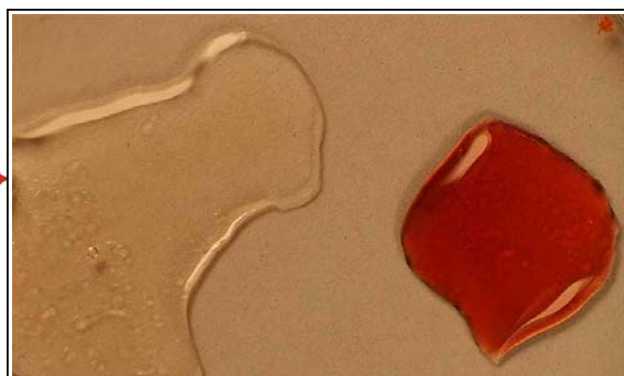


Fig.5

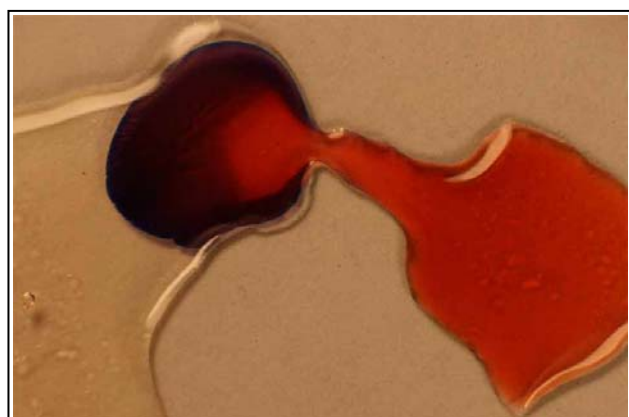


Fig.7



Fig.6

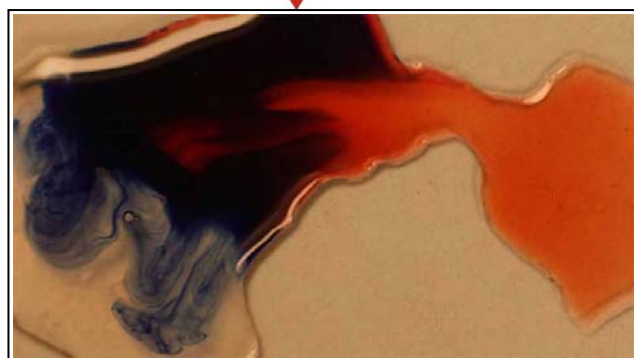
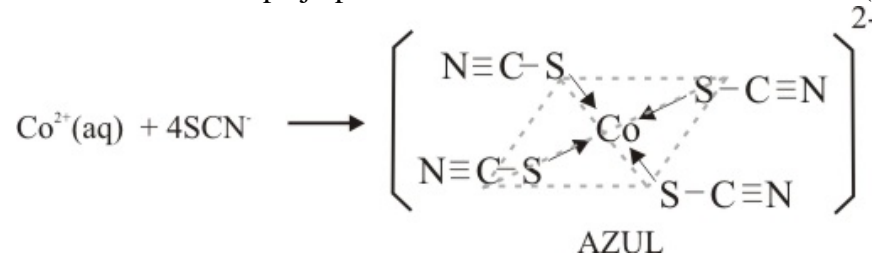


Fig.8

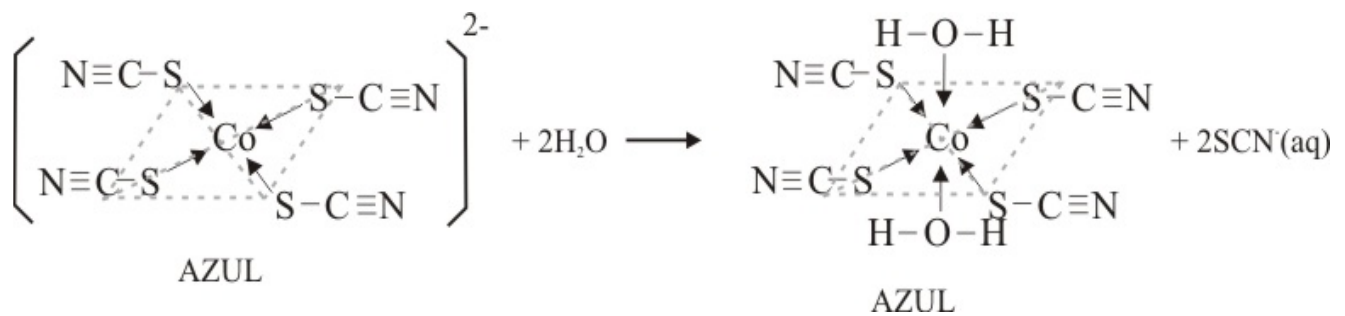


Fig.9 (detalle)

Las reacciones que tienen lugar con formación de estos compuestos complejos coloreados serían:
 En primer lugar la formación de un complejo plano azul oscuro de tetratiocianocobalto(II)



Al diluirse pasará a una coordinación octaédrica



Como se observa en las fig 8 y 9.

