

Objetivo:

En esta práctica estudiaremos la obtención, estructura y reactividad de compuestos de coordinación del cobalto.

Esta práctica consta de dos partes:

- Obtención del cloruro de cloropentaamincobalto (III) y a partir de éste, dos isómeros A ($[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$) y B ($[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$). Comprobaremos que el isómero B se transforma en el isómero A conforme aumenta el factor tiempo.
- Obtención del diclorobis(trifenilfosfina)cobalto (II) y estudio de su reactividad.

Para el estudio de todos ellos utilizaremos medidas de IR, susceptibilidad magnética y consultas bibliográficas.

Introducción teórica:

La formación de compuestos de coordinación es una propiedad general de los metales. Estos están formados por un catión metálico unido a un número determinado de ligandos, que pueden ser moléculas neutras o iones negativos. Al número de ligandos unidos al catión metálico se le denomina índice de coordinación.

El cobalto es un elemento de transición cuyos estados de oxidación estables son Co(II) y Co(III). Posee orbitales d, según la teoría del campo de cristal la influencia de del campo electrostático de los ligandos sobre estos orbitales. Esta teoría permite explicar la existencia de complejos de alto y bajo espín.

Desdoblamiento de orbitales d del Co:

Alto espín o de campo fuerte Bajo espín o de campo débil

A priori no se puede afirmar si los complejos del Co(II) y Co(III) se son de alto o de bajo espín, para saberlo debemos conocer el número de electrones desapareados.

La espectroscopia de IR es una técnica que nos facilita la caracterización de nuestro producto. Cuando una muestra absorbe energía, en ésta se producen determinadas transiciones energéticas, siempre y cuando la energía de la radiación electromagnética incidente coincida con la energía puesta en juego en un proceso determinado. En el caso de la espectroscopia IR, provocamos tránsitos vibracionales en la molécula de estudio.

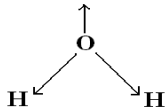
Existen una serie de **reglas de selección** para estos tránsitos electrónicos: Los que producen una variación en el momento magnético de la molécula son los saltos permitidos.

En una molécula de 3N grados de libertad hay $3N - 6$ saltos vibracionales posibles si la molécula es no lineal y $3N - 5$ si la molécula es lineal (número de modos). Dentro de éstos, son activos en IR los que provoquen cambios en el momento dipolar de la molécula: **D " cte**

Los tipos de vibración que se pueden dar en una molécula son:

- **Tensiones de enlace (V):** Modificación de la longitud de enlace al vibrar los átomos. El número de tensiones presentes en una molécula es igual al número de enlaces que presenta la misma (en átomos aislados o iones aislados no hay tensiones posibles).

Para el H₂O, por ejemplo, nos encontramos:



- Simétricas:
- Asimétricas:
- **Flexiones () o deformaciones de ángulo:** Movimiento de giro de los átomos alrededor de los enlaces. Modifica el ángulo de enlace. Se necesitan como mínimo tres átomos y dos enlaces.

Cuando hay presentes grupos funcionales en nuestra molécula, debemos tener presente que cada grupo funcional absorbe energía de la región del IR en una región específica, independientemente del tipo de compuesto que sea. Por ejemplo, para un alcohol metílico, habrá una banda perteneciente al grupo –OH en una zona determinada del espectro, que coincidirá con la banda del grupo –OH del butanol. La única diferencia entre ambas bandas será la altura de cada una de ellas.

Para el caso de compuestos de coordinación, existe una modificación de las bandas por coordinación. Esta se da en el caso de que el ligando se coordine con un metal de varias formas, apareciendo las bandas características del ligando modificadas. Así puedo identificar isómeros de enlace, que es el objetivo de la segunda parte de la práctica.

Más bandas que aparecen: Las características del enlace L–M, las propias de las moléculas de solvato, bandas de los ligandos modificadas al coordinarse. Además también podemos obtener bandas en sitios inesperados, producto de combinaciones de vibraciones de la molécula.

La posición de las bandas en el espectro dependerá de la fortaleza del enlace (simple, doble, triple) y de la masa de los átomos. Así, los enlaces más fuertes y los átomos más pequeños aparecerán en una zona de mayor energía, es decir, a la izquierda de la representación.

