

## KOBALT, Co: [Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>

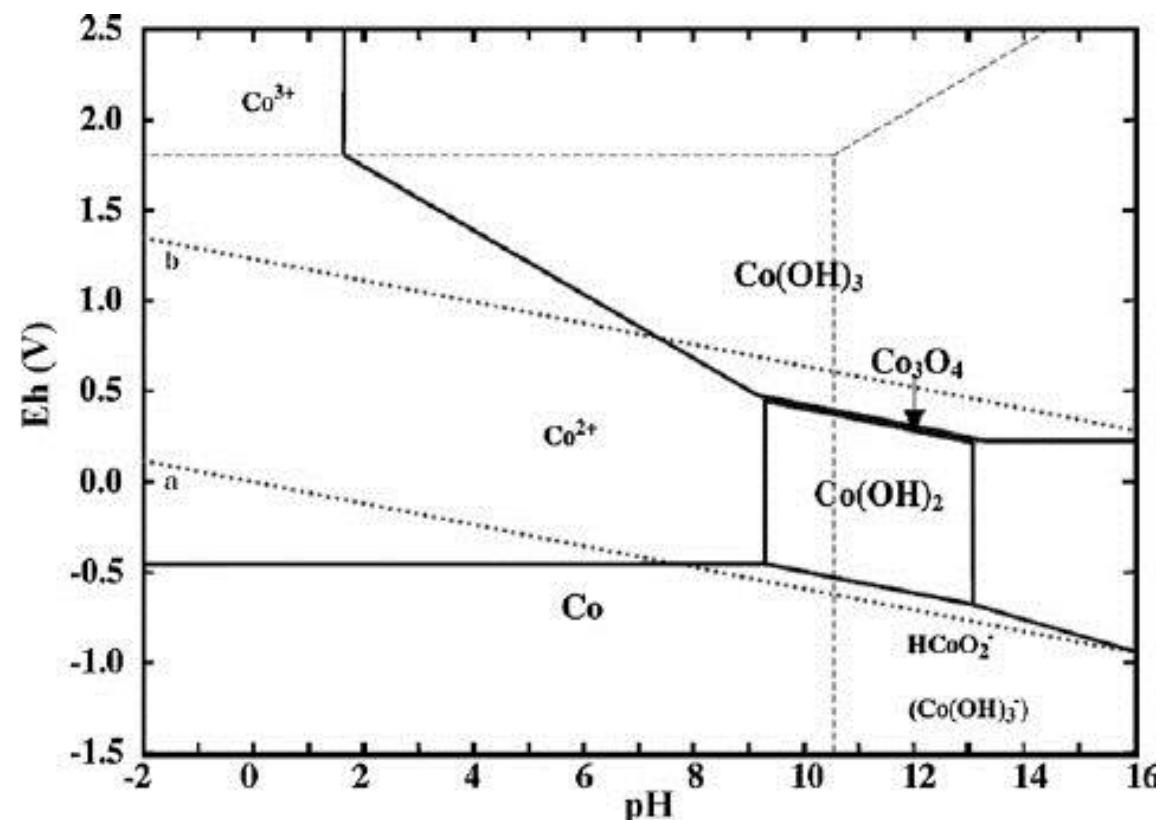
Co(IV): [Ar] 3d<sup>5</sup>

Co(III): [Ar] 3d<sup>6</sup>

Co(II): [Ar] 3d<sup>7</sup>

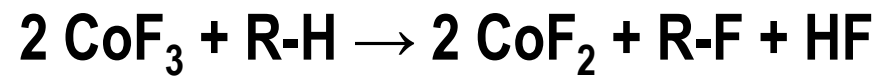
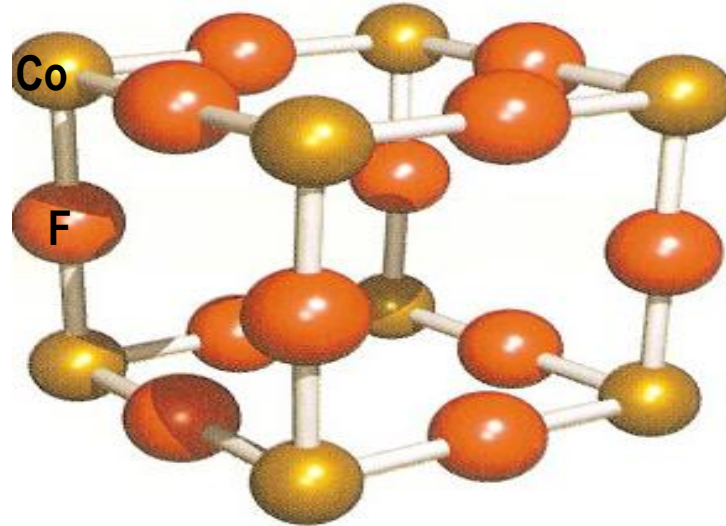
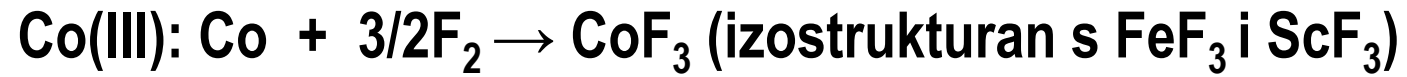
Tipična oksidacijska stanja +II, i +III. Spojevi vrlo slični pojavima željeza (s razlikom da je u vodenim otopinama termodinamički stabilan Co(II)).

Kompleksi Co(III) (skoro) beziznimno oktaedarski, niskospinski i iznimno inertni – moguće je zasebno pripraviti i izolirati komplekse izomere kao i komplekse s mješovitim ligandima.



# Kobalt(IV)

IV

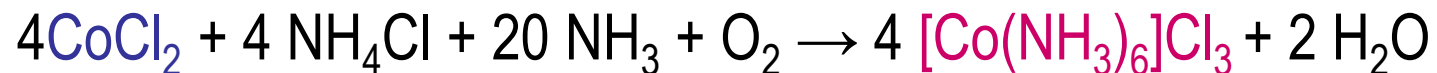


# Kobalt(III)

$[\text{CoF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  i  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  **jedini** viskospinski kompleksi

Mnogi niskospinski kompleksi, **inertni (sporo reagiraju)** – Co(III) ima elektronsku konfiguraciju  $[\text{Ar}] 3d^3$ , u oktaedarskom polju niskospinski kompleksi imaju popunjene razine  $t_{2g}$  što (slično kao i polupopunjene kod Cr(III)) dovodi do jako slabe reaktivnosti.

Zbog toga, često se kompleksi pripremaju oksidacijom Co(II) ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) u prisutstvu odgovarajućeg liganda npr:

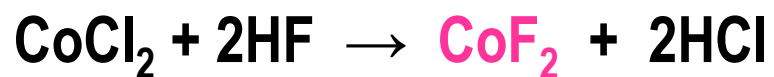
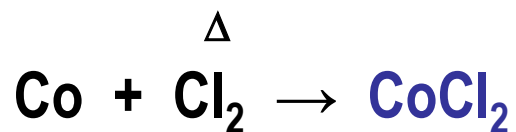
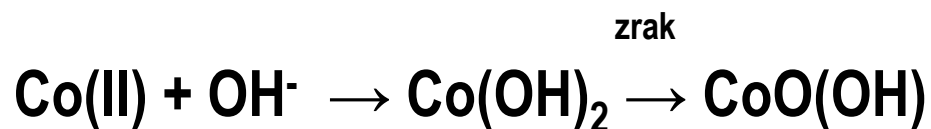
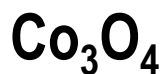
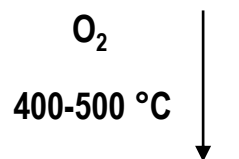


$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  → kalijeva sol za dokazivanje kobalta i odvajanje od Ni(II)

Polinuklearni kompleksi s  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$  u mostovima

# Kobalt(II)

Spojevi najčešće crveno-ružičasti i plavi ('kobaltno-plava'), rijetko narenčasti i zeleni



tip rutila

# Solvatokromizam kobaltova(II) klorida – $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;

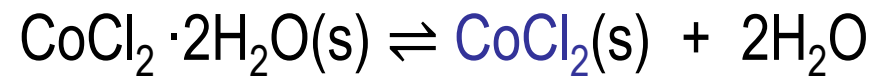
$n = 0, 1, 2, 4, 6$

Pojedini hidrati sadrže različite kompleksne vrste (različiti ligandi vezani za Co i različita vezna okruženja) te su jako različitih boja od ružičastog  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (sadrži oktaedarski  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]$ ) preko ljubičastog  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tetraedarske molekule  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O}2\text{Cl}_2)]$ ) do plavog  $\text{CoCl}_2$  (lanci  $[\text{CoCl}_2]_n$  s tetraedarski koordiniranim Co(II)). Zbog intenzivne i reverzibilne promjene boje rabi se kao indikator vlažnosti zraka.

