

Koordinacijske spojine kobalta(III)

Vsebina

Kompleksi Co(II) in Co(III)
 Kovinski ioni kot trde in mehke kisline
 Stabilizacijska energija kristalnega polja in Co(II)
 Oksidacija Co^{2+} v Co^{3+}
 Sinteza in karakterizacija

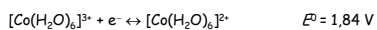
Co^{2+} in Co^{3+}

Co^{2+}	[Ar] 3d ⁷	0,74 Å	$K_2 = 5 \cdot 10^{-10}$
Co^{3+}	[Ar] 3d ⁶	0,63 Å	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$

Preproste soli Co(III) so slabo obstojne

Co(III) obstojne so številne koord. spojine, predvsem z N-donorskimi ligandi.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je obstojen v vodni raztopini
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ NI obstojen v vodni raztopini,
 je močan oksidant, ki je obstojen le v kislih raztopinah,
 v nevtralnih se Co(III) reducira v Co(II).



Kovinski ioni kot trde in mehke kisline

Diagram showing the periodic table with Group 1A (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) and Groups 13-17 (B, Al, Ga, In, Tl; C, Si, Ge, Sn, Pb; N, P, As, Sb, Bi; O, S, Se, Te, Po; Halogens; Noble gases) highlighted. Group 1A is labeled "mejni primeri" and Groups 13-17 are labeled "mehke kisline".

*Lanthanide series		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
*Actinide series		88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
		232.037	231.036	238.028	237.046	234.043	238.029	244.040	247.065	247.062	251.077	252.083	257.103	263.104	267.123	270.101

Ligandi kot trde ali mehke baze, kovinski ioni kot kisline

Trde kisline, baze - majhni, slabo polarizabilni ioni, kovine - višji naboj.

Mehke kisline, baze - večji, dobro polarizabilni ioni, kovine - nižji naboj.

trde baze F ⁻ , Cl ⁻ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ ROH, R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ NH ₃	Br ⁻	mehke baze I ⁻ H ₂ S, SH ⁻ , S ²⁻ SCN ⁻ , CN ⁻ S ₂ O ₃ ²⁻
trde kisline Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	mehke kisline Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺

Co²⁺ in Co³⁺

Koordinacijska števila

Co(II) 2-8,
največkrat 4; tetraedrična razporeditev ligandov (npr. [CoCl₄]²⁻)
ali 6; oktaedrična razporeditev (npr. [Co(H₂O)₆]²⁺).

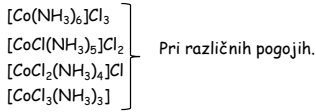
Co(III) znanih je več koordinacijskih spojin kot za Co(II), a koordinacijska števila so 4-6 (manjša raznovrstnost).

Oktaedrična koordinacija je značilna tudi za spojino [Co(NH₃)₆]³⁺, ki jo bomo sintetizirali pri vaji.

Za večino kompleksov Co(III) je značilna nizkospinska elektronska konfiguracija.

Koordinacijske spojine Co^{3+}

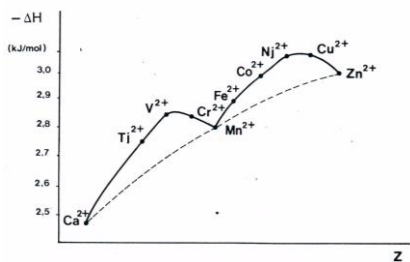
Co^{3+} - velika afiniteta do N-donorskih ligandov, predvsem NH_3



Stabilizacijska energija kristalnega polja CFSE

Št. d' elek.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CSFE v okt.	2/5	4/5	6/5	3/5	0	2/5	4/5	6/5	3/5	0
CSFE tetr.	3/5	6/5	4/5	2/5	0	3/5	6/5	4/5	2/5	0
ioni	Ti^{3+} V^{4+}	Ti^{2+} V^{3+}	V^{2+} Cr^{3+}	Cr^{2+} Mn^{3+}	Mn^{2+} Fe^{3+}	Co^{3+} Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cu^+ Zn^{2+}

Spreminjanje hidratacijskih entalpij M^{2+} za nekatere elemente 4. periode



Vir: F. Lazarini, J. Brenčič, Splošna in anorganska kemija, str. 259.

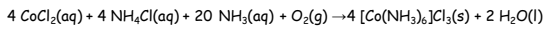
Oksidacija Co^{2+} v Co^{3+}

Oksidacija Co^{2+} v Co^{3+} poteka v navzočnosti liganda (N-donorski ligand).

Oksidant je O_2 iz zraka.

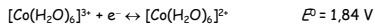
Katalizator aktivno oglje

Enačba reakcije:

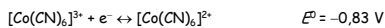
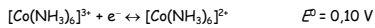


Oksidacija Co^{2+} v Co^{3+}

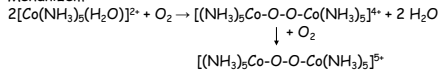
S kisikom v vodni raztopini je termodinamsko neugodna:



Oksidacija poteže v prisotnosti ligandov, npr. amonijaka, cianida:



Mehanizem:



Reagenti

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LD₅₀ 150-500 mg/kg)

NH_4Cl

NH_3 (koncentrirana raztopina)

aktivno oglje

HCl (koncentrirana in 1% raztopina)

Karakterizacija produkta

Infrardeča spektroskopija (ATR tehnika)

Rentgenska praškovna analiza

UV-Vis spektroskopija

50 mL 0,050 M raztopine Co^{2+} iz $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in

50 mL raztopin Co^{3+} iz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ s koncentracijami od 0,01 do 0,03 M.

UV-Vis spektri v območju od 280 do 650 nm

Vprašanja

Zapišite mehanizem reakcije Co(II) v Co(III) .

Zakaj je koordinacijski polieder v številnih Co(II) kompleksih tetraeder?

Zakaj uvrščamo Co(III) ion med trde kisline? S katerimi bazami tvori stabilne komplekse?

Razložite potek sinteze $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$?
