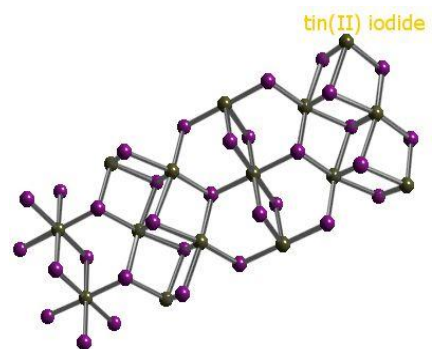
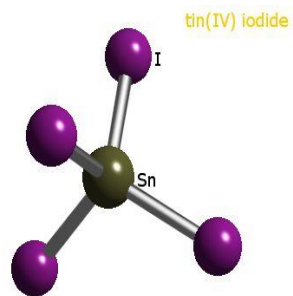


Οξειδωτικές καταστάσεις του κασσιτέρου



Οξειδωτικές καταστάσεις κασσιτέρου

Μέρος Α: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(IV)

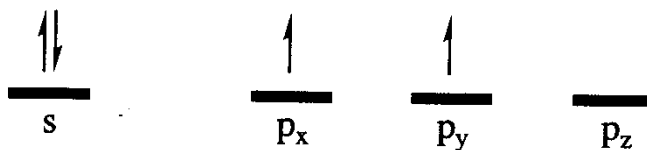
Μέρος Β: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(II)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλά από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων παρουσιάζουν πολλές οξειδωτικές καταστάσεις, όπως και τα μέταλλα μετάπτωσης. Για παράδειγμα ο κασσίτερος συναντάται σε δυο διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις: Sn(IV) που ονομάζεται stannic (κασσιτερικό) και Sn(II) που ονομάζεται stannous (κασσιτερώδες). Αυτές οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις είναι περίπου της ίδιας σταθερότητας. Συγκρίνοντας τις οξειδωτικές καταστάσεις του κασσιτέρου με αυτές των στοιχείων της ομάδας 14 (IVA), παρατηρούμε ότι ο άνθρακας, το πυρίτιο και το γερμάνιο συναντούνται σχεδόν πάντα στην (IV) οξειδωτική κατάσταση. Από την άλλη μεριά όμως, ο μόλυβδος συναντάται σχεδόν πάντα στην (II) οξειδωτική κατάσταση, ενώ η (IV) είναι αρκετά ασταθής. Παρόμοια συμπεριφορά συναντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις των στοιχείων και άλλων ομάδων [ομάδες 13-16 (IIIA-VIA)], όπου ο κύριος αριθμός οξείδωσης μειώνεται κατά δύο κατεβαίνοντας στην ομάδα. Πρέπει να τονίσουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις δεν αναφερόμαστε σε ιοντικά φορτία των στοιχείων, στο βαθμό που οι εξεταζόμενες ενώσεις είναι αρκετά ομοιοπολικές.

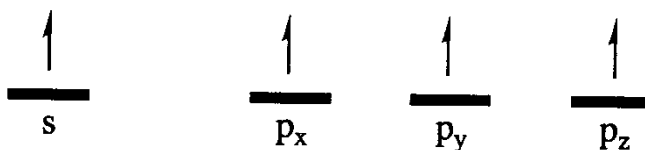
Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα τα στοιχεία της ομάδας 14 (IVA) με τον παρακάτω τρόπο. Η ηλεκτρονική δομή αυτής της

ομάδας είναι $ns^2 np^2$, και τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται στα τροχιακά ως εξής:

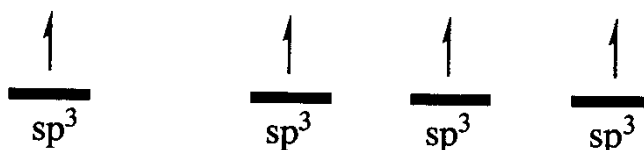


Σε αυτή την ηλεκτρονική κατάσταση, το στοιχείο μπορεί να σχηματίσει δυο ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιώντας τα δυο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα p_x και p_y τροχιακά. Τα δυο ηλεκτρόνια στο s τροχιακό δεν χρησιμοποιούνται για την δημιουργία δεσμού και συνήθως ονομάζονται «αδρανές ζεύγος». Αυτός ο τρόπος δημιουργίας δεσμών συναντάται στον Sn(II) και Pb(II).