Ahora se intentará sustituir ligandos SCN^- , por moléculas de agua, para lo cual se agregará una gota de agua destilada (fig.10), que al difundirse (fig 11 y12) forma complejos color púrpura, violeta (fig.14) y rosa (fig.15) según los diferentes procesos :

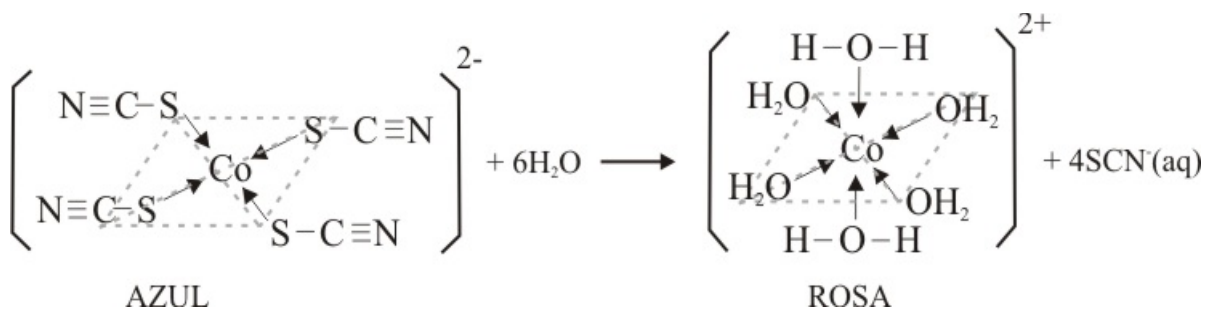
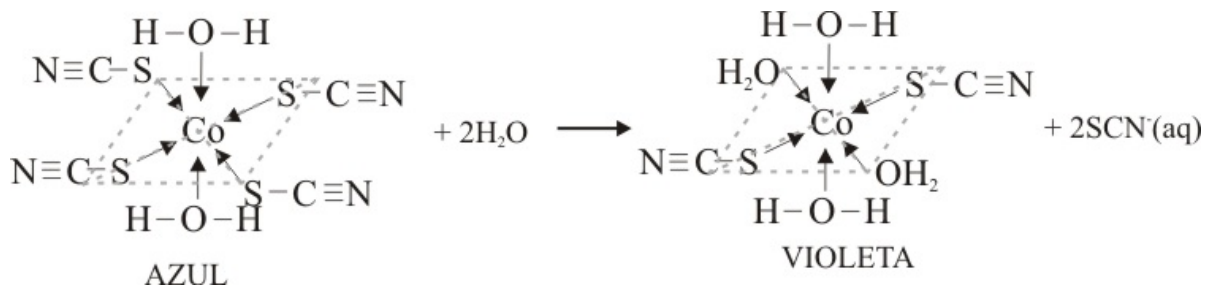




