

### Σύνθεση του τετρα-ιωδιούχου κασσίτερου (SnI<sub>4</sub>)

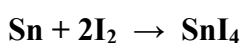
*ΕΙΣΑΓΩΓΗ:* Πολλά από τα στοιχεία των κυρίων ομάδων εμφανίζουν πολλαπλές οξειδωτικές καταστάσεις όπως και τα στοιχεία μετάπτωσης. Για παράδειγμα ο κασσίτερος, ο οποίος απαντάται σε δυο οξειδωτικές καταστάσεις, Sn(IV) και Sn(II). Αυτές έχουν σχεδόν την ίδια σταθερότητα. Συγκρινόμενες οι οξειδωτικές καταστάσεις του κασσίτερου με άλλων στοιχείων της ίδιας ομάδας, βρίσκουμε ότι ο άνθρακας, το πυρίτιο και το γερμάνιο σχεδόν πάντα συναντώνται στην οξειδωτική κατάσταση(IV). Ο μόλυβδος όμως συναντάται σχεδόν πάντα στην οξειδωτική κατάσταση(II), ενώ η οξειδωτική κατάσταση(IV) είναι αρκετά ασταθής. Παρόμοια τάση απαντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις και των άλλων κυρίων ομάδων, όπου η κύρια οξειδωτική κατάσταση μειώνεται κατά δυο κατεβαίνοντας την ομάδα. Πρέπει να τονισθεί ότι σ' όλες τις περιπτώσεις δεν αναφερόμαστε σε ιονικά φορτία των στοιχείων καθώς οι ενώσεις είναι ομοιοπολικές.

Η τάση αυτή μπορεί να ερμηνευθεί με τον ακόλουθο τρόπο, στην περίπτωση των στοιχείων της ομάδας 14 (IVA). Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των στοιχείων της ομάδας είναι  $ns^2np^2$ , και τα ηλεκτρόνια διευθετούνται στα τροχιακά ως εξής:  $(s)^2(p_x)^1(p_y)^1$ . Σ' αυτή την ηλεκτρονιακή κατάσταση, το στοιχείο μπορεί να σχηματίσει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιώντας τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια στα  $p_x$  και  $p_y$  τροχιακά. Τα δυο ηλεκτρόνια στα  $s$  τροχιακά δεν χρησιμοποιούνται σε δεσμό και ορίζονται σαν "μονήρες ζεύγος". Τέτοιου είδους δεσμός απαντάται στον Sn(II) και στον Pb(II).

Εναλλακτικά, ένα από τα  $s$  ηλεκτρόνια μπορεί να 'προωθηθεί' στο κενό  $p_z$  τροχιακό με απορρόφησης ενέργειας, δίνοντας την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση:  $(s)^2(p_x)^1(p_y)^1(p_z)^1$ .

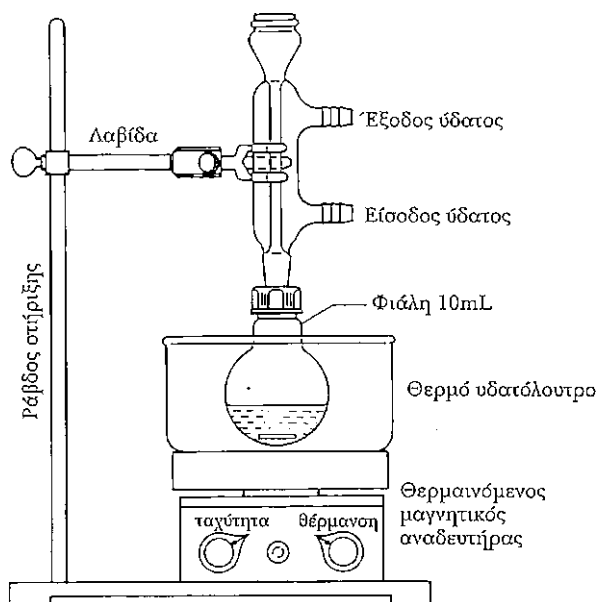
Για τα στοιχεία της ομάδας 14 (IVA), τέσσερις ισοδύναμοι  $sp$  υβριδοποιημένοι δεσμοί μπορούν τώρα να σχηματισθούν. Ο σχηματισμός του δεσμού συμβαίνει με ελευθέρωση ενέργειας. Η προώθηση του  $s$  ηλεκτρονίου αντισταθμίζεται σε κάποια έκταση από αυτήν την ελευθέρωση της ενέργειας δεσμού.

