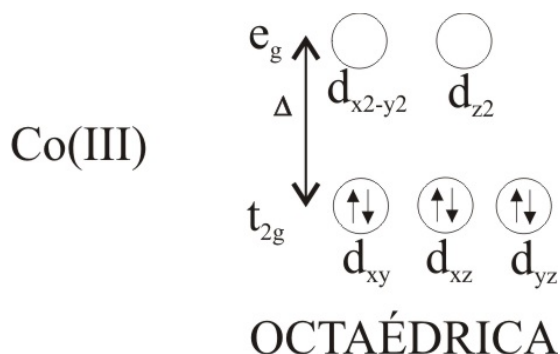


### Complejos del Co (continuación)

Los compuestos de coordinación del cobalto(III), que fueron los primeros estudiados, son difíciles de obtener, puesto que son menos estables que los de Co(II) vistos con anterioridad. El Co(III) dispone de 6 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.

Sin embargo a diferencia de los de Co(II), todos tienen simetría octaédrica (sólo se conoce un complejo tetraédrico), y excepto con el ligando  $F^-$ , son de bajo espín lo que indica que todos los electrones están apareados, según el esquema:



Por lo tanto la energía de desdoblamiento responsable del color, sólo va a depender de la interacción de los ligandos que sigue la tabla 1, del trabajo “Complejos del cobalto 1”, presentado en el mes anterior.

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.

Las fotografías que se presentando, abarcan una superficie entre 1-2  $cm^2$ .

Se toman unos cristalitos de  $Co(NO_3)_2$  ( fig.1), a los que se agrega  $H_2O_2$ , para oxidar el Co(II) a Co(III), junto con dos gotas una de HCl concentrado y otra de  $HN_4OH$  concentrado ( fig.2). Se mezclan las gotas y se observa la formación de un compuesto marrón, otro rojizo (fig.5), y al echar una gota de hidróxido amónico sobre el sistema se aprecia el círculo verde ( fig.6)