Fig.10

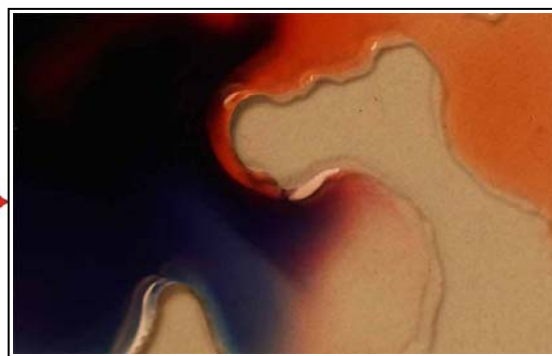


Fig.11

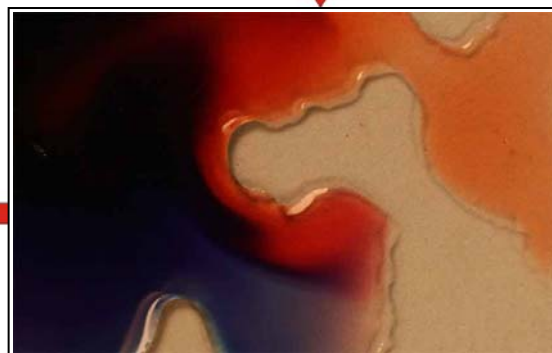


Fig.12

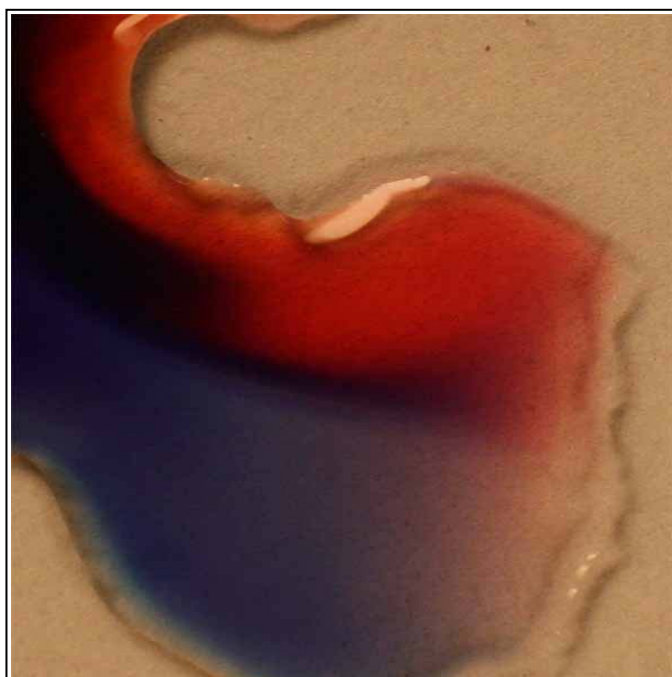


Fig.13 (detalle)

Obsérvese en la tabla 1, que la diferencia de energías correspondientes a estos colores es muy pequeña, por ello realmente se obtienen mezclas, ya que coexisten en disolución acuosa todas las especies propuestas.

Solamente al final de la jornada cuando predomina una única especie, se pueden obtener colores definidos como los que se presentan, correspondiente al tetraacuoditiocianocobalto(II) (fig 14) y hexaacuocobalto(II) (fig.15)

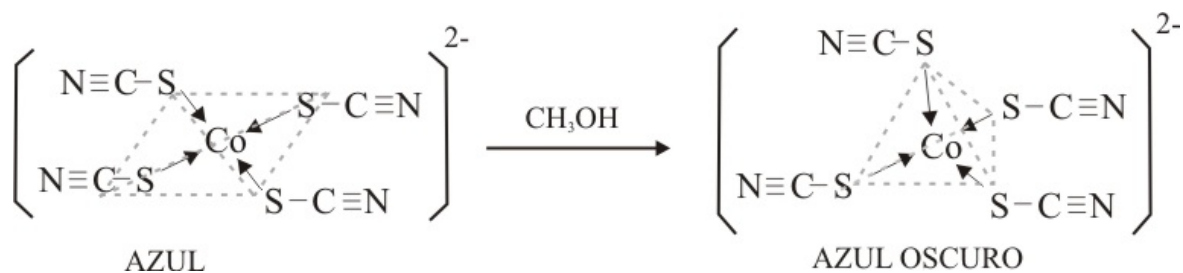


Fig.14



Fig.15

Si se agrega un disolvente orgánico como metanol, se produce un cambio en la geometría del complejo pasando a una estructura tetraédrica, con absorción de menor energía y predominio otra vez de los azules, según la reacción:



Al agregar unas gotas de metanol se forma en principio una barrera (fig.16), avivándose los colores (fig. 17 y 18).