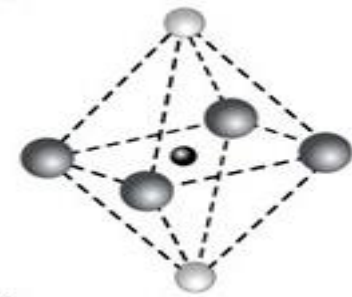
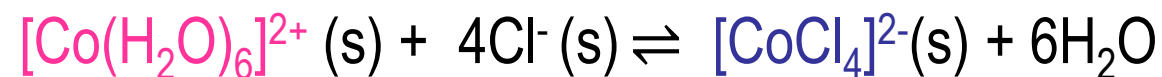
50 °C



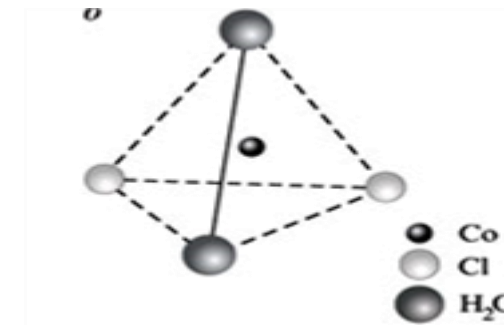
110 °C



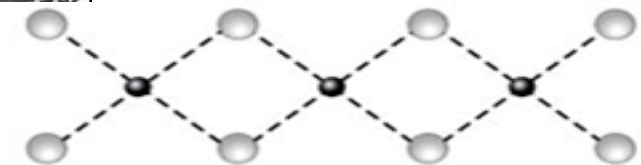
Analogna promjena boje vidi se i u vodenoj otopini (boja ovisi o koncentraciji klorida i temperaturi)



$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



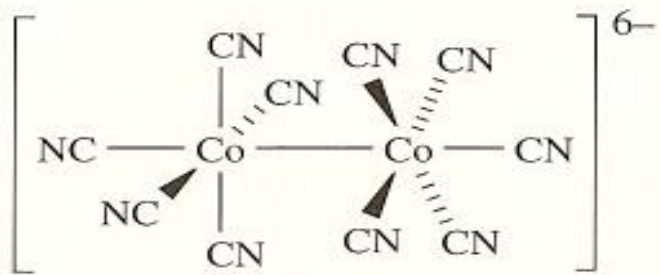
$[\text{CoCl}_2]_n$

# Kompleksi Co(II)

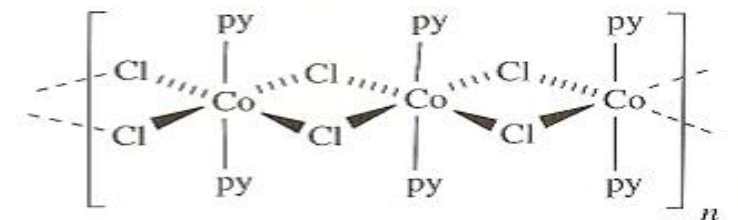
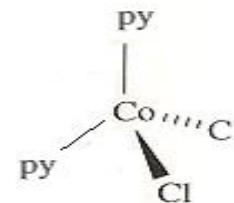
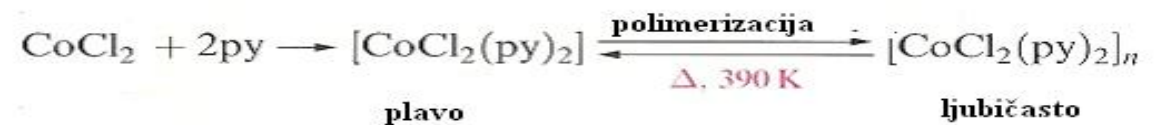
a) Tetraedarski – tipično s halogenidima i pseudohalogenidima:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ; Najčešće ljubičasti i plavi

b) Kvadratni: rijetki, npr. bis(dimetilgliksimato)kobaltat(II)

c) Oktaedarski: velika većina kompleksa kobalta(II), rijetko niskospinski (npr.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) češće visokospinski  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (većinom). Zbog sklonosti oktaedarskoj koordinaciji često nastaju polinuklearne vrste, u pravilu premoštene ligandima, ali katkad i s vezom Co-Co