En la susceptibilidad magnética (χ) estudiamos el diferente comportamiento de las especies frente a un campo magnético. Dependiendo de este comportamiento, pueden clasificarse en:

- **Diamagnéticas:** $\chi < 0$. Valores muy bajos: -10^{-6} --- -10^{-5}

Algún electrón desapareado. El diamagnetismo no depende de la temperatura. Se debe a la interacción del campo aplicado con el campo magnético que generan los electrones con su propio movimiento. Todas las sustancias son diamagnéticas, aunque luego puedan tener otros comportamientos. ($\chi = 0$)

- **Paramagnéticas:** $\chi > 0$. Valores de 10^{-5} --- 10^{-3}

Sí depende de la temperatura. Se debe a la existencia en la sustancia de, al menos, un electrón desapareado, comportándose la sustancia como un imán permanente. A menor temperatura, la susceptibilidad magnética aumenta. Son sustancias paramagnéticas los cationes del bloque d y algunos compuestos diatómicos. ($\chi > 0$)

Cálculo de χ : Este parámetro nos indica la suma de todas las susceptibilidades magnéticas de todas las partículas que forman el compuesto. Debemos tener en cuenta también algunos tipos de enlace. Para ello, surgen las correcciones diamagnéticas.

El cálculo de la susceptibilidad magnética tiene interés ya que podemos relacionarla con el momento magnético de la sustancia. **Ley de Curie:**

$$m_P = (N_A \cdot 2) / 3kT; = " [3k/N_A] \cdot [m_P \cdot T];$$

O bien en función de C:

$$\text{Ley de Curie-Weiss: } m = C / T . ;$$

Además, tenemos expresiones de los momentos magnéticos de spin y orbital (debidos a que el electrón de mueve alrededor de sí mismo, y del núcleo respectivamente):

$$S = " [4S (S + 1)] \quad L = " [L (L + 1)]$$

Para llegar a la siguiente ecuación:

$$eff = " [4S (S + 1)] + [L (L + 1)]$$

Podemos llevar a cabo una simplificación para llegar a la siguiente expresión:

$$\text{Si } L = 0: \quad eff = S;$$

Para n electrones desapareados, tendré que $S = \frac{1}{2} \cdot n$. Por tanto, nos queda la siguiente expresión:

Por tanto, realizando una medida de la susceptibilidad magnética puedo llegar a conocer el momento magnético y el número de electrones desapareados, llegando a averiguar estados de oxidación metálicos e incluso la estequiometría del compuesto objeto de estudio.

Procedimiento experimental:

Obtención de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$:

Partimos de 40 mmoles de CoCO_3 . Para ello realizamos el siguiente cálculo:

$$m \text{ CoCO}_3 = P_m \text{ CoCO}_3 \times n^\circ \text{ moles};$$

$$m \text{ CoCO}_3 = 12 + 16 \times 3 + 58.9 \times 0.040;$$

$$m \text{ CoCO}_3 = \mathbf{4.7584 \text{ g. CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

Se le añaden a estos moles 10mL de HCl concentrado, dando lugar a una disolución de color púrpura-azul intenso. A continuación añadimos 10 mL de agua destilada, produciéndose un nuevo cambio de color, esta vez hasta llegar a una disolución de color morado intenso. Esta disolución se filtra mediante filtro de pliegues, para eliminar posibles impurezas insolubles.

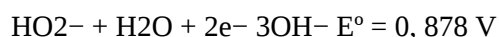
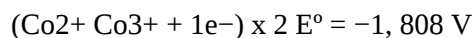
Al filtrado resultante se le añaden 25 mL de NH_3 concentrado, donde se ha disuelto previamente 2.5 g. de NH_4Cl con el fin de lograr una disolución tampón para controlar la concentración de NH_3 . A la disolución resultante, de color rojo-anaranjado, una vez agitada, se le añaden lentamente una disolución de 5 mL de H_2O_2 y 5 mL de agua. Se observa que se produce una efervescencia leve y que la disolución cambia de color hasta un rojo oscuro. Cuando dicha efervescencia cesa, se le aplica a la disolución una corriente de aire durante 15 segundos para facilitar la completa oxidación del compuesto de cobalto.

Después, se añaden 25 mL de HCl concentrado. La neutralización es muy exotérmica, por lo que debe realizarse con precaución. Es en este momento cuando precipita el producto deseado, de color púrpura.