Οι ενώσεις του Sn(IV) μπορούν να συντεθούν με αντίδραση του μεταλλικού κασσίτερου με ήπια οξειδωτικά, όπως το ιώδιο. Το ιώδιο ανάγεται από την οξειδωτική κατάσταση (0) στην οξειδωτική κατάσταση (-1). Η ελαφρώς πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση IV του κασσίτερου σχηματίζεται κατά την παρακάτω αντίδραση:



*ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ: 1<sup>η</sup> μέθοδος.* Τοποθετείστε 238 mg (2.00 mmol) κασσίτερου και 950mg (3.74 mmol) ιωδίου σε μια σφαιρική φιάλη των 50 ml που περιέχει πέτρες βρασμού.

Συναρμολογήστε το σχήμα της παρακάτω εικόνας χρησιμοποιώντας κάθετο ψυκτήρα. Ακολούθως προσθέστε 12 ml διχλωρομεθανίου ως διαλύτη μέσω του ψυκτήρα με μια πιπέτα Pasteur. Θερμαίνετε τη φιάλη και το περιεχόμενό της χρησιμοποιώντας υδρόλουτρο έως ότου διατηρείται ήπια αναρροή (reflux). Η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί όταν δεν παρατηρείται ορατό ιώδες χρώμα στη φιάλη (~30 λεπτά).



Σχήμα: Συσκευή αντίδρασης με αναρροή (χρήση κάθετου ψυκτήρα).

Διηθείστε το θερμό διάλυμα γρήγορα σε γυάλινο χωνί με πτυχωτό ηθμό. Συλλέξτε το διήθημα σε μια φιάλη Erlenmeyer. Ο μεταλλικός κασσίτερος που δεν αντέδρασε θα παραμείνει στον ηθμό. Ξεπλύνετε τη φιάλη της αντίδρασης με μια μικρή επιπλέον ποσότητα διχλωρομεθανίου. Προσθέστε μια πέτρα βρασμού στο διήθημα και συμπυκνώστε το διάλυμα σε υδρόλουτρο (**στον απαγωγό**) έως περίπου 2 ml. Ψύξτε το προκύπτον διάλυμα σε παγόλουτρο και συλλέξτε τους πορτοκαλο-κόκκινους κρυστάλλους του  $\text{SnI}_4$  με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Hirsch. Ξεπλύνετε τον ηθμό δυο φορές με 0.5 ml ψυχρού διχλωρομεθανίου, και ξηραίνετε τους κρυστάλλους. Υπολογίστε την επί τοις % απόδοση της αντίδρασης και μετρείστε το σημείο τήξης του προϊόντος που συνθέσατε.

**2<sup>η</sup> μέθοδος.** Τοποθετείστε και 2.3 g ιωδίου σε μια εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη των 100 ml με κυρτό πυθμένα και κλείστε την αμέσως με εσφυρισμένο πώμα. Ακολούθως προσθέστε 25 ml  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  και 25 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ως διαλύτες. Συναρμολογήστε το σχήμα της παραπάνω εικόνας χρησιμοποιώντας κάθετο ψυκτήρα. Προσθέστε 0.5 g Sn και πέτρες βρασμού μέσω

του ψυκτήρα. Θερμαίνετε τη φιάλη και το περιεχόμενό της χρησιμοποιώντας ελαιόλουτρο και θερμαντικό μανδύα έως ότου διατηρείται ήπια αναρροή (reflux). Παρατηρείτε βαθμιαία διάλυση του Sn γιατί αντιδρά αργά και μετατρέπεται σε  $\text{SnI}_4$  που είναι διαλυτός στο θερμό σύστημα διαλυτών. Η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί όταν δεν παρατηρείται ορατό ιώδες χρώμα στη φιάλη και έχει αντιδράσει/διαλυθεί πλήρως ο Sn.

Με επαναφορά του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου καταβυθίζεται στερεός  $\text{SnI}_4$ . Συλλέξτε τους πορτοκαλο-κόκκινους κρυστάλλους του  $\text{SnI}_4$  με διήθηση υπό κενό σε ηθμό Hirsch. Ξεπλύνετε τον ηθμό με ελάχιστο όγκο ψυχρού  $\text{CHCl}_3$ , και ξηράνετε τους κρυστάλλους. Υπολογίστε την επί τοις % απόδοση της αντίδρασης. Ανακρυστάλλωση του προϊόντος. Υπολογίστε την επί τοις % απόδοση της ανακρυστάλλωσης και μετρήστε το σημείο τήξης του καθαρού προϊόντος.