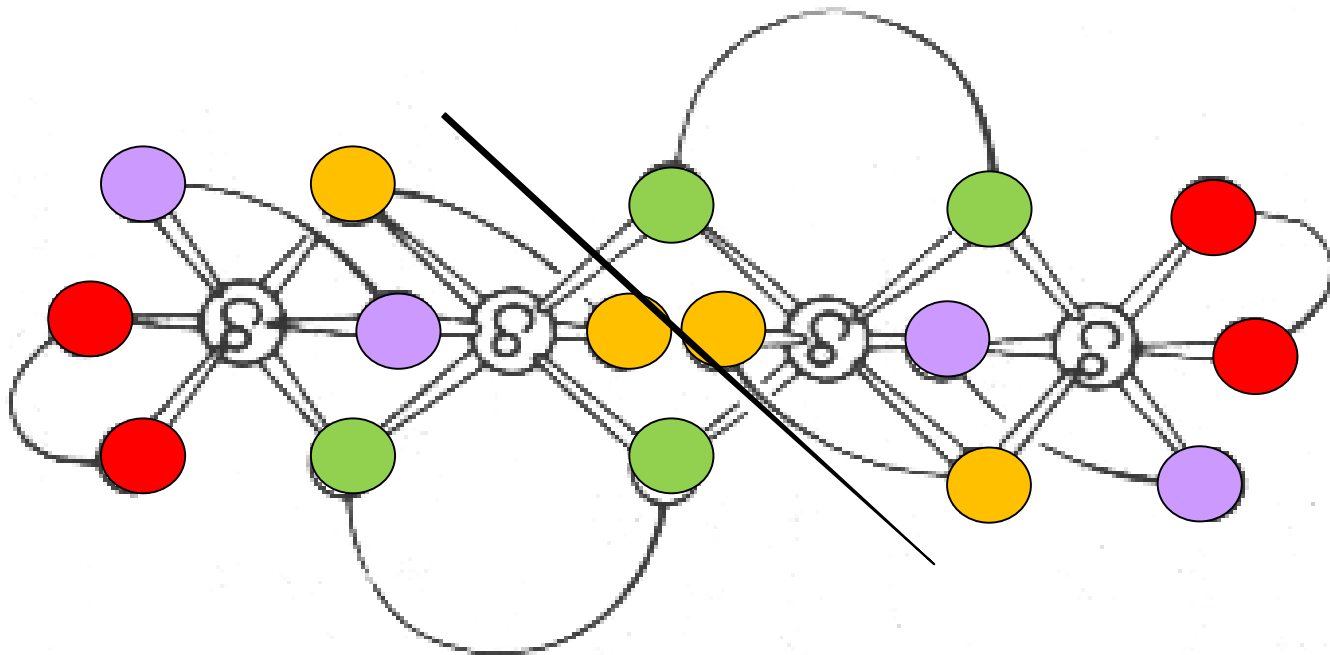


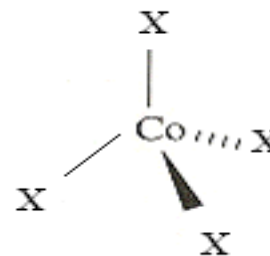
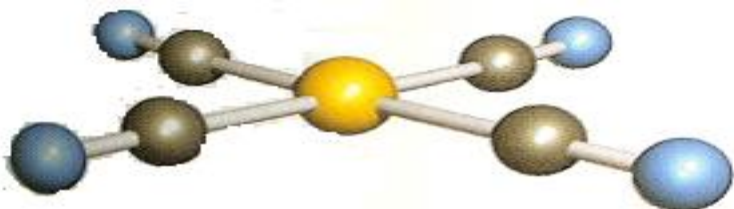
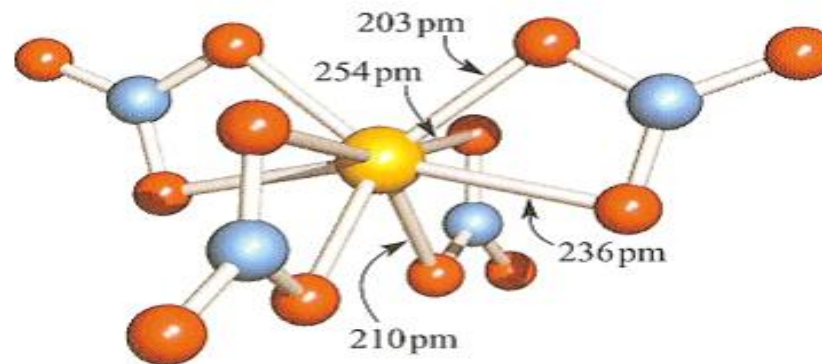
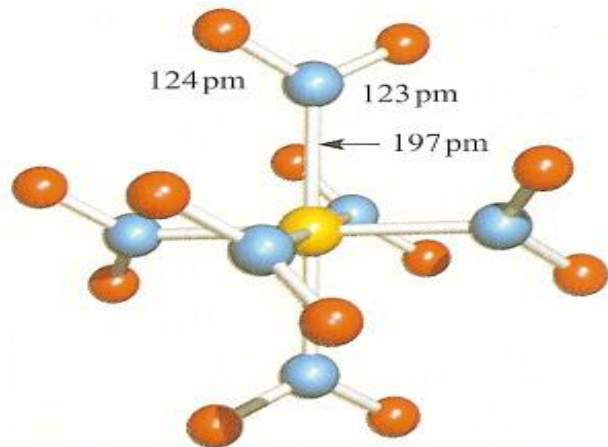
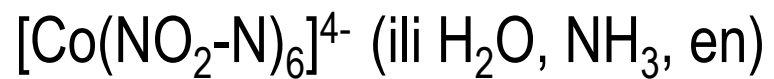
Anion u  $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$



$[\text{CoCl}_2\text{Py}_2]_n$

Kobaltovi(II) diketonati – analogno željezovom: Lewisove  
kiseline, vežu dodatne neutralne ligande, 'čisti' acetilacetonat  
tetramer  $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$  iste strukture kao i  $[\text{Fe}(\text{acac})_2]_4$







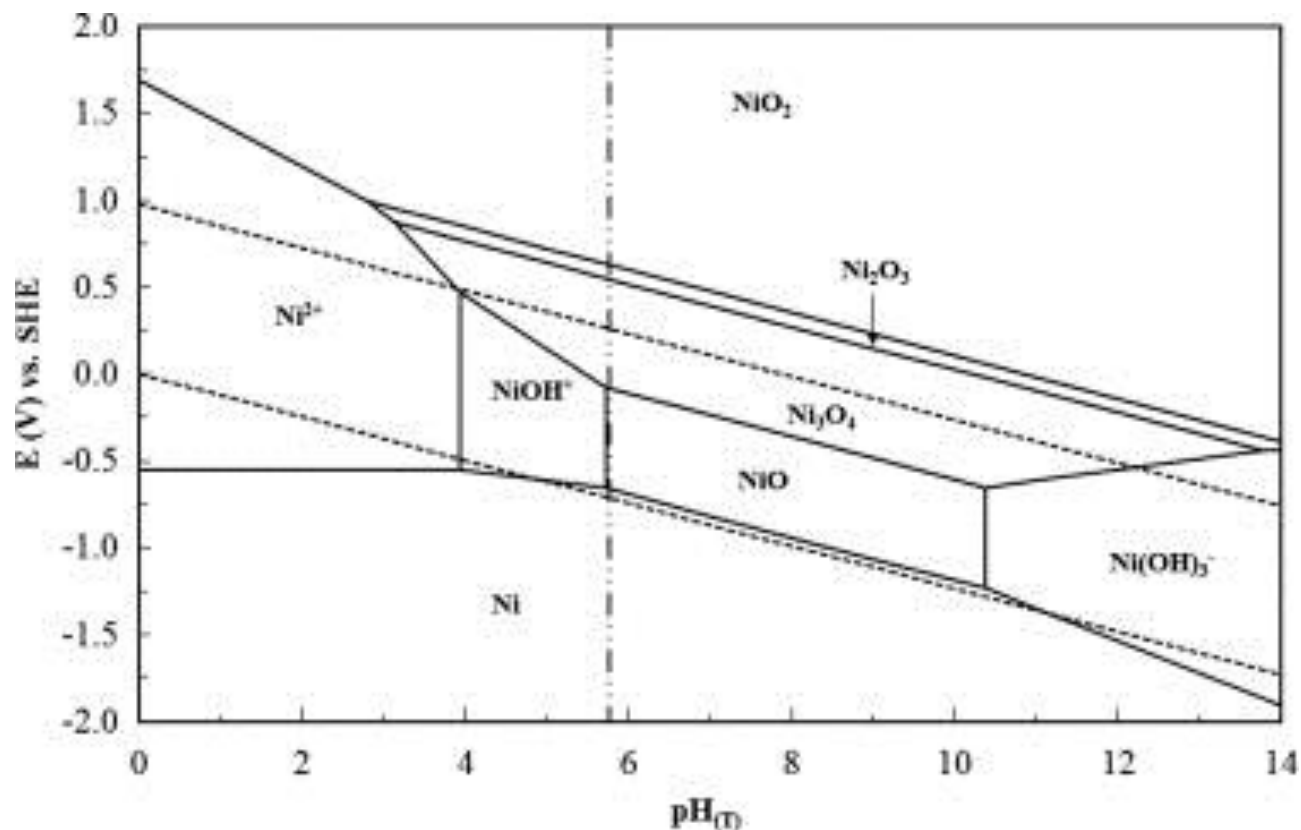
# NIKAL, Ni: [Ar] 3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>

Ni(IV): [Ar] 3d<sup>6</sup>

Ni(III): [Ar] 3d<sup>7</sup>

Ni(II): [Ar] 3d<sup>8</sup>

Karakteristično oksidacijsko stanje +II, spojevi Ni(II) pravilu slični ekvivalentnim kobaltovim spojevima.



