Олово и оловоорганические соединения, их свойства и применение

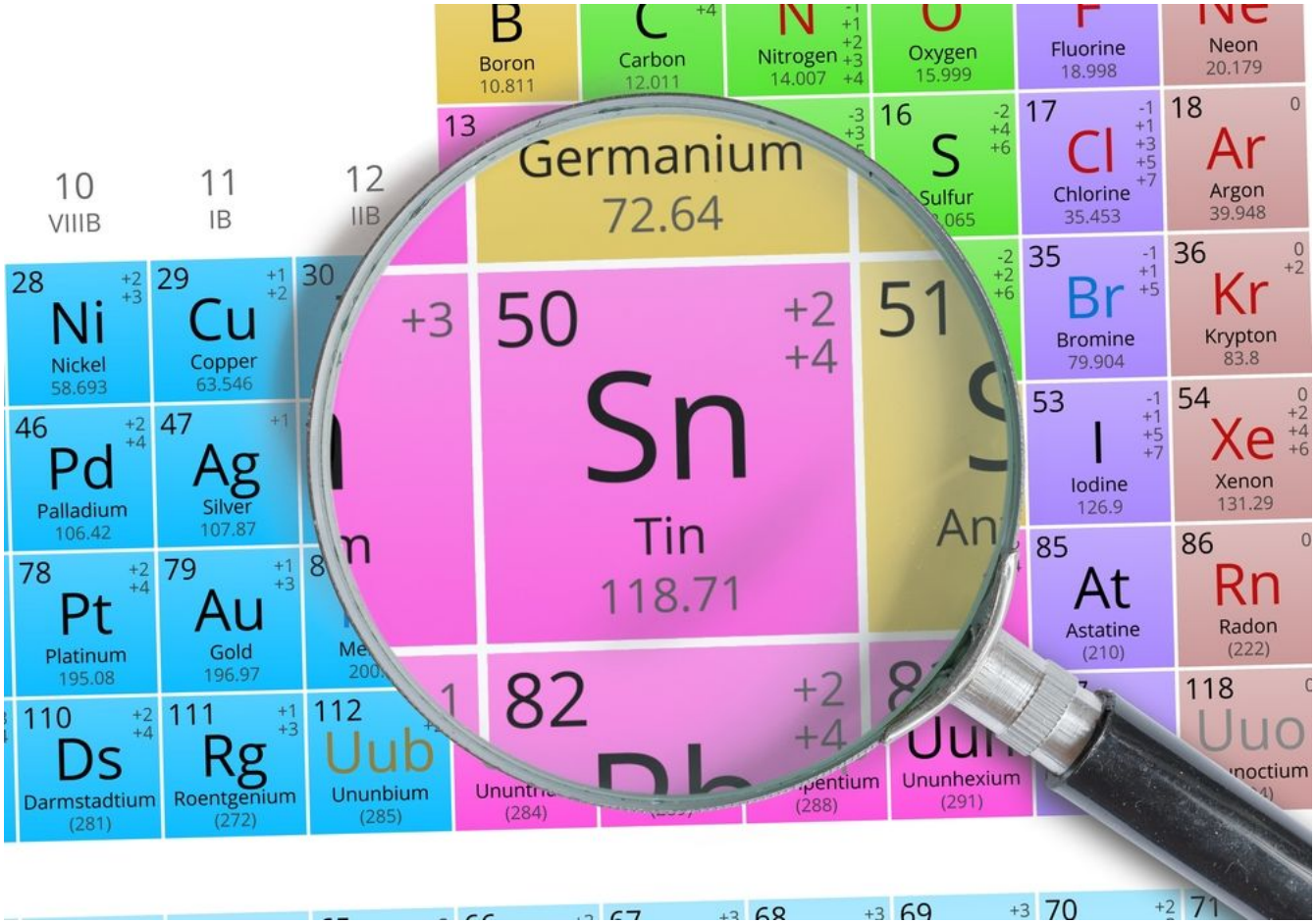
Подготовили студенты группы ХЕМО-01-18:

- Осипова Н.И.
- Калиниченко Н.К.
- Семяшкина И.А.
- Тихонова Д.А.