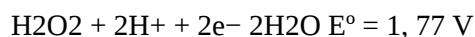
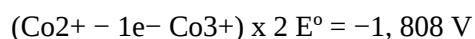
La suspensión final se calienta al baño de agua durante 15–20 minutos, y se filtra a vacío con placa filtrante una vez que se ha enfriado completamente. Obtenemos en el kitasato una disolución morada más oscura de lo esperado. El sólido se lava con agua a 0° C en primer lugar y con HCl diluido más tarde. Por último, se lava el sólido con etanol y se seca en el desecador con P₂O₁₀.

Durante el proceso de oxidación del metal se da lugar a las siguientes reacciones:

En medio básico:



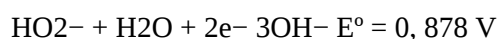
En medio ácido sería:



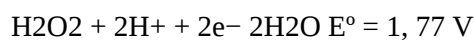
La oxidación del complejo que tiene H₂O como ligando no es espontánea en ninguno de los dos casos.

En el caso de que el ligando sea NH₃, la reacción es favorable:

Medio básico:

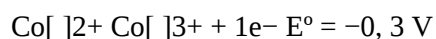


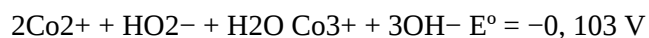
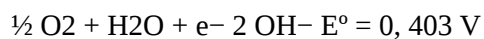
Medio ácido:



La oxidación en este caso sería favorable en los dos medios, pero en medio ácido podría transformarse otra vez en el aquo complejo ya que se forma H₂O.

La oxidación con O₂ en medio básico nos daría la siguiente reacción:





Obtenemos una reacción también favorable. Sin embargo, se lleva a cabo una reacción redox con H_2O_2 debido a la cinética. Con sólo O_2 en el medio, hubiéramos tenido una reacción de cinética lenta.

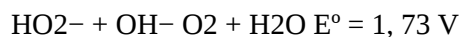
El otro factor a tener en cuenta es la posibilidad de llevar a cabo la sustitución de NH_3 por H_2O antes o después de la oxidación. En este caso la cinética también juega un papel fundamental:

Cinética de sustitución:

- Co^{2+} (d7): LÁBIL (reacción de sustitución de velocidad elevada).
- Co^{3+} (d6): INERTE (reacción de sustitución de velocidad lenta).

Debido a esto, es más favorable la reacción de sustitución antes de la oxidación del metal que forma parte de nuestro complejo.

Observamos que con el H_2O_2 se produce una efervescencia debido a la dismutación del H_2O_2 en medio básico:



Al añadir los 25 mL de HCl , sustituyo el ligando H_2O por un ligando Cl^- :



Cálculo del rendimiento en la reacción de obtención de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$:

CoCO_3 ($M = 118.9 \text{ g/mol}$)

$0,04 \text{ moles} \cdot 118.9 \text{ g/mol} = 4.7584 \text{ g}$ (Pesamos: 4.7584 g .)

La estequiometría es 1:1

$0,04 \text{ moles de } [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2 \cdot 250,43 \text{ g/mol} = 10,017 \text{ g teóricos.}$

Obtuvimos $1,685 \text{ g}$:

$R\% = (1,685 / 10,017) \times 100 = 16.82 \%$

Interpretación del IR:

Para obtener el espectro IR de cada uno de los compuestos obtenidos a lo largo de la práctica, vamos a utilizar la muestra en fase sólida. Para ello se realiza una pastilla de la muestra en cuestión.

El hecho de trabajar con la muestra en estado sólido presenta la ventaja, frente a trabajar con ésta en disolución, de tener que elegir un disolvente adecuado que no absorba en la misma región del espectro que

algunos ligandos de nuestro compuesto. Además, deberíamos conocer la zona exacta del espectro donde absorbe el disolvente para poder identificar los picos correspondientes a este disolvente.

Para hacer la pastilla del compuesto utilizamos una muy pequeña cantidad y la mezclamos con KBr (inactivo en IR) en un mortero. Molemos hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación introducimos la muestra en un troquel y lo sometemos a presión durante unos pocos minutos.

A continuación debemos poner especial cuidado de sacar la pastilla del troquel, con el fin de no romperla. Esta pastilla se coloca en un portamuestras del espectrofotómetro IR y se obtiene el espectro.