# Nikal(IV)

$\text{NiCl}_2 + \text{F}_2 + \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2[\text{NiF}_6]$  crvena dijamagnetična sol

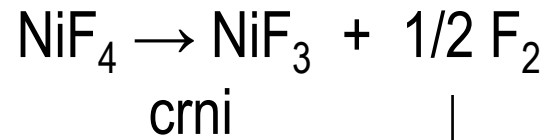
-  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$  ljubičasta sol (Jahn-Teller) ( $3d^7$ )



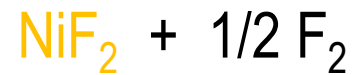
Soli  $[\text{NiF}_6]^{2-}$  snažni oksidansi

# Nikal(III)

NiF<sub>3</sub> jako oksidacijsko sredstvo (fluorirajući reagenas):



20 °C

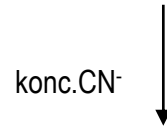
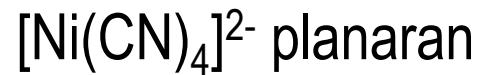
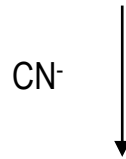
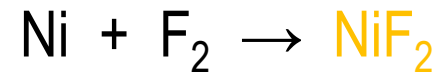


NiO(OH) - NiCd baterije

[Ni(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> Jahn-Tellerov efekt  $t_{2g}^6 e_g^1$  spljošteni  
oktaedar

# Nikal(II)

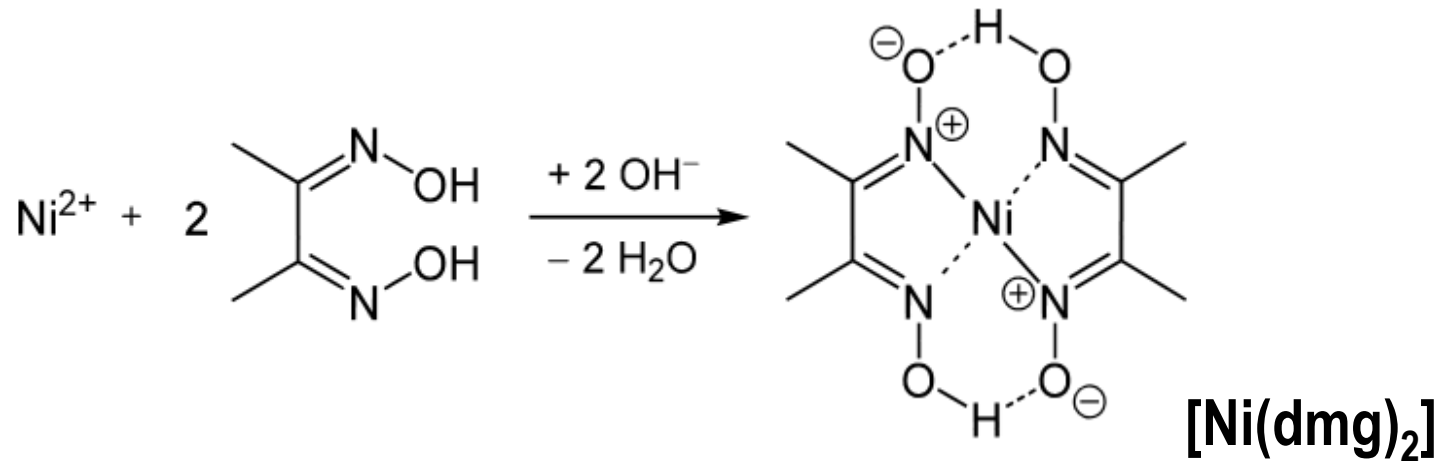
Sva četiri halogenida:



# Kompleksi Ni(II) (usp. S Co(II))

a) Tetraedarski:  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NCS-}kM)_4]^{2-}$

b) Planarni:  $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$  (crveno-ružičasta netopljiva krutina – kvalitativni i kvantitativni dokaz za Ni(II))

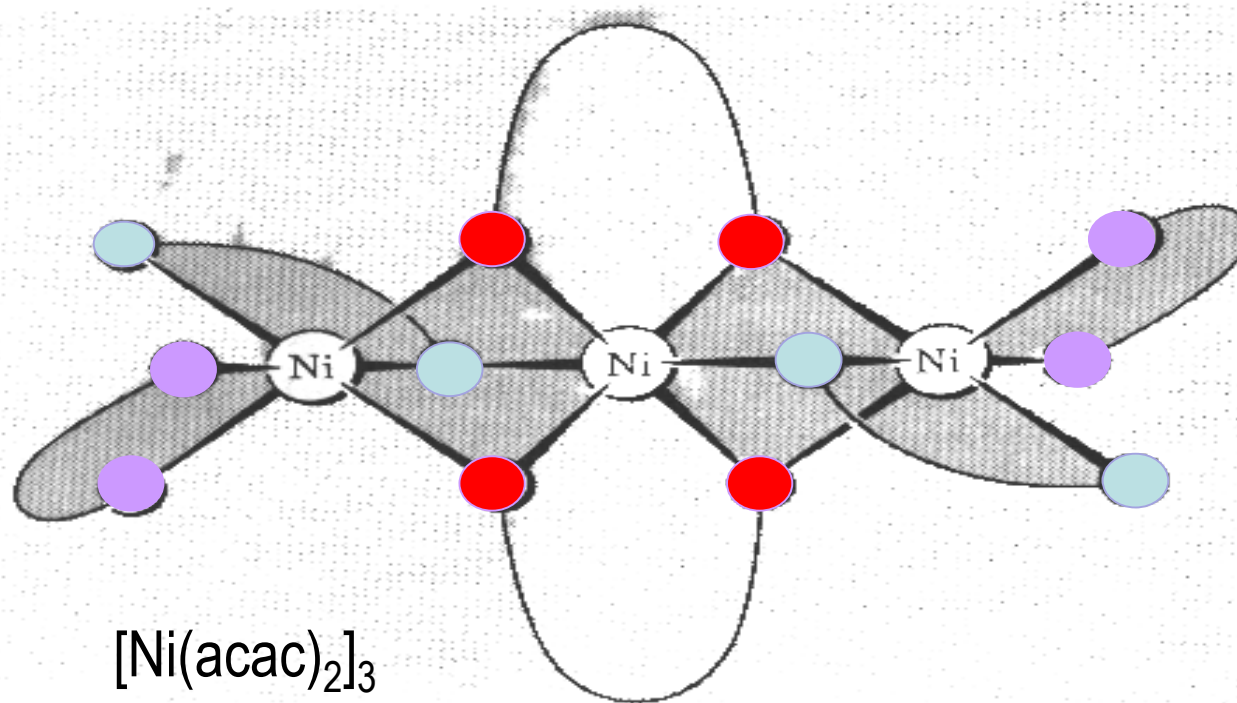


c)  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : trigonsko bipiramidalan i kvadratno piramidalan  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

d) Oktaedarski (velikom većinom):  $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NCS-}kM)_6]^{2+}$ ,  $[\text{NiF}_6]^{4-}$  ...

Kobaltovi(II) diketonati – analogno železovim i kobaltovim: Lewisove kiseline, vežu dodatne neutralne ligande,

**Ali** 'čisti' acetilacetonat **trimer**  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$  (dva terminalna liganda dva s jednim premošćujućim kisikovim atomom i dva s po dva premošćujuća kisikova atoma)