Εναλλακτικά, ένα από τα s ηλεκτρόνια μπορεί να προαχθεί στο κενό p_z τροχιακό με κόστος την απορρόφηση ενέργειας από το στοιχείο και ως αποτέλεσμα έχουμε την παρακάτω ηλεκτρονική δομή:



Μπορούν τώρα να σχηματιστούν τέσσερα ισότιμα υβριδισμένα τροχιακά sp^3 από το στοιχείο της ομάδας 14(IV).



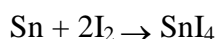
Σε αυτή την ηλεκτρονική κατάσταση, το στοιχείο μπορεί να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιώντας τα τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα τέσσερα ισότιμα sp^3 τροχιακά. Ο σχηματισμός δεσμού συμβαίνει με ταυτόχρονη έκλυση ενέργειας. Η προαγωγή του s ηλεκτρονίου αντισταθμίζεται ως ένα σημείο, από την "επιστροφή" της ενέργειας κατά τη δημιουργία των δεσμών.

Επομένως η πιθανότητα για να βρεθεί το στοιχείο στην οξειδωτική κατάσταση (IV) εξαρτάται από δυο ποσότητες.

1. Την ενέργεια που απαιτείται για την προαγωγή ενός s ηλεκτρονίου (κόστος) στο υψηλότερης ενέργειας p_z τροχιακό. Αυτή είναι μεγαλύτερη για τα ελαφρύτερα στοιχεία της ομάδας, εξ αιτίας της μικρότερης απόστασης του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα.
2. Την ενέργεια που αποβάλλεται (επιστροφή) κατά την δημιουργία των δεσμών. Αυτή είναι μεγαλύτερη για τα ελαφρύτερα στοιχεία της ομάδας, εξ αιτίας του μικρού μεγέθους τροχιακού, μικρό μήκος δεσμού και καλή επικάλυψη τροχιακών.

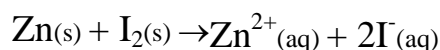
Στην περίπτωση του άνθρακα, του πυριτίου και του γερμανίου η ενέργεια για την προαγωγή του s ηλεκτρονίου (κόστος), είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια που αποβάλλεται (επιστροφή), από τον σχηματισμό των δυο επιπλέον δεσμών. Έτσι τα στοιχεία αυτά βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση (IV). Στην περίπτωση του κασσιτέρου το "κόστος" είναι περίπου ίδιο με την "επιστροφή". Έτσι για τον κασσίτερο και οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις έχουν περίπου την ίδια σταθερότητα. Στην περίπτωση του μολύβδου το "κόστος" της προαγωγής του ηλεκτρονίου δεν αντισταθμίζεται από την μικρή ενέργεια "επιστροφής" από τη δημιουργία δυο επιπλέον δεσμών. Έτσι ο μολύβδος βρίσκεται συνήθως στην οξειδωτική κατάσταση (II) και οι ενώσεις του μολύβδου (IV) ανάγονται εύκολα.

Οι ενώσεις του κασσιτέρου (IV) μπορούν να παρασκευασθούν αντιδρώντας απ' ευθείας στοιχειακό κασσίτερο με ήπια οξειδωτικά μέσα όπως το ιώδιο. Το ιώδιο με την σειρά του ανάγεται από την οξειδωτική κατάσταση (0) στην οξειδωτική κατάσταση (-1).