Las vibraciones observadas en el espectro son:

a(NH) = 3286 cm ⁻¹	tensión asimétrica	bibliográfico = 3288 cm ⁻¹
s(NH) = 3181 cm ⁻¹	tensión simétrica	bibliográfico = 3181 cm ⁻¹
a(HNH) = 1598 cm ⁻¹	deformación asimétrica	bibliográfico = 1631 cm ⁻¹
s(HNH) = 1309 cm ⁻¹	deformación simétrica	bibliográfico = 1310 cm ⁻¹
r (NH ₃) = 846 cm ⁻¹	vibración Rocking	bibliográfico = 847 cm ⁻¹
s (CoN) = 487 cm ⁻¹	Tensión de enlace	

La tensión de enlace CoCl no se recoge en el espectro puesto que se encuentra fuera del límite inferior de la gráfica.

Se adjunta el espectro IR obtenido para esta sustancia en la siguiente página.

Medida de la susceptibilidad magnética:

Según la tabla observamos que los valores de χ son negativos, lo que indica que se trata de un compuesto diamagnético no paramagnético.

Obtención del isómero A:

Se disuelven 1,25 g de [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ en 30 mL de H₂O y 7 mL de NH₃ concentrado por calentamiento.

Se filtra la disolución con ayuda de un embudo y un filtro de pliegues.

Se acidula con HCl hasta alcanzar un pH " 5.

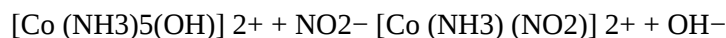
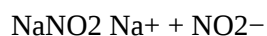
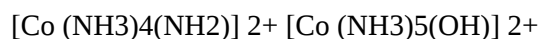
Se añaden a continuación 1, 25 g de NaNO₂. Teóricamente, debería aparecer un precipitado de color naranja-rojizo, aunque en nuestro caso tal precipitado no apareció. Se calienta la disolución, que se vuelve de un tono más rojizo. El calentamiento ha de ser leve para evitar la descomposición del complejo.

Se añaden 15 mL de HCl concentrado y se enfría con hielo hasta que se obtiene el isómero A en forma de cristales amarillentos.

Se filtra con la placa filtrante y se lava con etanol.

Se seca a vacío con P₅O₁₀.





(se neutraliza con HCl)

Interpretación del IR:

Se realiza una pastilla de IR de igual modo al antes descrito y se resuelve.

Se detectan las siguientes vibraciones:

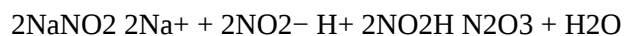
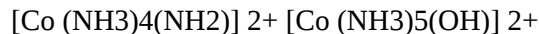
$\text{a}(\text{NH}) = 3274 \text{ cm}^{-1}$	tensión asimétrica	bibliográfico = 3281 cm^{-1}
$\text{s}(\text{NH}) = 3165 \text{ cm}^{-1}$	tensión asimétrica	bibliográfico = 3160 cm^{-1}
$(\text{HNH}) = 1618 \text{ cm}^{-1}$	deformación	bibliográfico = 1615 cm^{-1}
$\text{a}(\text{NO}_2) = 1426 \text{ cm}^{-1}$	tensión asimétrica	bibliográfico = 1430 cm^{-1}
$\text{s}(\text{HNH}) + \text{s}(\text{NO}_2) = 1310 \text{ cm}^{-1}$	deformación simétrica + tensión simétrica	bibliográfico = 1317 cm^{-1} bibliográfico = 1315 cm^{-1}
$\text{r}(\text{NH}_3) = 846 \text{ cm}^{-1}$	vibración Rocking	bibliográfico = 847 cm^{-1}

Obtención del isómero B:

Disolvemos 1.25 g de $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (como no tuvimos suficiente, cogimos más purpureosal de la que sobró de otros grupos) calentando fuerte en 20 mL de H_2O y 5 mL de NH_3 concentrado hasta disolución. Obtenemos una disolución transparente de color violeta fuerte.

Se filtra para eliminar impurezas con embudo y filtro de pliegues .

Se neutraliza el pH con HCl diluido. Se añaden a continuación 1.270 g. de NaNO_2 y 1 mL de HCl concentrado. Aparece inmediatamente un precipitado de color anaranjado (isómero B) que se filtra y se lava con agua a 0°C y etanol.