**BAKAR, Cu: [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>**

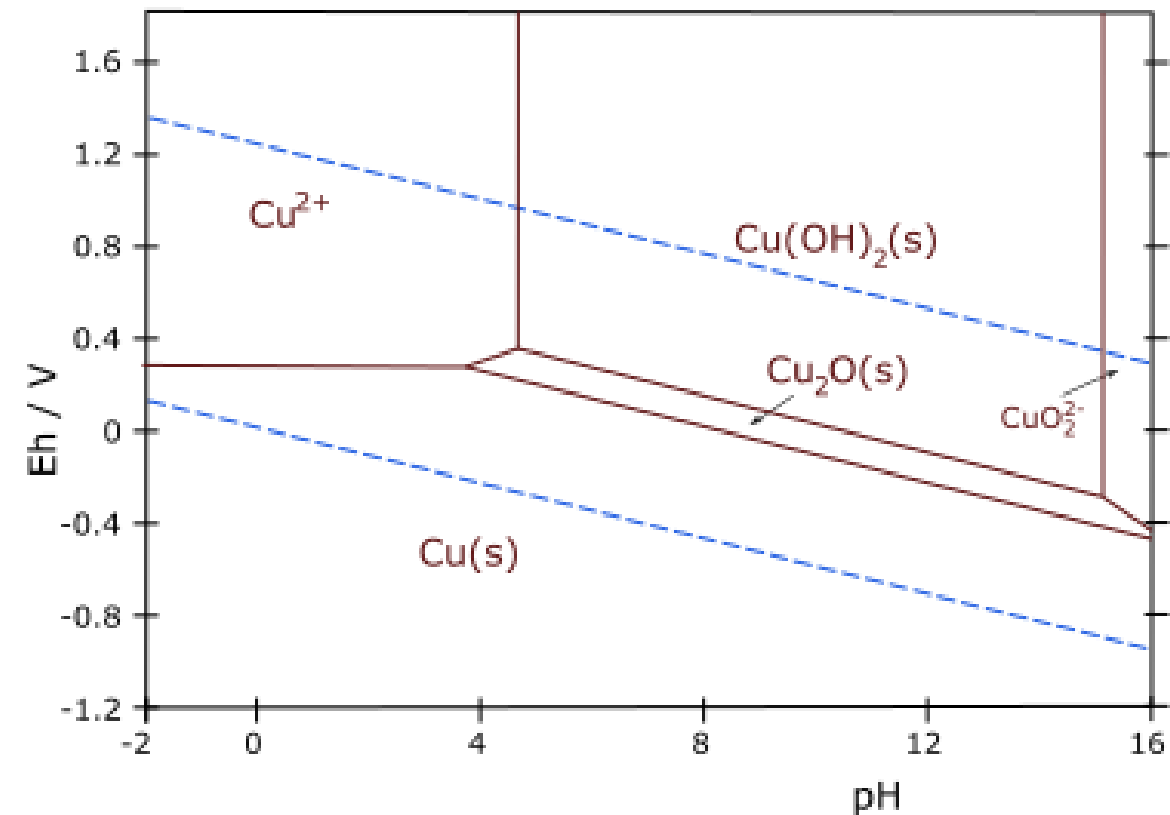
**Cu(IV): [Ar] 3d<sup>7</sup>**

**Cu(III): [Ar] 3d<sup>8</sup>**

**Cu(II): [Ar] 3d<sup>9</sup>**

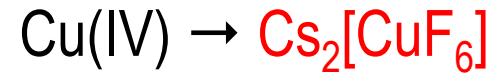
**Cu(I): [Ar] 3d<sup>10</sup>**

Karakteristična oksidacijska stanja +I (disproporcionira u vodenim otopinama, osim ako je stabiliziran u kompleksu) i +II. Spojevi Cu(I) najčešće bezbojni (iznimke crveni oksid i donekle žućkasti jodid), Cu(II) najčešće plavi i zeleni iako može varirati od ljubičaste do smeđe (bezvodni halogenidi i tetrahalogenokuprati(II)). Kompleksi Cu(II) jako varijabilnog koordinacijskog broja (4–6) i poliedara.



# Bakar(IV) i (III)

Nekolicina spojeva:

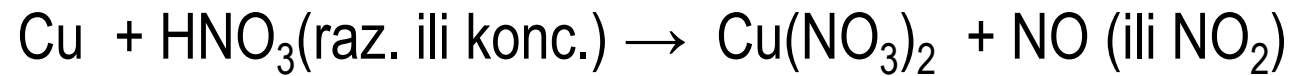


Dijamagnetičan planaran  $\text{K}[\text{CuO}_2]$

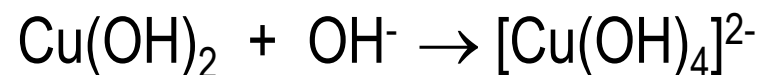
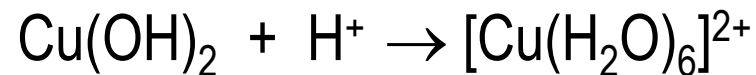
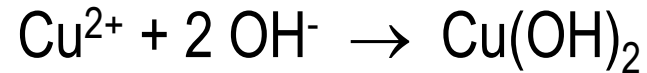


# Bakar(II)

Nastaje otapanjem elementarnog bakra u oksidirajućim kiselinama i u reakcijama s elementarnim halogenima



Vodne otopine Cu(II) ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) blago kisele, dodatkom lužine taloži amfoterni hidroksid:



Poznata tri halogenida

(jodid do danas nepoznat:  $2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ )

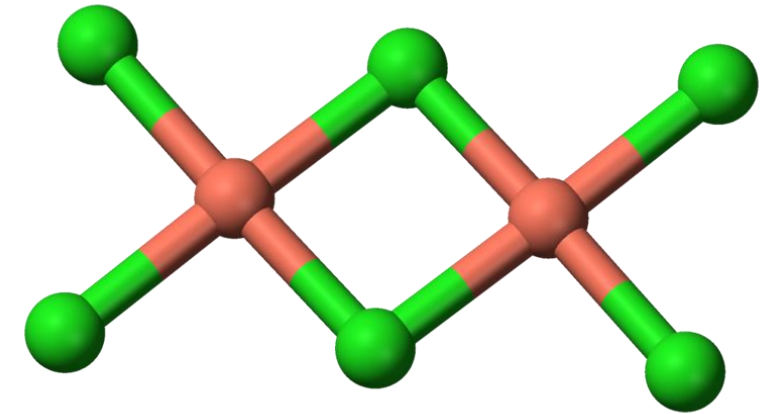
Iz otopine kristaliziraju kao hidrati (plavo-zeleni), bezvodni (žuto smeđi) se mogu dobiti zagrijavanjem hidrata

U suvušku halogenisa nastaju halogenidni kompleksi, najčešće tipa  $\text{MCuCl}_3$  i  $\text{M}_2\text{CuCl}_3$

$\text{MCuCl}_3 \rightarrow$  (planarni) ioni  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$

$\text{Cs}_2\text{CuCl}_4 \rightarrow$  tetraedarski  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

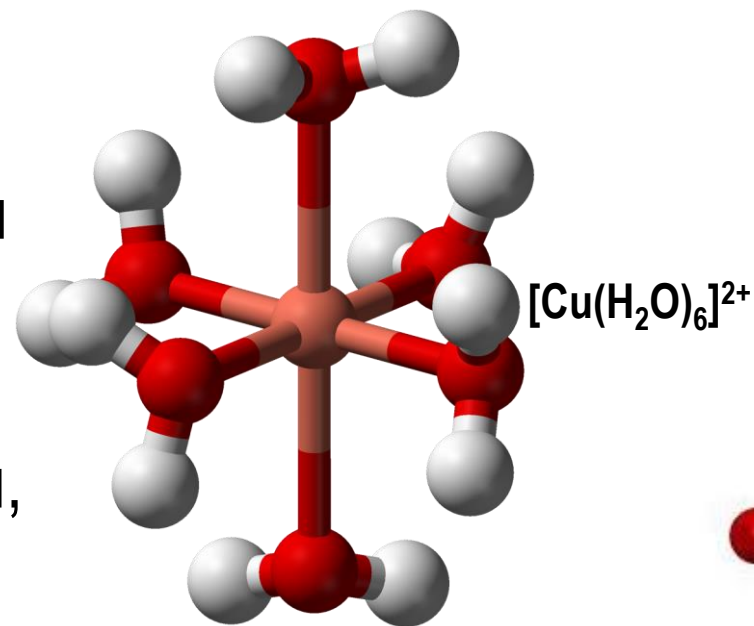
$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \rightarrow$  kvadratni  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$



