

Komplekse tinforbindelser

Af Ole Bostrup

Tin og tinlegeringer har været kendt i ca. 5000 år [1]. Tinforbindelser har været kendt lige siden oldtiden. Men der er sket rigtig meget i den seneste menneskealder. I den berømte håndbog [3], der kan føres tilbage til Leopold Gmelin, er den seneste udgaves afsnit om tin på 40 bind:

Elementet	1 bind
Legeringer	1 bind
Forbindelser	4 bind
Komplekse forbindelser	2 bind
Organotinforbindelser	32 bind

Vi ser, at udviklingen især er sket på området organotin. Den første af disse forbindelser blev fremstillet i 1849 af Frankland. I 1951 blev der fremstillet 50 t organotinforbindelser; i 1991 blev der fremstillet 40.000 t [2].

Uorganiske tinforbindelser

Her har vi de klassiske forbindelser:

Tin(II)chlorid SnCl_2 som også forhandles som hydratat *tin(II)chlorid-vand* (1/2) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tin(IV)chlorid SnCl_4 , der kaldes Libavius væske. Fremstilles af tin og dichlor Cl_2 . Andreas Libavius (ca. 1555-1616) fremstillede det af tinamalga og sublimat (kviksølv(II)chlorid) HgCl_2 , men der var andre alkymister, der før ham kendte opskriften [6].

Tin(IV)oxid SnO_2 , der er mineralet cassiterit (tinsten), er det hyppigste tinmineral.

Tin(IV)sulfid SnS_2 der fremstilles af tin og svovl. Alkymisterne kaldte det for mussivguld eller jødeguld pga. stoffets guldgule farve.

Organotinforbindelser

De efter anvendelserne vigtigste kan opdeles i:

Methylforbindelser. En stabilisator af PVC fremstilles af dimethyltindichlorid $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ og methyltintrichlorid CH_3SnCl_3 .

Butylforbindelser. Tetrabutyltin $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ kan omdannes til tributyltinchlorid $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, som bliver til bis(tributyltin)oxid $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ved behandling med natriumhydroxid NaOH . Stoffet er uopløseligt i vand og andre sædvanlige opløsningsmidler. Det er aktivt biocid og benyttes i skibsmaling.

Octylforbindelser. Benyttes som stabilisatorer af PVC, der skal bruges til indpakning af mad. Typisk eksempel: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Sn}[\text{SCH}_2\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$

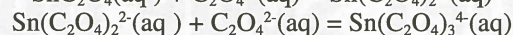
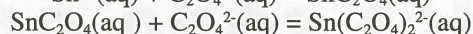
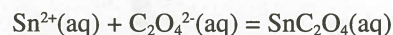
Cyclohexylforbindelser. Tricyclohexyltinhydroxid $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnOH}$ fremstilles ved alkalisk hydrolyse af tricyclohexyltinchlorid $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SnCl}$. Det er kraftigt biocid, som bl.a. bruges i frugtplanter og drivhuse.

Phenylforbindelser. Triphenyltinhydroxid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ og triphenyltinacetat $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$. Stofferne benyttes som fungicider.

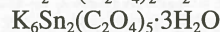
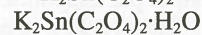
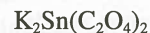
Komplekse tinforbindelser

Disse har ikke været diskuteret så meget. Lad os se på et eksempel: Kompleksdannelse mellem Sn^{2+} og oxalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. I 1854 meddelte S. Hausmann & J. Löwenthal, at de i Fresenius' laboratorium i Wiesbaden havde undersøgt forbindelser af oxalsyre med tins oxider. De havde fremstillet stoffer, som de kaldte for hhv. »oxalsurt Tinoxydul« og »oxalsurt Tinoxydul-Kali«.

I moderne kemisk sprog vil man fremstille sagen således: I vandig opløsning kender man ligevægtene



Af opløsninger indeholdende tin(II)chlorid og kaliumoxalat er der blevet isoleret



alt efter omstændighederne – temperatur og koncentrationer [3].

Kemiolympiaden i København 2000

For et par år siden var Danmark vært for den 32. internationale kemiolympiade. I den anledning blev der udarbejdet en samling af træningsopgaver. Den henvendte sig til de 216 deltagere og deres mentorer og var en samling af teoretiske og praktiske problemer.

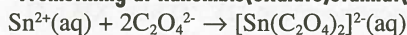
Samlingen blev redigeret af Henrik Parbo [5]. Selvom der er gået et par år, er samlingen fortsat inspirerende – også for os, som ikke deltog.

Et af de praktiske problemer bestod i at fremstille den komplekse forbindelse $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ af tin(II)chlorid – vand (1/2) og kaliumoxalat – vand (1/1) og at analysere den. Vi har tilladt os at oversætte opskriften og bringe den i boksen.

Litteratur

1. BOSTRUP, O. 2002: Tin. Den rejsende kemiker i England 7. *Dansk Kemi* 6-7/42
2. ELVERS, B.; HAWKINS, S. (red.) 1996: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* A27: 49-81
3. Gmelin: *Handbuch der anorganischen Chemie* C2: 223; C3: 78
4. HAUSMANN, S.; LÖWENTHAL, J. 1854: Ueber die Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns. *Liebigs Annalen der Chemie* 89: 104
5. PARBO, H. (red.) 2000: *Preparatory Problems – 32nd International Chemistry Olympiad* (København: Kemi Forlaget)
6. PRIESNER, C.; FIGALA, K. (red.): 1998: *Alchemie. Lexikon einer hermetischen Wissenschaft* (München: Beck)

»Fremstilling af kaliumbis(oxalato)stannat(II), trihydrat



I et 25 mL bægerglas opløses 2,25 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 2,6 mL 4 M HCl . I et 50 mL bægerglas opløses 7,37 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 25 mL vand. De to opløsninger blandes ved at hælde tin(II)-opløsningen i oxalatoopløsningen, og kort efter begynder krystaller at udfælde. Blandingen henstilles i 2 h til krystallisation.

Krystallerne samles ved sugfiltrering, vaskes med 2 x 5 mL vand efterfulgt af 2 x 5 mL ethanol, og lufttørres til næste dag.

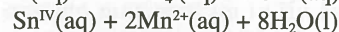
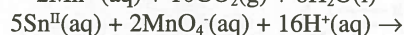
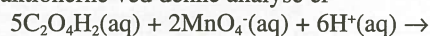
A. Angiv udbyttet i gram.

B. Beregn det teoretiske udbytte i gram og det aktuelle udbytte i procent«.

Analyse

Efter at have fremstillet den komplekse forbindelse analyseres den. Der fremstilles en 0,002 M KMnO_4 , som indstilles på kaliumtetraoxalat $(\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. En prøve af den fremstillede tinforbindelse opløses i 75 mL ca. 1 M H_2SO_4 og titreres ved ca. 75°C med permanganatopløsningen.

Redoxreaktionerne ved denne analyse er



Af titreringsresultatet beregnes:

- Molar masse af det fremstillede salt.

- Antallet af molekyler krystalvand i det fremstillede salt.