Interpretación del IR:

Realizamos la medida en el IR y observamos que los máximos encontrados en el isómero B son:

a(NH) = 3276 cm ⁻¹	tensión asimétrica	bibliográfico = 3281 cm ⁻¹
s(NH) = 3165 cm ⁻¹	tensión asimétrica	bibliográfico = 3160 cm ⁻¹
(HNH) = 1618 cm ⁻¹	deformación	bibliográfico = 1615 cm ⁻¹
a(NO ₂) = 1451 cm ⁻¹	tensión asimétrica	bibliográfico = 1430 cm ⁻¹
(HNH) = 1317 cm ⁻¹	deformación	bibliográfico = 1317 cm ⁻¹
(NO) = 1067 cm ⁻¹	tensión	bibliográfico = 1065 cm ⁻¹
r (NH ₃) = 851 cm ⁻¹	vibración Rocking	bibliográfico = 847 cm ⁻¹

Con el tiempo el isómero B se va transformando en isómero A. Para comprobarlo metemos la pastilla de isómero B en la estufa durante un día en primer lugar y se realiza la medida del espectro IR y después se vuelve a introducir en estufa durante aprox. una semana y se realiza medida de IR de nuevo. Se observa que la transformación se produce, pero no en la medida esperada.

Se puede observar también como el máximo correspondiente al enlace ONO va disminuyendo, mientras que el máximo correspondiente al enlace NO₂ va aumentando conforme transcurre el tiempo.

Además, en el espectro del isómero A obtenemos un pico muy pronunciado, correspondiente a la deformación simétrica del NH₃ y la tensión simétrica del NO₂. En las representaciones del isómero B, observamos una panza que corresponde a la separación de ambos picos.

Rendimientos:

• **Isómero A:**

El reactivo limitante es el [CoCl(NH₃)₅]Cl₂

1.25 g de [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ /Pm = 5.10⁻³ moles

5.10⁻³ moles de isómero A . Pm (260,97 g/mol) = 1.305 g teóricos.

Obtuvimos 0.490 g:

R% = (0,490/1.305).100 = 37.5%

• **Isómero B:**

El reactivo limitante es el [CoCl(NH₃)₅]Cl₂

1.25 g de [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ /Pm = 5.10⁻³ moles

5.10⁻³ moles de isómero A . Pm (260,97 g/mol) = 1.305 g teóricos.

Obtuvimos 1.120 g:

R% = (1.120/1.305).100 = 85.5%

Para acabar esta parte de la práctica solo hace falta añadir que, respecto a la medida de la susceptibilidad magnética, los tres, como ya se ha dicho respecto a la purpureosal, son compuestos diamagnéticos. Generalmente, los complejos octaédricos de Co³⁺ son de bajo spin y se unen ligandos de campo fuerte.

Obtención de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$:

Se mezclan dos disoluciones calientes de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol = 0,238 g) en 50 mL de n-butanol y 2 mmoles de trifenilfosfina (0,529 g) en 20 mL de n-butanol.

Se calienta a ebullición la mezcla hasta lograr un volumen de 20–25 mL. Al enfriarse aparece un sólido que se filtra y se lava con éter etílico.

El $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es un complejo octaédrico ($[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y pasa a ser tetraédrico de esta forma:



Cálculo del rendimiento de la reacción de obtención de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Pm = 237.929 g/mol)

0,001 moles $\cdot$ 237.929 g/mol = 0.2379 g (Pesamos: 0.238 g.)

La estequiometría es 1:1

0,001 moles de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. 654.51g/mol = 0.654 g teóricos.

Obtuvimos 0.390 g :

$R\% = (0.390 / 0.654) \times 100 = 59.63 \%$

Interpretación del IR de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$:

A 3427 cm^{-1} tenemos las tensiones propias de los enlaces O–H del H_2O .

Aproximadamente a $3050 (3048) \text{ cm}^{-1}$ tenemos las tensiones C–H debidas a los enlaces de los anillos de la trifenilfosfina.

En 1630 cm^{-1} hay flexiones del H_2O .

Entre $1500 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ hay tensiones C–C.

En trono a $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ hay deformaciones del enlace C–H y a 1096 cm^{-1} aparece la contribuyente al enlace C–P.

En 745 cm^{-1} aparece una deformación CH y en 693 cm^{-1} una flexión C–C.

Las bandas de los enlaces Co–Cl y Cl_2 no aparecen porque se registran a menores vibraciones.