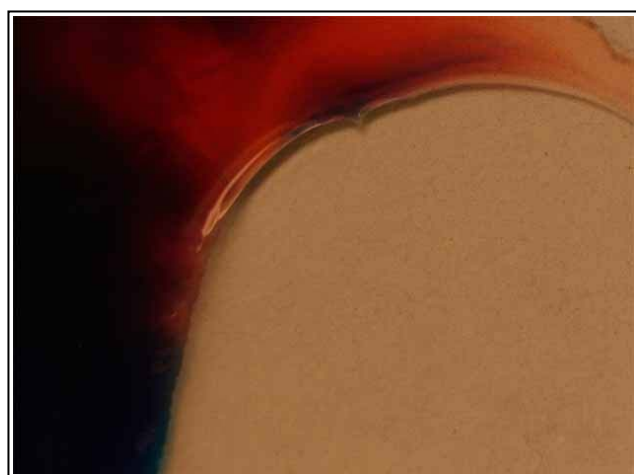


Fig.16

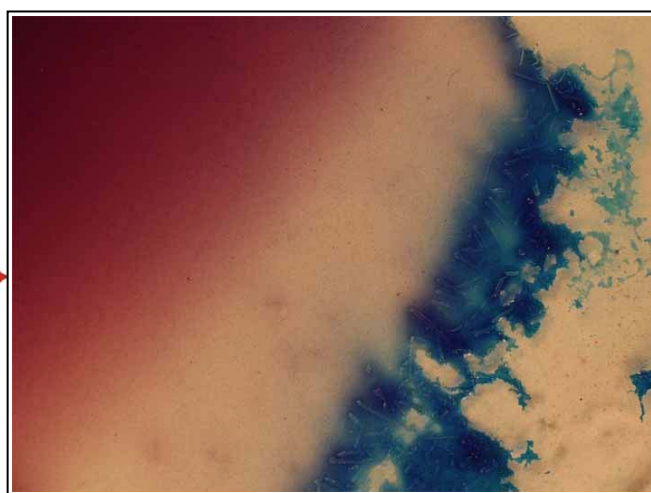
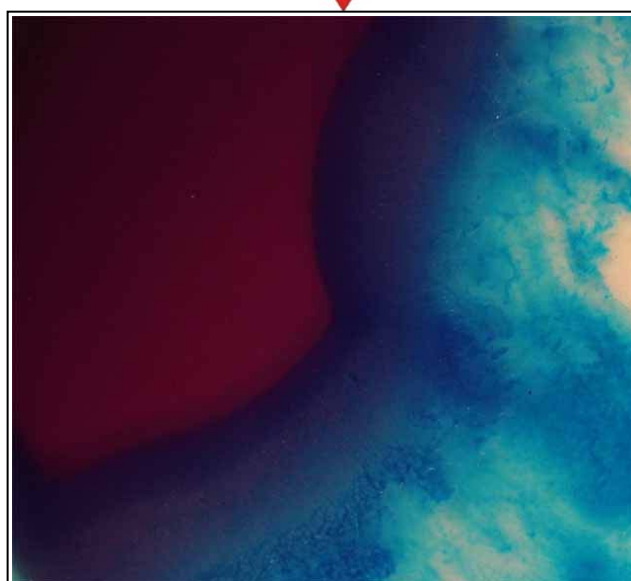


Fig.17

En exceso de disolvente orgánico, finalmente el complejo toma el color indicado en la fig 19, y pasado un día, al cristalizar, alcanza el aspecto presentado en la fig. 20, que corresponde a una pequeña zona de la caja petri

Fig.18



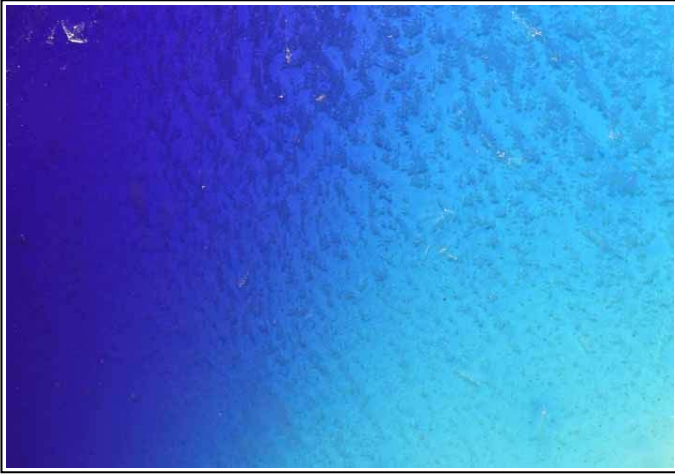


Fig.19

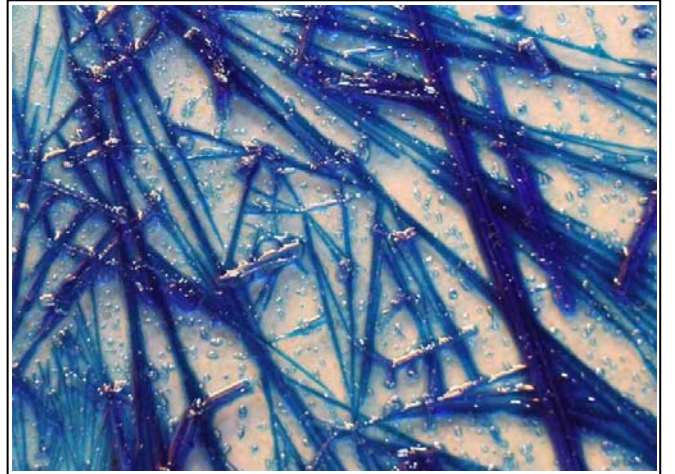


Fig.20