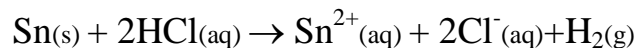


Η απευθείας αντίδραση των δυο στοιχείων (Sn , I_2) έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό της οξειδωτικής κατάστασης (IV). Αυτή η κατάσταση είναι λίγο πιο σταθερή από την (II).

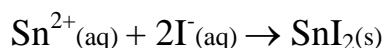
Ο ιωδιούχος κασσίτερος(II) παρασκευάζεται εύκολα αντιδρώντας διάλυμα ιωδιούχου ψευδαργύρου με διάλυμα χλωριούχου κασσιτέρου(II). Το διάλυμα του ιωδιούχου ψευδαργύρου λαμβάνεται με απευθείας οξείδωση μεταλλικού ψευδαργύρου από ιώδιο παρουσία μικρής ποσότητας νερού.



Το διάλυμα του χλωριούχου κασσιτέρου(II) παρασκευάζεται διαλύοντας μικρά και λεπτά ελάσματα κασσιτέρου σε πυκνό υδροχλωρικό οξύ.



Όταν το διάλυμα του ιωδιούχου ψευδαργύρου αναμιγνύεται με το διάλυμα του χλωριούχου κασσιτέρου(II), ο ιωδιούχος κασσίτερος(II) λαμβάνεται σαν πορτοκαλοκίτρινο κρυσταλλικό στερεό. Αυτή η αντίδραση όπου συμβαίνει ανταλλαγή ιόντων λέγεται μεταθετική ή διπλής αντικατάστασης.



Προϋπάρχουσα γνώση

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Αντιδράσεις οξέων – βάσεων Lewis

Θεωρία σκληρών μαλακών οξέων

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Υποδείξεις για την ασφάλεια στο εργαστήριο

Κασσίτερος (CasNo. 7440-31-5): Ο κασσίτερος γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνο υλικό, παρόλα αυτά όμως πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις.

Ιώδιο (CAS No. 7553-56-2): Το ιώδιο είναι επικίνδυνο σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του ανώτατου αναπνευστικού. Είναι δακρυγόνο αντιδραστήριο. ORL -RAT LD50: 14g/Kg. Λήψη 2-3 gr έχει επιφέρει το θάνατο.

Διχλωρομεθάνιο (Cas No. 75-09-2): Η ένωση αυτή είναι επικίνδυνη σε περίπτωση κατάποσης, εισπνοής ή απορρόφησης από το δέρμα. Έκθεση μπορεί να προκαλέσει ναυτία, ζάλη, πονοκέφαλο, κατάσταση μέθης. Πιθανώς καρκινογόνος ουσία.

Το διχλωρομεθάνιο μεταβολίζεται εντός του σώματος παράγοντας μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο αυξάνει και συντηρεί τα επίπεδα της ανθρακυλαιμοσφαιρίνης στο αίμα, μειώνοντας την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο. ORL-RAT LD50: 1600mg/Kg.

Υδροχλωρικό οξύ (Cas No. 7647-01-0): Η ένωση αυτή είναι διαβρωτική. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού. Εισπνοή ατμών ενδέχεται να προκαλέσει, αίσθημα καύσου, βήχα, δύσπνοια, φλεγμονή και οίδημα του λάρυγγα, φλεγμονή και οίδημα των βρόγχων, πνευμονία, πνευμονικό οίδημα.

Ψευδάργυρος (Cas No. 7440-66-5): Ο ψευδάργυρος γενικά δεν θεωρείται επικίνδυνο υλικό, παρόλα αυτά όμως πρέπει να λαμβάνονται οι απαραίτητες προφυλάξεις. Η σκόνη Zn είναι ισχυρό αναγωγικό και πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή!