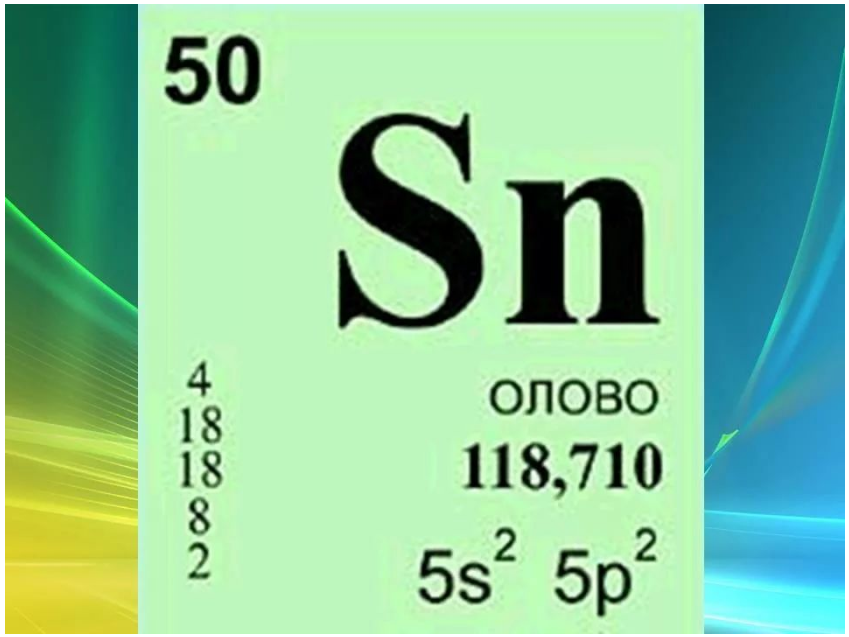
Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений имени К.А. Андрианова,
МИРЭА - Российский технологический университет,

2019

ОЛОВО


Germanium
72.64
50
Sn
Tin
118.71
+2
+4
+3
Boron
10.811
Carbon
12.011
Nitrogen
14.007
Oxygen
15.999
Fluorine
18.998
Neon
20.179
Sulfur
Chlorine
35.453
Argon
39.948
Bromine
79.904
Krypton
83.8
Iodine
126.9
Xenon
131.29
Astatine
(210)
Radon
(222)
Nickel
58.693
Copper
63.546
Palladium
106.42
Silver
107.87
Platinum
195.08
Gold
196.97
Darmstadtium
(281)
Roentgenium
(272)
Ununbium
(285)
Ununhexium
(291)
10
VIIIB
11
IB
12
IIB

Sn – олово. Порядковый номер 50, находится в IV группе, в главной подгруппе, р-элемент. Относительная атомная масса Ar = 119. Температура плавления 231,91 °С. Олово — пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета.