En la página siguiente aparece el espectro correspondiente a $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Interpretación del IR del compuesto $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

A 3535 cm^{-1} tenemos las tensiones asimétricas propias de los enlaces O–H del H_2O .

A 3407 cm^{-1} , tenemos las tensiones simétricas.

Además, hay otra vibración a 3182 cm^{-1} . Estas tres vibraciones forman una banda ancha en la parte izquierda del espectro.

En 1625 cm^{-1} hay deformaciones de enlace del H_2O .

Las bandas de los enlaces Co-Cl y Cl_2 no aparecen porque se registran a menores vibraciones.

Además, hay otras bandas que pertenecen a la molécula de agua como agua de coordinación:

- Rocking: 804 cm^{-1}
- Waggin: 587 cm^{-1}
- Twisting: 455 cm^{-1}

Medidas de la susceptibilidad magnética:

Correcciones diamagnéticas: Tomando como referencia los valores de las tablas y la susceptibilidad magnética medida.

$$\mathbf{md} = 2.(\text{PPh}_3) + 2(\text{Cl}) + \text{Co} = 2.(-173,93.10^{-6}) + 2.(-23,4.10^{-6}) + (-12,8.10^{-6}) =$$

$$\mathbf{-420.26.10^{-6}} \text{ (para el compuesto } [\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]).$$

En la tabla nos dan los valores de $\mathbf{g}$, por lo que tenemos que multiplicar por el $\mathbf{P_m}$ para obtener $\mathbf{mt}$.

Para obtener $\mathbf{mp}$, tenemos que hacer la siguiente operación: $\mathbf{mp = mt - md}$

A continuación, se representa $1/\mathbf{mp}$ frente a la temperatura, en K. La pendiente del ajuste lineal realizado con el conjunto de puntos será igual a $1/C$ y la ordenada en el origen corresponderá con $1/C$. Si obtenemos una ordenada en el origen igual a 0 o muy próxima a 0, podremos aproximar a la ley de Curie, es decir, si la recta pasa por el origen, podemos decir que se cumple la ley de Curie. Si obtenemos valores altos, significa que nuestro compuesto tiene propiedades ferro- o antiferromagnéticas.

Pte recta calibrado = $1/C$

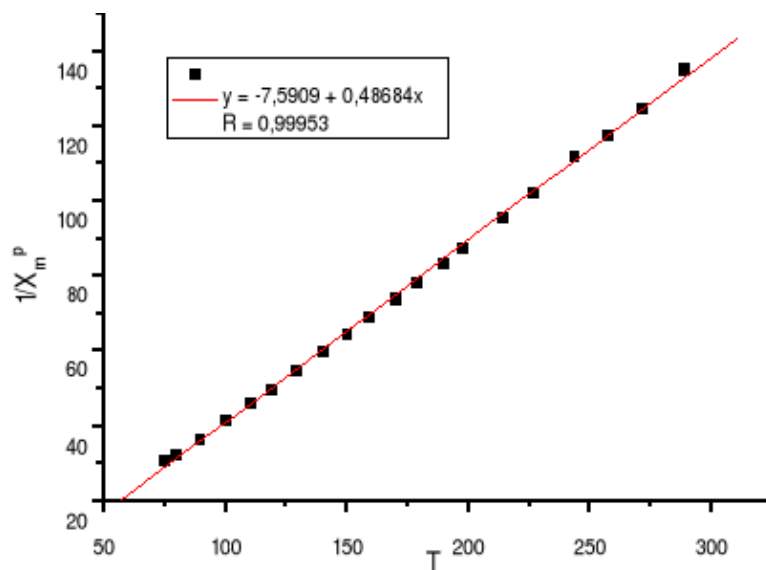
Una vez calculemos $\mathbf{C}$ y con este parámetro calculemos el número de electrones desapareados $\mathbf{n}$, puedo averiguar si mi complejo de Co^{2+} (d^7) tiene geometría tetraédrica o plano cuadrada.