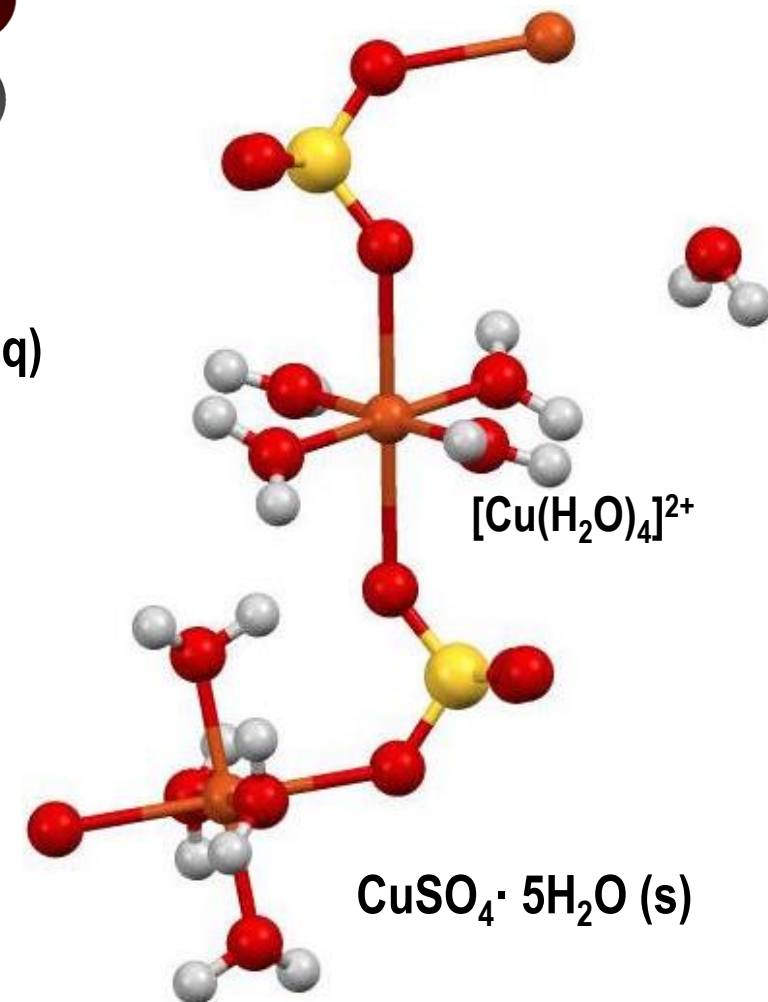
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (općenito  $[\text{CuX}_4]^{2-}$ ) u čvrstom stanju može imati sve moguće geometrije između kvadratne i tetraedarske, kao i dalje polimerizirati (jedan anion na preostala dva koordinacijska mjesta veže kloridne ligande susjednih) u lance te 2D i 3D polimerne anione – ovisno o protuoionu i kristalnom pakiranju.

# Kompleksi bakra(II)

U koordinirajućim otapalima ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...) u pravilu heksakoordiniran – izrazito izduženi oktaedar (konfiguracija vanjske ljuske  $d^9$  uzrokuje izrazitu Jahn-Tellerovu deformaciju, toliko da se koordinacijski broj ponekad navodi kao 4+2, čime se naglašava 4 ‘normalno’ i dva slabo vezana liganda) Dvije aksijalne veze lako pucaju – prilikom kristalizacije jedan ili oba liganda se često gube (u kristalima najčešći (planarni) tetrakoordinirani i (kvadratno piramidalni/trigonsko bipiramidalni) pentakoordinirani).



$\text{CuSO}_4(\text{aq})$

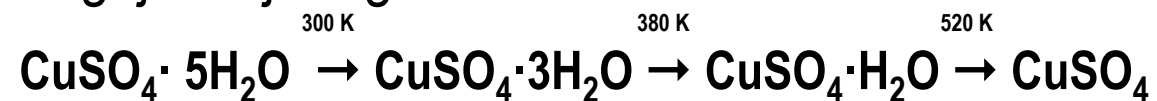


$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{s})$

# Modra galica i ostale galice

Modra galica: (tetraakvabakrov(II) sulfat monohidrat) – četiri molekule vode koordinirane na bakar, sulfati premošćuju ione bakra, peta molekula vode vezana vodikovom vezom na sulfat), sulfatni ioni premošćuju među bakrovim ionima.

Zagrijavanjem gubi vodu



Galice – hidratizirani sulfati koji slično kristaliziraju (lat. *vitriolum* = stakalce)

Postoje još i **zelena**, **crvena** i **bijela** galica – sve su heptahidrati (6 koordiniranih molekula vode i jedna vodikovom vezom vezana na sulfat) – samo u slučaju bakra pril kristalizaciji se gube apikalne molekule vode iz heksaakva-kompleksa



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$



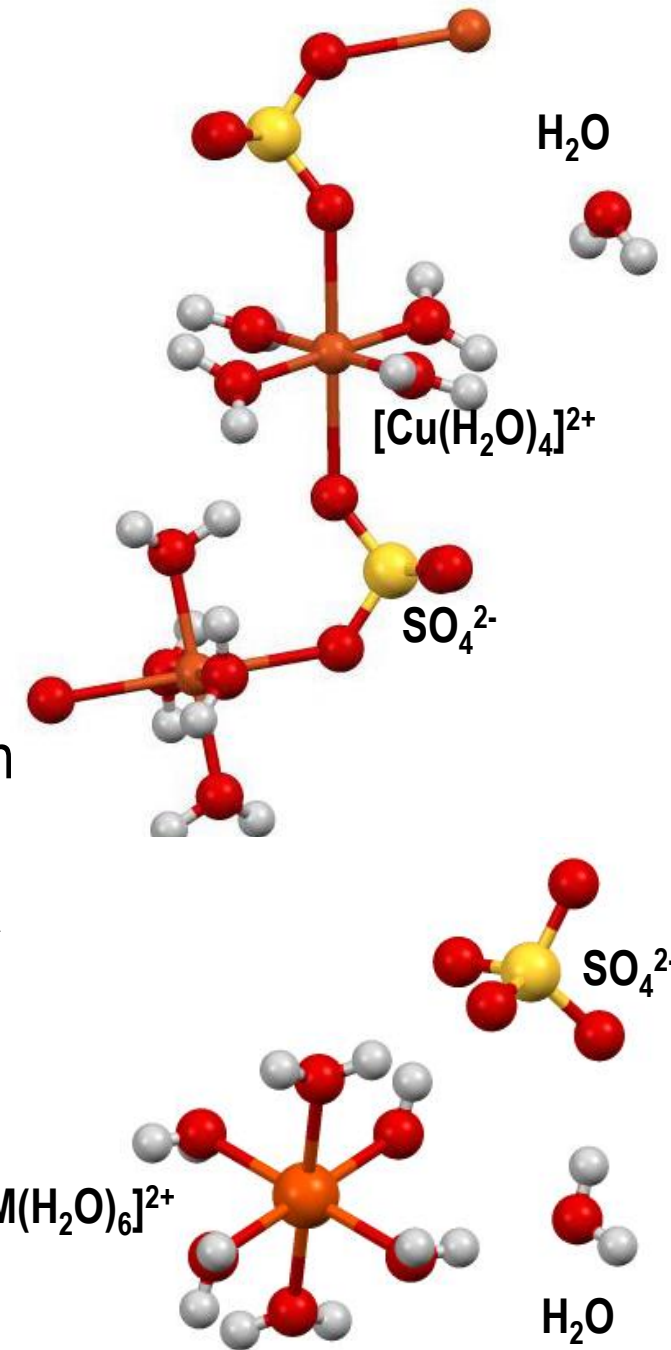
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$



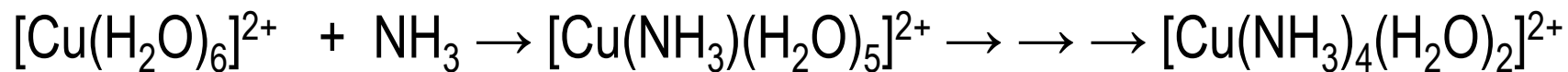
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - svijetlo plava otopina; dodatkom koncentrirane otopine amonijaka nastaje tamno (indigo) plava otopina