Fig.1

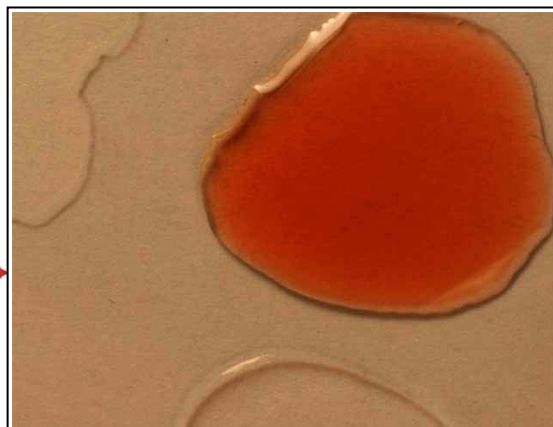


Fig.2

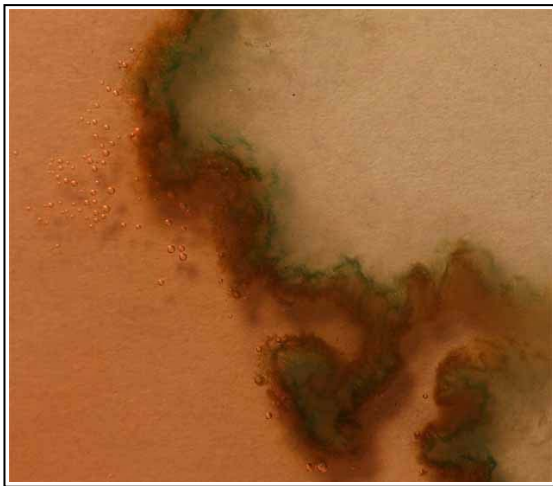


Fig.4



Fig.3



Fig.5

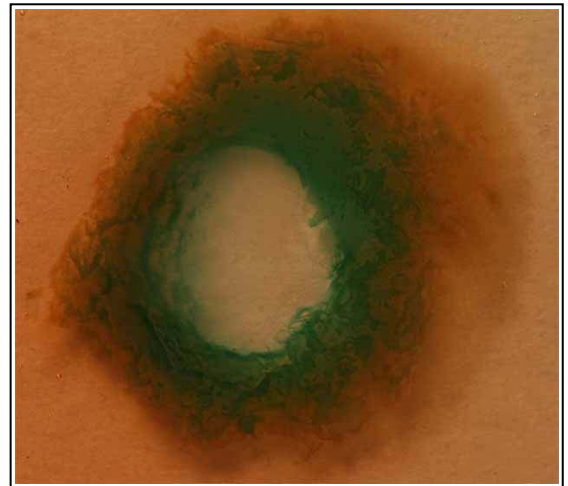
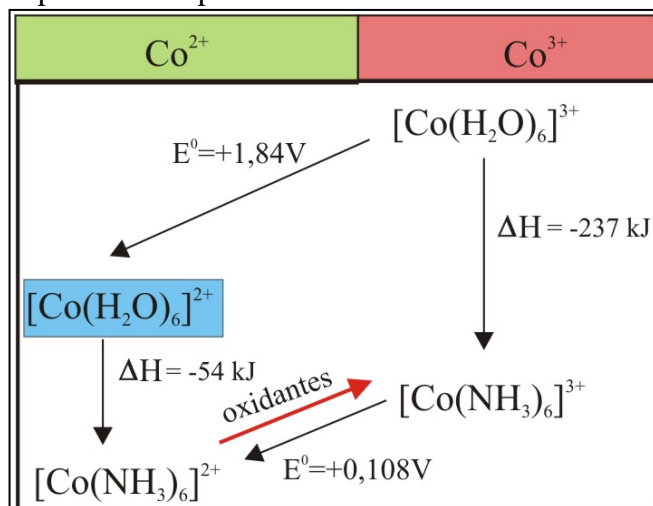


Fig.6

Sin embargo, por un lado, la oxidación del Co(II) a Co(III) no es fácil ya que los compuestos de Co(II) son mucho más estables y por otra los compuestos de coordinación del Co(III) intercambian difícilmente los ligandos a diferencia de los de Co(II), por ello en la química a la gota que requiere un tiempo y no se puede aportar energía calorífica al sistema, casi siempre se obtiene una mezcla de los dos complejos, los de Co(II) y los de Co(III). La explicación se puede hacer considerando los datos de la tabla 2

Tabla 2



En un nuevo ensayo, con una mayor concentración del agente oxidante, se parte de cloruro de cobalto(II) hexahidratado (s), con una gota de agua oxigenada . Al agregarle el hidróxido amónico concentrado, la sucesión de fotografías que siguen la reacción son la 7, 8, 9 y 10.



Fig.7

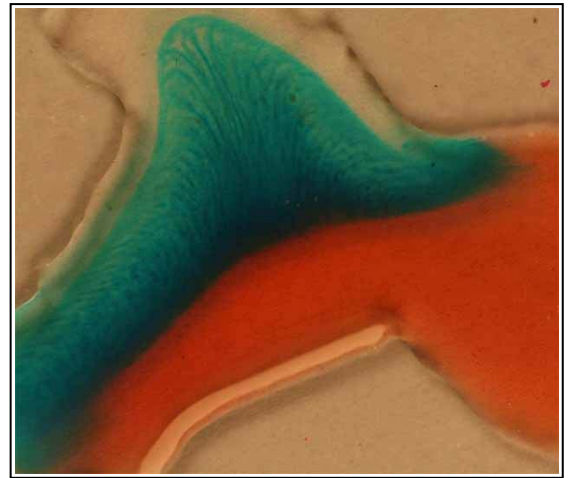
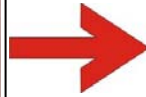