Μέρος Α: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(IV)

Χημικά δεδομένα

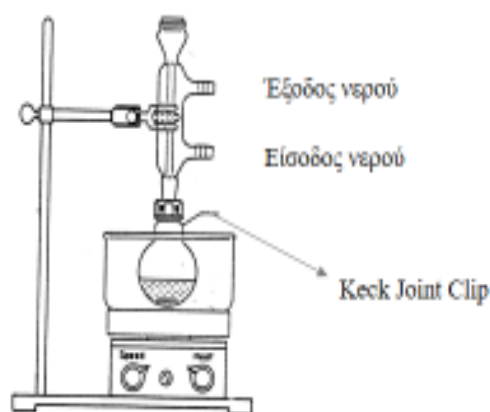
Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	σ.ζ. (°C)	Πυκνότητα
Sn	118,7	357mg	3	232	2260	7,310 a
I ₂	253,8	1425mg	5,61	114	185	4.93

a: Πυκνότητα για τον λευκό κασσίτερο. Η πυκνότητα για την άλλη αλλοτροπική μορφή του κασσιτέρου (gray tin) είναι 5,75.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε 357mg (3mmol) ρινίσματα κασσιτέρου και 1425mg (5,61mmol) ιωδίου σε μια καθαρή και στεγνή σφαιρική εσφυρισμένη φιάλη των 100ml. Στη φιάλη τοποθετείστε μαγνήτη ανάδευσης, προσθέστε 18ml διχλωρομεθάνιο, το οποίο είναι ο

διαλύτης της αντίδρασης, και συνδέστε με τον ψυκτήρα (όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Θερμάνετε την φιάλη ήπια, χρησιμοποιώντας ένα υδατόλουτρο, μέχρι να επιτευχθεί ένας ήπιος βρασμός. Αυτό διαπιστώνεται μέσω του σταθερού ρυθμού, με τον οποίο στάζει το διάλυμα από το άκρο της σύνδεσης του ψυκτήρα. Διατηρείστε την θερμοκρασία του συστήματος σταθερή, έτσι ώστε να συνεχισθεί ο ήπιος βρασμός έως ότου να μην είναι ορατό πια το μοβ χρώμα των ατμών του ιωδίου στο λαιμό του ψυκτήρα (1 ώρα περίπου). Στο τέλος λαμβάνεται ένα πορτοκαλί διάλυμα.



Απομόνωση του προϊόντος

Διηθήστε το θερμό διάλυμα χωρίς καθυστέρηση, χρησιμοποιώντας απλό διηθητικό χαρτί. Συλλέξτε το διήθημα σε μια κωνική φιάλη. Όση ποσότητα μεταλλικού κασσιτέρου δεν αντέδρασε θα παραμείνει στο διηθητικό χαρτί. Ξεπλύνετε τη φιάλη της αντίδρασης με ελάχιστη ποσότητα διαλύτη (CH_2Cl_2) και διηθήστε το διάλυμα συλλέγοντας το διήθημα στην ίδια φιάλη. Η όλη διαδικασία γίνεται στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**

Προσθέστε μαγνήτη ανάδευσης στο διήθημα και συμπυκνώστε , χρησιμοποιώντας συσκευή απόσταξης, μέχρι όγκου περίπου 10ml. Ψύξτε το διάλυμα σε παγόλουτρο και συλλέξτε με διήθηση τους πορτοκαλί κρυστάλλους του ιωδιούχου κασσιτέρου(IV).

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος

Μεταφέρετε το ακατέργαστο SnI_4 από το χωνί διηθήσεως σε μια μικρή κωνική φιάλη και προσθέστε ένα μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε την ελάχιστη δυνατή ποσότητα θερμού CH_2Cl_2 , ώστε να διαλυθεί το στερεό. Αφήστε τη φιάλη σε ηρεμία να

επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τοποθετήστε τη σε παγόλουτρο για να ολοκληρωθεί η ανακρυστάλλωση. Συλλέξτε το προϊόν με διήθηση και ξηράνετε το σε χαρτί διήθησης.