Medida de la susceptibilidad magnética de $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$:

Según los datos para este compuesto recogidos en la página adjunta, se realiza la siguiente tabla. Después, realizamos la representación gráfica:

$\mathbf{g}$	$\mathbf{T / K}$	$\mathbf{mt}$	$\mathbf{mp}$	$\mathbf{1/ mp}$
1,129E-5	288,66	0,00739	0,00739	135,25173
1,222E-5	271,22	0,008	0,008	124,96384
1,296E-5	257,41	0,00848	0,00849	117,83209
1,366E-5	243,48	0,00894	0,00894	111,79668

1,492E-5	226,76	0,00977	0,00977	102,35947
1,594E-5	213,8	0,01043	0,01044	95,81213
1,741E-5	197,33	0,0114	0,0114	87,72529
1,829E-5	189,33	0,01197	0,01198	83,50598
1,951E-5	178,79	0,01277	0,01277	78,2859
2,066E-5	169,83	0,01352	0,01353	73,92961
2,213E-5	158,81	0,01448	0,01449	69,02022
2,361E-5	149,96	0,01545	0,01546	64,69484
2,539E-5	139,91	0,01662	0,01662	60,16047
2,785E-5	128,89	0,01823	0,01823	54,8477
3,066E-5	119,08	0,02007	0,02007	49,82194
3,299E-5	110,23	0,02159	0,0216	46,30383
3,689E-5	99,82	0,02414	0,02415	41,40945
4,193E-5	89,28	0,02744	0,02745	36,43278
4,729E-5	79,71	0,03095	0,03096	32,30394
4,998E-5	74,5	0,03271	0,03272	30,56551



Como sabemos que $\text{pte} = 1/C$; $1/C = 0.48684$; $c = 2.05$

Utilizando la fórmula $\text{eff} = 2,828 \cdot 1/\text{pte}$, obtengo que **eff = 4,05 MB**

Utilizando la expresión $\chi_{\text{eff}} = n(n + 2)$; obtengo que $n=3.17$

El complejo tiene geometría tetraédrica de campo débil y con tres electrones desapareados.

$\text{Co}^{2+} = d^7$

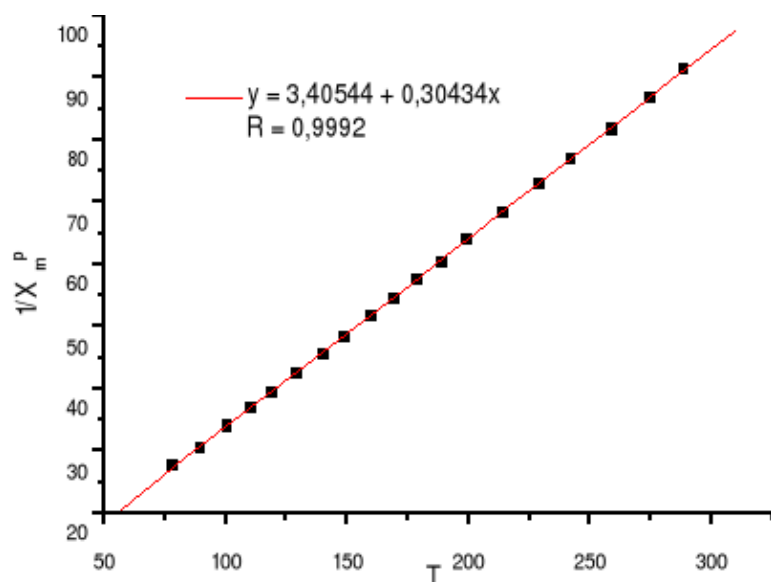
Medida de la susceptibilidad magnética de $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$P_m = 237,93 \text{ g/mol}$

$m_d = -1,142 \cdot 10^{-4}$

g	T / K	mt	mp	1/ mp
4,543E-5	288,17	0,01081	0,01092	91,54692
4,787E-5	274,12	0,01139	0,0115	86,92697
5,085E-5	258,86	0,0121	0,01221	81,88036
5,401E-5	241,78	0,01285	0,01296	77,13193
5,699E-5	228,7	0,01356	0,01367	73,1324
6,092E-5	213,56	0,01449	0,01461	68,45144
6,512E-5	199,02	0,01549	0,01561	64,06888
6,902E-5	188,36	0,01642	0,01654	60,47365
7,239E-5	178,79	0,01722	0,01734	57,67694
7,637E-5	169,34	0,01817	0,01828	54,68989
8,065E-5	159,65	0,01919	0,0193	51,80474
8,626E-5	148,87	0,02052	0,02064	48,45421
9,143E-5	139,67	0,02175	0,02187	45,72863
9,849E-5	128,77	0,02343	0,02355	42,46659
1,06E-4	118,95	0,02522	0,02533	39,47143
1,133E-4	109,87	0,02696	0,02707	36,93899
1,226E-4	100,3	0,02917	0,02928	34,14785
1,374E-4	89,16	0,03269	0,03281	30,48243
1,513E-4	77,65	0,036	0,03611	27,69085