Fig.8

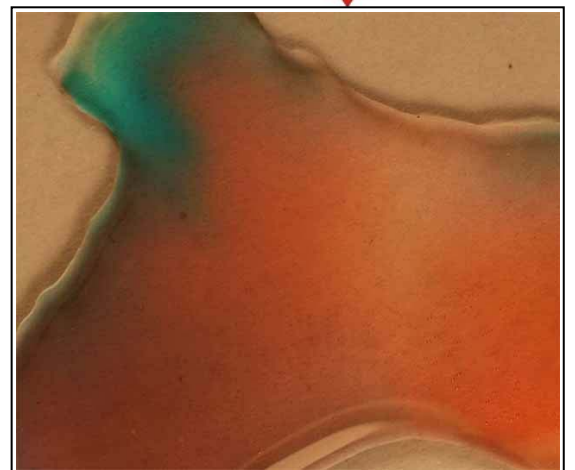


Fig.9

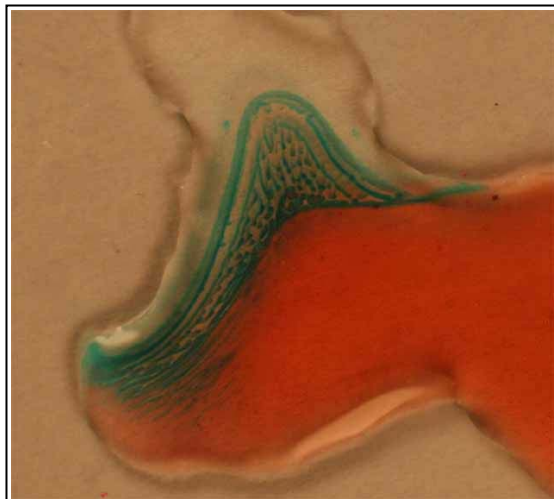


Fig.10

Se repite con  $\text{CoCl}_2$  hexahidratado(s), disuelto en amoniaco diluido, para iniciar la oxidación desde un compuesto más fácil de oxidar con agua oxigenada, según la gráfica 1. El compuesto formado verdoso azulado, indica un complejo hexaammin  $\text{Co(II)}$  hexacoordinado . El grupo hexaammin con su mayor interacción, aumenta la energía de desdoblamiento de niveles, con lo que el complejo absorbe en rojo y presenta la coloración azul verdosa que aparece en la fig.14, que corresponde a una disposición octaédrica de los grupos  $\text{NH}_3$  en el complejo (fig.11)

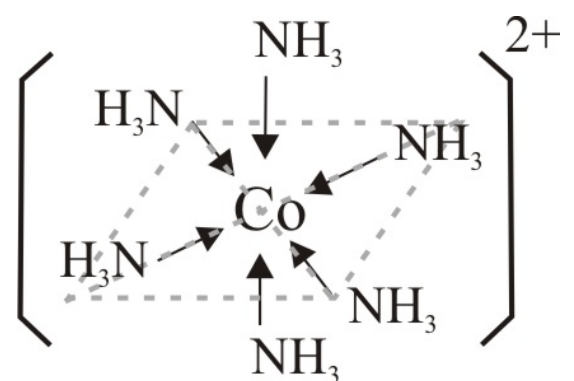


Fig.11



Fig.12

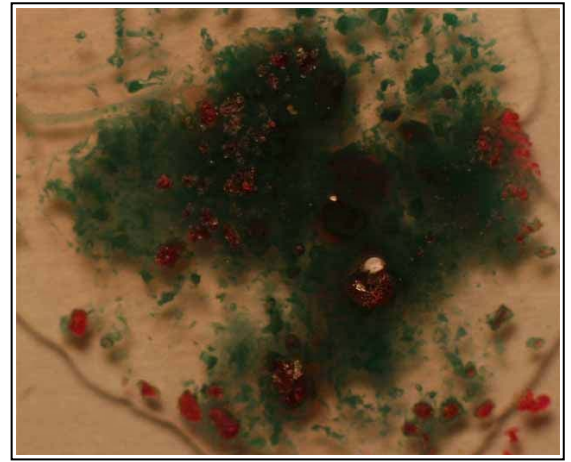
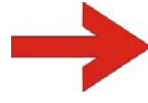


Fig.13



Fig.15



Fig.14

La oxidación con agua oxigenada (fig 15), con gran desprendimiento de oxígeno, garantiza de la oxidación del Co(II) a Co(III), va a producir una mezcla de compuestos (coloración de amarilla a pardo-marrón) (fig.15 y 18) .