Χαρακτηρισμός του προϊόντος

Χρησιμοποιώντας ένα καθαρό και στεγνό δοκιμαστικό σωλήνα διαλύστε σε χημικά καθαρή ακετόνη μικρή ποσότητα του προϊόντος σας, SnI_4 . Στο ακετονικό διάλυμα προσθέστε 5-6 σταγόνες απιονισμένο νερό. Τοποθετείστε το δοκιμαστικό σωλήνα σε ένα θερμό υδρόλουτρο και αφήστε τον σε ηρεμία για λίγα λεπτά. Σχολιάστε, ερμηνεύστε τις παρατηρήσεις σας.

Μέρος Β: Παρασκευή του ιωδιδίου του κασσιτέρου(II)

Χημικά Δεδομένα

Ένωση	M.B.	Ποσότητα	mmol	σ.τ. (°C)	Πυκνότητα
Zn	65.37	300mg	4.59	420	7.14
Sn	118.7	240mg	2.04	232	7.310 ^a
I ₂	253.8	600mg	2.40	114	4.93

a: Πυκνότητα για τον λευκό κασσίτερο. Η πυκνότητα για την άλλη αλλοτροπική μορφή του κασσιτέρου (gray tin) είναι 5.75.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τοποθετείστε περίπου 480mg (4.08mmol) ελάσματα κασσιτέρου σε ένα μικρό ποτήρι βρασμού και προσθέστε ένα μαγνήτη ανάδευσης (κόψτε τα ελάσματα σε μικρά κομμάτια). Δουλεύοντας στον **ΑΠΑΓΩΓΟ**, προσθέστε 2.5ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 3-4 σταγόνες διαλύματος CuSO_4 0.1M

Ο CuSO_4 αποτελεί τον καταλύτη της αντίδρασής σας.

Σημείωση: Το πυκνό υδροχλωρικό οξύ είναι πολύ διαβρωτικό. Η αντίδραση σας παράγει αέριο υδρογόνο, το οποίο σχηματίζει εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα. Το πείραμα επομένως θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με προσοχή και μακριά από φλόγες.

Τοποθετείστε το ποτήρι βρασμού σε μια θερμαντική πλάκα, καλύψτε το με μια ύαλο ωρολογίου και αργά, υπό ανάδευση θερμάνετε το μίγμα μόλις κάτω από το σημείο βρασμού. Παρατηρήστε την έκλυση του υδρογόνου στο ποτήρι. Καθώς πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ κασσιτέρου και υδροχλωρίου, προχωρήστε στο επόμενο στάδιο της σύνθεσης.

Σε κωνική φιάλη των 50ml τοποθετήστε 300mg (4.60mmol) σκόνης Zn (powder), 1.5ml απιονισμένου νερού και ένα μαγνήτη ανάδευσης. Τοποθετείστε τη φιάλη σε παγόλουτρο και στη συνέχεια προσθέστε, τμηματικά, 600mg (2.4mmol) κρυστάλλων ιωδίου. Συνεχίστε να ψύχετε τη φιάλη και ανακατεύετε αργά το μίγμα. Αμέσως εμφανίζεται ένα καφέ χρώμα που προέρχεται από τη διάλυση του ιωδίου. Η αντίδραση του ιωδίου με τον ψευδάργυρο είναι μια εξώθερμη αντίδραση οξειδοαναγωγής και απαιτεί καλή ψύξη. Το καφέ χρώμα του διαλυμένου ιωδίου θα εξαφανιστεί σιγά-σιγά, όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί, και το διάλυμα θα αποκτήσει πολύ απαλό κίτρινο χρώμα. Σ' αυτό το σημείο απομένει Zn που δεν αντέδρασε.