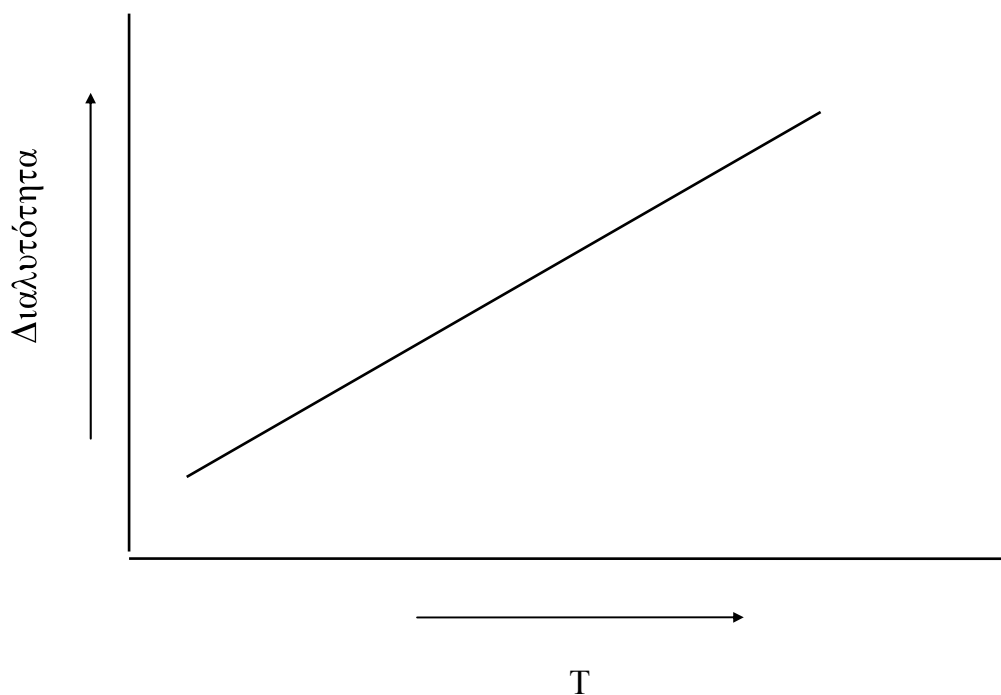
*Σημείωση: Αντίδραση με αναρροή με χρήση κάθετου ψυκτήρα (reflux)*

Συχνά χρειάζεται να διατηρήσουμε ένα μίγμα αντίδρασης σε μια θερμοκρασία κοντά στο σημείο ζέσεώς του για μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε η χημική αντίδραση να ολοκληρωθεί. Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιούμε την τεχνική της αναρροής (reflux). Ο όγκος του διαλύτη (και γενικά όλων των συστατικών που μπορούν να εξατμιστούν) διατηρείται σταθερός γιατί όταν αυτό εξατμίζεται φτάνει μέχρι ένα ορισμένο σημείο του κάθετου ψυκτήρα, ψύχεται, υγροποιείται και ξαναπέφτει στο διάλυμα. Αν χρειάζεται να εμποδίσουμε την είσοδο της υγρασίας της ατμόσφαιρας στο υγρό που βράζει, τοποθετούμε στην κορυφή του ψυκτήρα ένα ειδικό σωλήνα με ξηραντικό. Η παροχή του νερού στον ψυκτήρα συνεχίζεται μέχρις ότου η φιάλη ψυχθεί στην θερμοκρασία δωματίου.

**Καθαρισμός  $\text{SnI}_4$  με ανακρυστάλλωση:** Μετά την παρασκευή κάθε ένωσης ακολουθεί ανακρυστάλλωση γιατί οι ενώσεις έχουν προσμίξεις είτε αντιδρώντων, είτε παραπροϊόντων από παράπλευρες αντιδράσεις. Η ανακρυστάλλωση αποσκοπεί στον καθαρισμό της ουσίας.

Αρχή που στηρίζεται η ανακρυστάλλωση.

Ένας διαλύτης είναι κατάλληλος για ανακρυστάλλωση όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της ευθείας. Δηλαδή αρχή της ανακρυστάλλωσης είναι η διαφορά της διαλυτότητας που παρατηρείται σε διάφορες θερμοκρασίες.



Συνθήκες που πρέπει να εκπληρώνονται για την ανακρυστάλλωση. α) Η προς καθαρισμό ουσία δεν πρέπει να αντιδρά με τον διαλύτη. β) Οι προσμίξεις ή πρέπει να είναι αδιάλυτες στον διαλύτη ή να είναι διαλυτές στον ψυχρό διαλύτη.