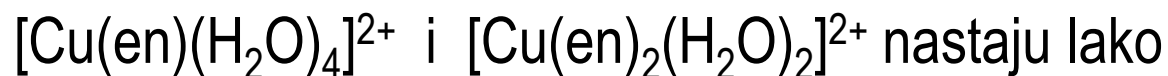


(u  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  još očitija 4+2 koordinacija (4 'normalno' vezane molekule vode se zamijene molekulama amonijaka (tereaamminbakrov(II) kation), na preostala dva mjesta slabo vezane molekule vode. Prilikom kristalizacije sulfata, jedna se odcjepljuje - (tereaamminbakrov(II) sulfat monohidrat =  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$ )

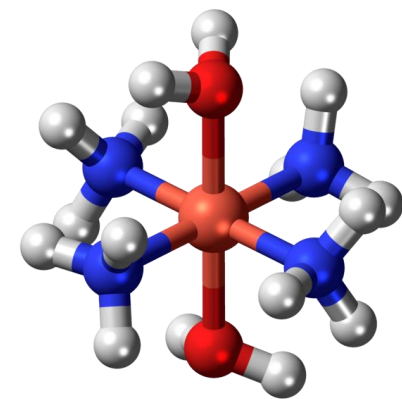
potpuna zamjena do  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  : u tekućem amonijaku

Za razliku od ostalih iona prve prijelazne serije, Cu(II) teško radi tris(kelatne) komplekse

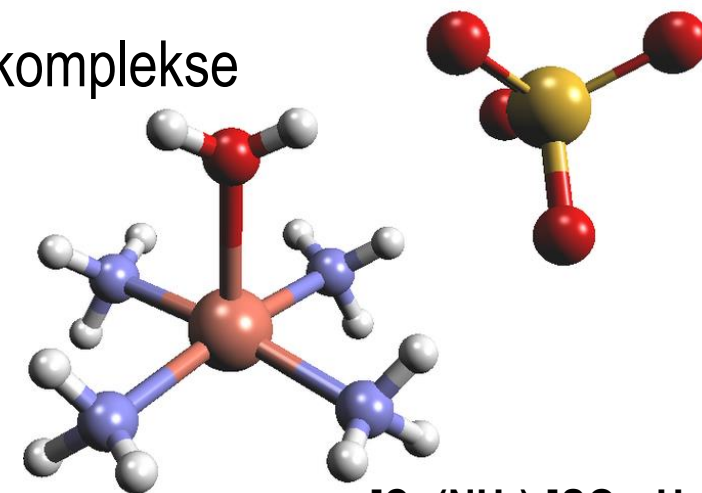
Npr:



ali  $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$  samo u jako koncentriranoj otopini (potpuna Jahn-Tellerova deformacija nije moguća)



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

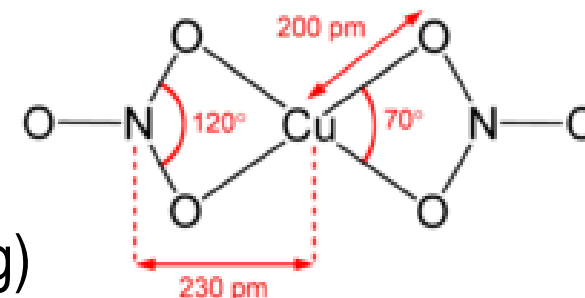
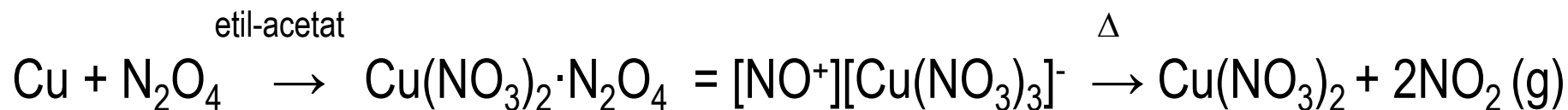


$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

# Bakrov(II) nitrat

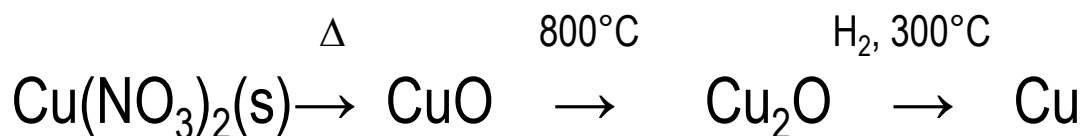
Otapanjem bakra u dušičnoj kiselini i uparavanjem otopine kristalizira kao pentahidrat. Žarenjem pentahidrata ne nastaje bezvodni nitrat već bakrov(II) oksid i dušikov dioksid (*memento AK1*)

Za bezvodni nitrat potrebno je reakciju provoditi u bezvodnim uvjetima:



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  planaran  $\rightarrow$   $\text{NO}_3^-$  didentatni ligand (usp. acetilacetonat), molekulska krutina, pri sniženom tlaku sublimira (na oko 150-200 °C)

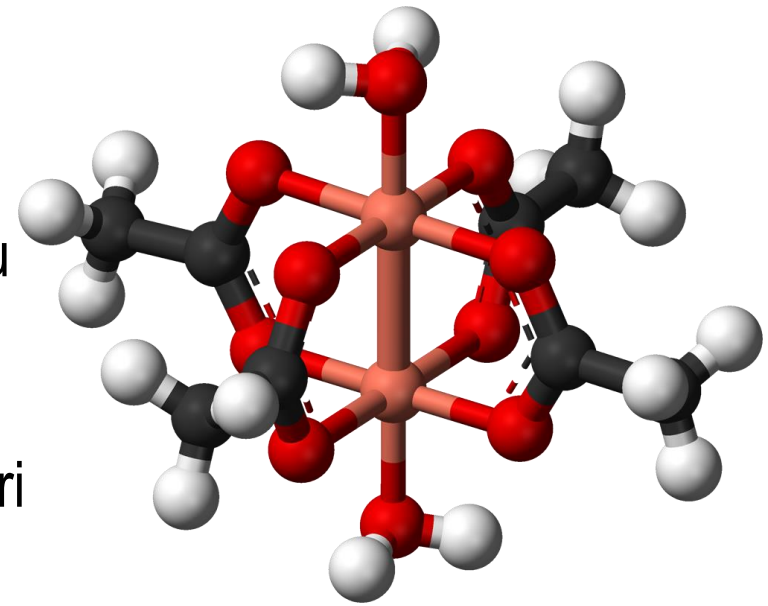
Zagrijavanjem na atmosferskom tlaku se raspada.





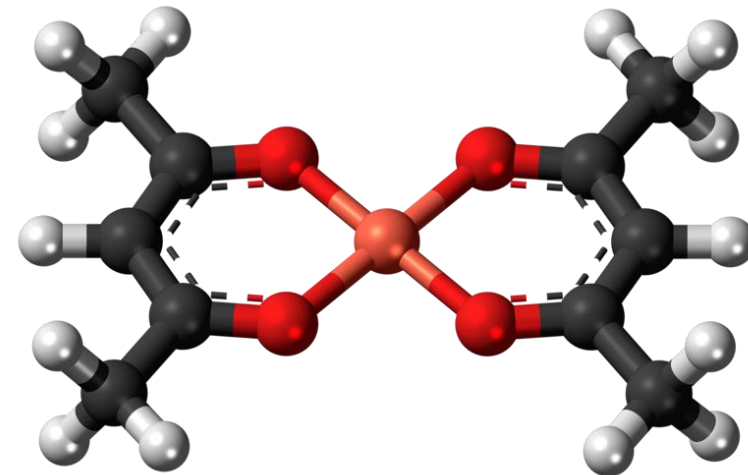
## Bakrov(II) acetat $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$

Arhetipski spoj bakrovih karboksilata – struktura *vodeničkog kola* ('*paddle wheel*'): četiri acetatna (općenito karboksilatna) liganda premošćuju između dva iona bakra(II). Iz vodenih otopina kristalizira kao dihidrat (po jedna molekula vode na svakom ionu bakra). Molekule vode mogu se lako zamijeniti drugim neutralnim ligandima. Magnetski moment ( $\mu = 1,4$  B.M. pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) upućuje na djelomično sparivanje spinova na atomima bakra, ali ne na 'pravu' vezu.