Y la correspondiente representación con el ajuste lineal:



$$P_{te} = 1/C; C = 3.29$$

$$eff = 2,828 \cdot 1/P_{te}; \text{eff} = 5.13 \text{ MB}$$

$$eff = n(n + 2); \text{obtengo que } n = 4.225$$

Deducimos que en este compuesto el parámetro n no coincide con una estructura tetraédrica o plano cuadrada porque la expresión que estamos utilizando no es válida, ya que no podemos simplificar la expresión $eff = S + L$, ya que la contribución del momento debido al orbital es muy grande.

Podríamos tener:

Compuesto octaédrico de campo débil: Compuesto octaédrico de campo fuerte:

Conclusiones:

El cobalto tiene dos estados de oxidación: (II) y (III). Tanto uno como el otro se estabilizan en función de los ligandos a los que se una, como podemos observar en la primera parte de la práctica.

Explicación a los colores de los diferentes complejos de Cobalto: **TRANSICIONES PROHIBIDAS:**

- Todas las que cambien el spin del electrón.
- Si se producen entre orbitales del mismo número n y l , con centro de simetría, siempre y cuando no estén prohibidas por la regla número 1.

[CoCl₄]²⁻ : AZUL INTENSO (absorbe naranja) Co²⁺, geometría tetraédrica

Existen transiciones permitidas de spin por la segunda regla. Tiene un color intenso, mientras más moléculas realicen la transición. Estas transiciones caen en el visible ya que son poco energéticas (los compuestos tetraédricos no tienen transiciones muy energéticas).

[Co (H₂O)₆]²⁺ PÚRPURA PÁLIDO (absorbe verde) Geometría octaédrica

Existe un centro de simetría debido a que todos los ligandos son iguales. Las transiciones que permite la primera regla, son prohibidas por la segunda debido a este factor. El color se debe a que en momentos determinados de vibración se pierde la simetría.

"2 > "1 : Cl⁻ es un ligando de campo débil. Además, es un compuesto tetraédrico. Por el contrario, H₂O es un ligando de campo fuerte. Este es un compuesto octaédrico intermedio:

[Co(Cl)(NH₃)₅]²⁺ : PÚRPURA (absorbe verde)

[Co(NH₃)₅(H₂O)]²⁺ : ROJO-ANARANJADO (absorbe azul)

[Co(NH₃)₅(NO₂)]²⁺ : AMARILLO (absorbe azul índigo)

Para estos tres compuestos (bajo spin), son posibles todas las transiciones, por lo que obtendremos colores intensos, siempre y cuando las transiciones caigan en el visible).

Utilizamos la espectroscopia como fuente de información para caracterizar nuestras muestras.

La espectroscopia nos informa de la absorción de la muestra en la región del IR y de las posibles formas de vibración o deformación en sus enlaces.

Las medidas magnéticas nos informan sobre el número de electrones desapareados que pueda haber de la sustancia y así poder conocer su geometría, ver si es de alto o bajo spin e incluso sus propiedades magnéticas.

Del estudio hecho sobre el [CoCl₂(PPh₃)₂] destacamos:

Los Cl⁻ son ligandos de campo débil y las fosfinas son ligandos de campo fuerte. No se sabe si es un complejo de geometría tetraédrica o plano cuadrada hasta que se estudia su susceptibilidad magnética.

Bibliografía:

- Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds.
- Apuntes de laboratorio de Síntesis II.
- Huheey, Química Inorgánica Principios de reactividad y estructura.
- Enrique Gutiérrez Ríos, Química Inorgánica

3

Cte.

(Las tensiones de enlace siempre son mayores que las deformaciones de ángulo).

$$\epsilon_{\text{eff}} = 2.828 \cdot \mu_B^2 [\text{mP.T}]$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = 2.828 \cdot \mu_B^2 C$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = \mu_B^2 [4S(S + 1)]$$

$$\epsilon_{\text{eff}} \cdot S = \mu_B^2 [4S(S + 1)] = \mu_B^2 [n(n + 2)]$$

Siendo $\mu_B = \text{cte}$

"2

"1

"Oh = 4/9 "Td

Co³⁺, geometría octaédrica

•