*Εκλογή του διαλύτη.* Πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες. Μη πολικές ενώσεις διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες. *Συνήθεις διαλύτες ανακρυστάλλωσης*  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , ακετόνη,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ . Πολλές φορές χρησιμοποιούνται και μίγματα διαλύτη.

Διαδικασία της ανακρυστάλλωσης. α) Η διάλυση της ουσίας i) Κατάλληλη θερμοκρασία του διαλύτη που θα γίνει η διάλυση της ουσίας. Η θερμοκρασία αυτή θα πρέπει να είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως της ακάθαρτης ουσίας γιατί αν η ουσία τακεί πριν διαλυθεί τότε ελατώνεται η απόδοση της ανακρυστάλλωσης. Αν η ένωση διασπάται φροντίζουμε να τη διαλύσουμε σε όχι υψηλή θερμοκρασία (ακραία περίπτωση στην θερμοκρασία περιβάλλοντος) οπότε δημιουργούμε την απαραίτητη πτώση θερμοκρασίας με ψύξη. Φυσικά προσέχουμε να μην στερεοποιηθεί ο διαλύτης. ii) Διαδικασία διάλυσης. Τοποθετούμε την προς ανακρυστάλλωση ουσία σε κωνική φιάλη και σιγά-σιγά προσθέτουμε μικρούς όγκους διαλύτη υπό συνεχή ανάδευση εν θερμώ (συνήθως η θερμοκρασία είναι κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη) μέχρις ότου όλη η ποσότητα της ουσίας διαλυθεί. Μεταξύ δύο διαδοχικών προσθηκών του διαλύτη πρέπει να μεσολαβεί χρονικό διάστημα κατά το οποίο αναδεύουμε συνεχώς

για να επιτύχουμε μεγαλύτερη διάλυση στον ελάχιστο όγκο του διαλύτη. Αν μια μικρή ποσότητα της ουσίας δεν έχει διαλυθεί σημαίνει ότι είναι προσμίξεις και δεν πρέπει να επιμένουμε να τη διαλύσουμε προσθέτοντας και άλλες ποσότητες διαλύτη.

**β)** Διήθηση του θερμού διαλύματος. Αν δεν υπάρχουν αδιάλυτες προσμίξεις τότε αυτό παραλείπεται. Αν υπάρχει έστω και ένα απλό θόλωμα τότε το θερμό, κορεσμένο, διάλυμα διηθείται σε γυάλινο χωνί με πτυχωτό ηθμό. Μαζεύουμε το θερμό διάλυμα σε ποτήρι ζέσεως ή κρυσταλλωτήριο. Κατά τη διάρκεια της διήθησης υπάρχει μεγάλος κίνδυνος να αρχίσει να κρυσταλλώνεται η ουσία πάνω στον ηθμό ή στην άκρη του γυάλινου χωνιού, γι' αυτό: i) κατά την διάρκεια της διήθησης το διάλυμα θα πρέπει να διατηρείται θερμό, ii) θα πρέπει ο ηθμός και το χωνί να έχουν θερμανθεί αμέσως πριν τη διήθηση σ' ένα πυριαντήριο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη απ' αυτήν του θερμού διαλύτη, iii) όλη η διαδικασία να γίνεται όσο πιο γρήγορα.

**γ)** Ψύξη του διαλύματος. Κρυστάλλωση. Το θερμό διάλυμα αφήνεται να επανέρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με περιοδική ανάδευση. Αν απαιτείται χαμηλότερη θερμοκρασία π.χ.  $0^{\circ}\text{C}$ , τοποθετούμε πάγο έξω από το ποτήρι ζέσεως. Αν κατά την ψύξη δεν δημιουργηθούν κρύσταλλοι, αυτό οφείλεται στο ότι έχουμε ένα πολύ αραιό διάλυμα οπότε το συμπυκνώνουμε, ή στο ότι έχουμε ένα υπέρκορο διάλυμα οπότε τρίβουμε με γυάλινη ράβδο τα τοιχώματα του δοχείου. Η καθαρότητα των κρυστάλλων είναι καλύτερη όταν οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος διαμέτρου  $\sim 2\text{mm}$ . Οι μικροί κρύσταλλοι απορροφούν στην επιφάνειά τους εύκολα προσμίξεις και οι μεγάλοι κρύσταλλοι περιέχουν διαλύτη και δημιουργούνται κατά την αργή κρυστάλλωση.

**δ)** Διήθηση υπό κενό

**ε)** Ξήρανση και ζύγιση

**στ)** Απόδοση της ανακρυστάλλωσης