Απομακρύνετε τον Zn που δεν αντέδρασε από το διάλυμα ZnI_2 χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί και μεταφέρετε το διάλυμα ZnI_2 σε ένα ποτήρι. Το διήθημα πρέπει να είναι καθαρό και να μην έχει αιωρήματα μεταλλικού Zn. Για την τέλεια μεταφορά του ZnI_2 ξεπλύνετε το περιεχόμενο της φιάλης με λίγες σταγόνες απιονισμένου νερού και μεταφέρετε το υγρό έκπλυσης στο ποτήρι, χρησιμοποιώντας τον ίδιο ηθμό. Προσοχή μη χρησιμοποιήσετε πολύ νερό για να ξεπλύνετε τη φιάλη. Μεγάλη αραιώση θα μειώσει την απόδοση του προϊόντος. Ο Zn που δεν αντέδρασε συλλέγεται σε κατάλληλο δοχείο αποβλήτων.

Ελέγξτε το μίγμα Sn-HCl. Εάν παραμένει ακόμα κάποια ποσότητα μεταλλικού Sn που δεν αντέδρασε προσθέστε επιπλέον μερικές σταγόνες πυκνού HCl και θερμάνετε το μίγμα πάνω σε θερμαντική πλάκα με μαγνήτη. Στο τέλος της αντίδρασης θα παραμείνουν σαν αιώρημα μερικά μαύρα σωματίδια. Διηθείστε το διάλυμα του Sn χρησιμοποιώντας ένα καθαρό διηθητικό χαρτί και μεταφέρετε το στάγδην **απευθείας** στο ποτήρι που περιέχει το διάλυμα του ZnI_2 . Μόλις το διάλυμα του $SnCl_2$ έρθει σε επαφή με το διάλυμα του ZnI_2 θα σχηματιστεί το πορτοκαλοκίτρινο ίζημα του SnI_2 .

Ολοκληρώστε την καταβύθιση με ψύξη του διαλύματος σε παγόλουτρο. Συλλέξτε το στερεό με διήθηση.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος

Μεταφέρετε το ακατέργαστο SnI_2 από το χωνί διήθησεως στο ίδιο ποτήρι βρασμού όπου έλαβε χώρα η καταβύθιση και προσθέστε ένα μαγνήτη ανάδευσης. Προσθέστε 4-5 σταγόνες πυκνού HCl στο στερεό. Ψύξτε το ποτήρι σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια τοποθετήστε το σε παγόλουτρο για να ολοκληρωθεί η ανακρυστάλλωση. Συλλέξτε το προϊόν με διήθηση και ξηράνετε το σε χαρτί διήθησης.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασική βιβλιογραφία:

Shriver & Atkins, 2010, Inorganic Chemistry, fifth edition, Oxford University Press, pp. pp.350-374

Κεφάλαιο «The Group 14 elements» σελ. 350-374. Δώστε ιδιαίτερη προσοχή στο υποκεφάλαιο «Tin and lead halides» σελ. 361.

Επιπλέον βιβλιογραφία:

Κατάκης, Δ., Μεθενίτης, Κ., Μητσοπούλου, Χ., Πνευματικάκης, Γ., 2002, *Ανόργανη Χημεία. Τα στοιχεία*, Αθήνα, Παπαζήση

Butler, Harrod, 1989, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές και εφαρμογές*, μετ., Κουτσολέλος, Α., Αθήνα, Κωσταράκη

Huheey, J., 1993, *Ανόργανη Χημεία. Αρχές δομής και δραστικότητα*, μετ., Χατζηλιάδης, Ν., Καμπανός, Θ., Περλεπές, Σ., 3η έκδοση, Αθήνα, Ίων

C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, 2012, Inorganic Chemistry, Fourth edition, Pearson Education

King, R., B., 1995, *Inorganic Chemistry of main group elements*, USA VCH publishers, Inc.

Massey, A., G., 1990, Main Group Elements, University of Leicester, Ellis Horwood

Zvi Szafran, Ronald M. Pike, Mono Singh, 1991, *Microscale Inorganic Chemistry: A Comprehensive Laboratory Experience*, Department of Chemistry Merrimack College, Wiley

www.webelements.com