## Bakrov(II) acetylacetonat $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

Arhetipski spoj bakrovih diketonata – tetrakoordinirani bakrar(II) kvadratne geometrije. Slabija Lewisova kiselina od srodnih spojeva (vidi ranije). U otopinama donekle veže Lewisove baze, ali adukti prisutni u otopini u pravilu se raspadaju pri kristalizaciji – kristalizira čisti, **monomerni**,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (pojedini adukti  $[\text{Cu}(\text{dkt})_2\text{L}]$  i  $[\text{Cu}(\text{dkt})_2\text{L}_2]$  postoje, ali su puno rjeđi nego kod diketonata ostalih metala prvog prijelaznog niza).



# Bakar(I)

$\text{Cu}_2\text{O}$  – crveni pigment, u premazima protiv vodenog obraštaja (npr na brodovima)

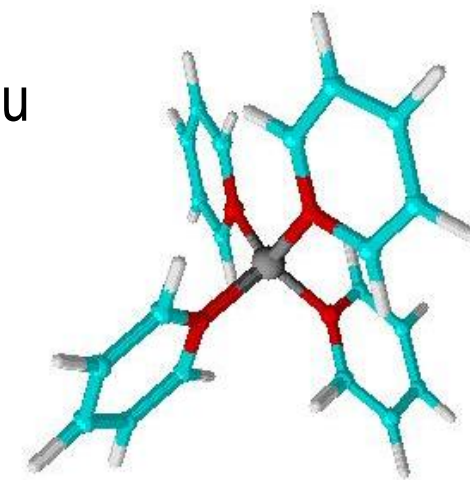
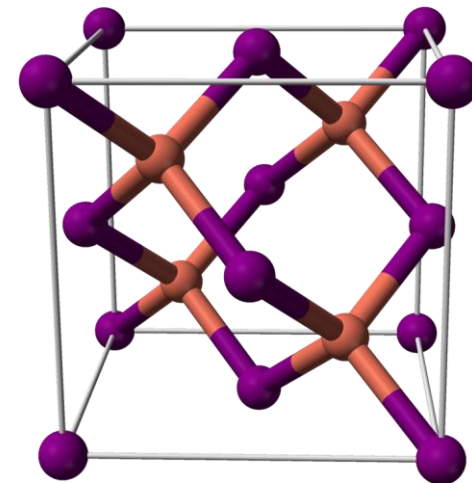
Postoje sva 4 halogenida (struktura sfalerita). Halogenidi i pseudohalogenidi su Lewisove kiseline i rabe se kao katalizatori u mnogim organskim reakcijama (organobakrovi spojevi kao izvor karbaniona).

Spojevi skloni oksidiranju na zraku (bezbojni  $\text{CuI}$  brzo pozeleni) ili disproporcioniranju (na  $\text{Cu(II)}$  i elementarni bakar)

Najčešće se pripremaju redukcijom  $\text{Cu(II)}$

Koordinacijski brojevi 2 (linearni kompleksi – rijetki); 3 (planarni) i 4 (tetraedarski)

Mnogi spojevi fluoresciraju (plavkasto i/li zelenkasto)

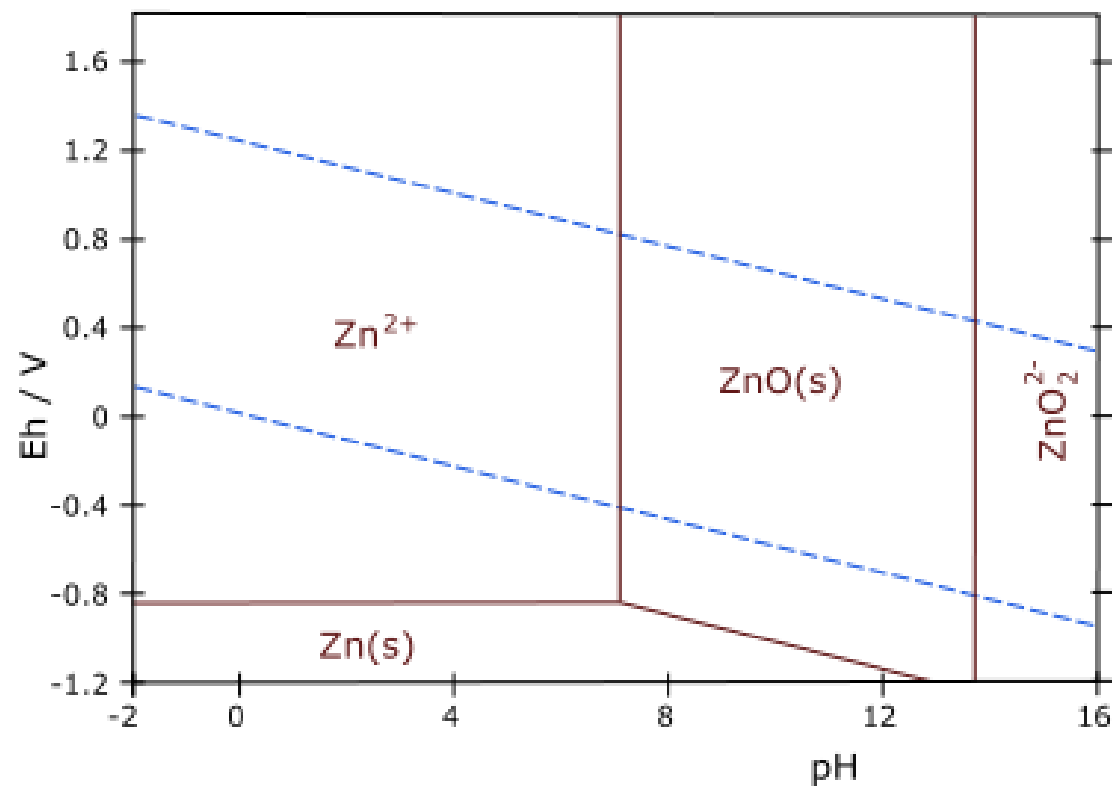




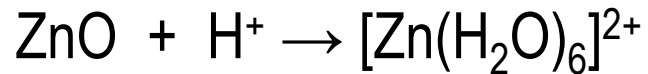
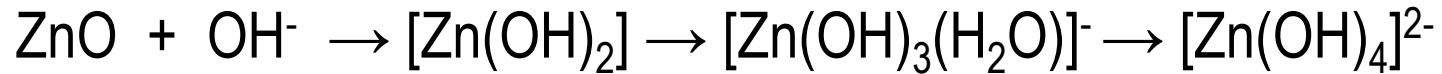
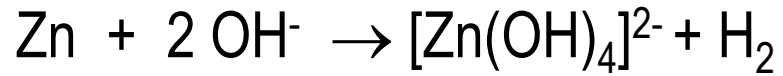
## CINK, Zn: [Ar] 4s<sup>2</sup>d<sup>10</sup>

Zn(II): [Ar] 3d<sup>10</sup>

Svi spojevi u oksidacijskom stanju +II.  
Zbog popunjenih nivoa d (d<sup>10</sup>) – ‘konfiguracija pseudo-plemenitog plina’) ponaša se slično zemnoalkalijskim metalima (najsličnije magneziju:  $r(\text{Zn}^{2+}) = 88 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Mg}^{2+}) = 86 \text{ pm}$ ), osim što je amfoterean i radi nešto stabilnije komplekse.



I sam metal, kao i oksid i hidroksid su amfoterni:



Doista jak reducens, pogotovo u kiselom (uobičajen u kemijskoj sintezi)



# Kompleksi cinka

Najčešće koordinacijski brojevi 4 (tetraedarski) i 6 (oktaedarski), ali javlja se i 5 (kvadratno-piramidalni i trigonsko bipiramidalni)