La coloración amarilla se debe al cloruro de hexaammincobalto(III) (fig 16), compuesto que lógicamente se deberá formar, pero la pardo oscura, se debe a un compuesto, ya estudiado por Werner, con un puente peroxo, procedente del agua oxigenada, entre los dos iones cobalto, de fórmula y estructura dada en la fig.17.

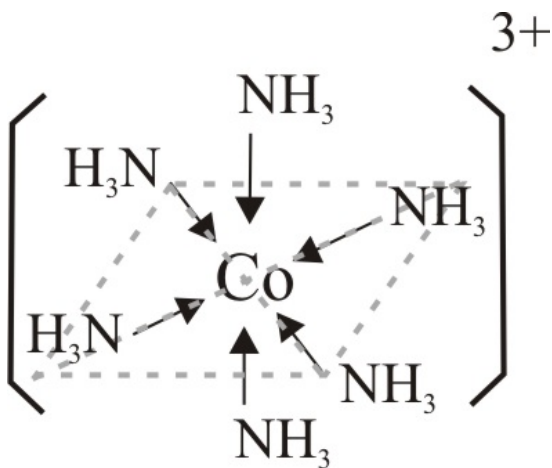


Fig.16

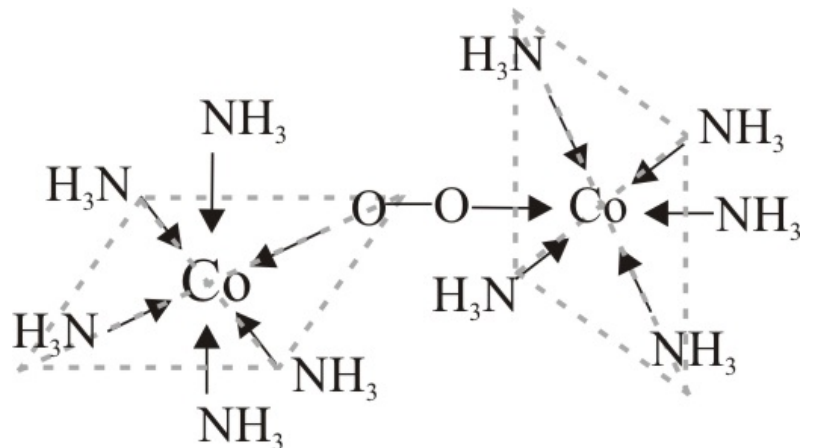


Fig.17

Después al agregar HCl concentrado, la sustitución de ligandos  $\text{NH}_3$  por  $\text{Cl}$ , da lugar a dos cloruros de diclorotetraammin cobalto(III), uno trans de color verde (fig.19 y 20) situación lógica, ya la mayor estabilidad del complejo hace que el nivel  $t_{2g}$  tenga menor energía y por lo tanto el salto al  $e_g$  sea mayor y otro cis de color morado (fig.23), en la que aparece cristalizado al cabo de cierto tiempo.

La sucesión de fotos de lo expuesto corresponden a las figuras 18 a 23.



Fig.18



Fig.19



Fig.20

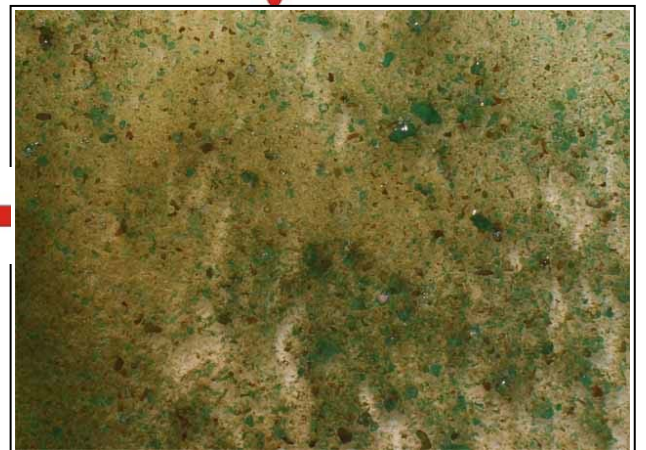


Fig.21



Fig.22



Fig.23

La formación de complejos acuo, por sustitución de ligandos no se puede hacer sin calentar, como se puede comprobar teóricamente consultando la tabla 2