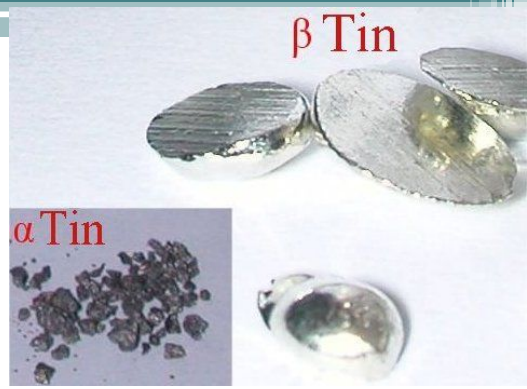


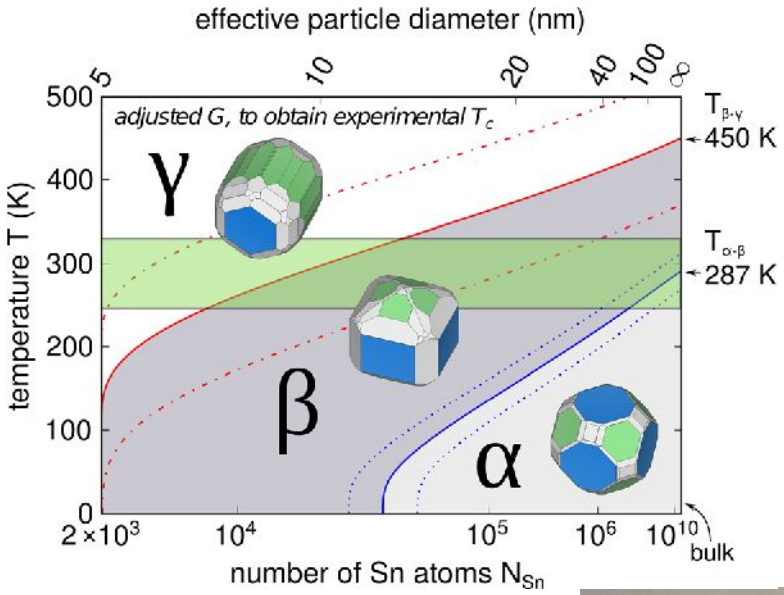
Металл может существовать в трех модификациях в зависимости от температуры:

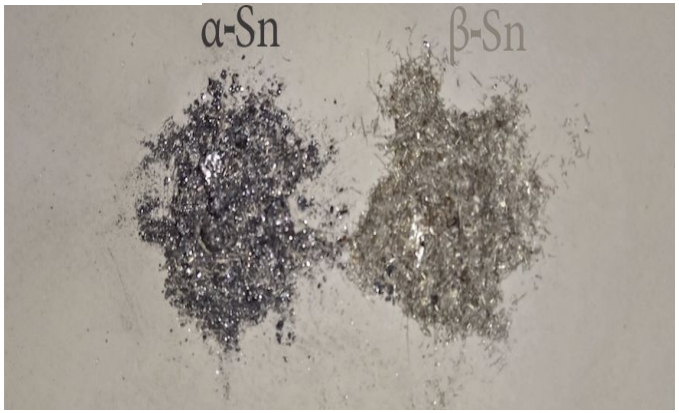
α-Sn (серое олово) - температура ниже 13,2 °C; кубическая кристаллическая решетка типа алмаза;

β-Sn (белое олово) - температура выше 13,2 °C; тетрагональная кристаллическая решетка;

γ-Sn - температура 161-232 °C.







История открытия

Олово было известно человеку уже в IV тысячелетии до н. э. Этот металл был малодоступен и дорог, поэтому изделия из него редко встречаются среди римских и греческих древностей. Олово является (наряду с медью) одним из компонентов оловяннистой бронзы, изобретённой в конце или середине III тысячелетия до н. э.

Чистое олово получено не ранее XII в., о нем упоминает в своих трудах Р. Бэкон. До этого олово всегда содержало переменное количество свинца. Хлорид $SnCl_4$ впервые получил А. Либавий в 1597 г. Аллотропию олова и явление «оловянной чумы» объяснил Э. Кохен в 1899 г.

antiq-interier.livemaster.ru

Нахождение в природе

Олово — редкий рассеянный элемент, по распространённости в земной коре олово занимает 47-е место.

Основной минерал олова — **касситерит (оловянный камень)** SnO_2, содержащий до 78,8 % олова.

Гораздо реже в природе встречается **станнин (оловянный колчедан)** – Cu_2FeSnS_4 (27,5 % Sn).

Мировые месторождения олова находятся в основном в Китае и Юго-Восточной Азии — Индонезии, Малайзии и Таиланде. Также есть крупные месторождения в Южной Америке (Боливии, Перу, Бразилии) и Австралии.

В России запасы оловянных руд расположены в Хабаровском крае в Чукотском автономном округе (месторождений закрыта в начале 1990-х годов), в Приморском крае (Кавалеровский район), в Якутии (месторождение Депутатское) и других районах.

РЕСУРСЫ и ЗАПАСЫ

Sn

Получение

- $$SnO_2 + C = Sn + CO_2$$

Химические свойства (общие)

- $$Sn + O_2 \xrightarrow{150\,°C} SnO_2$$
$$Sn + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} SnCl_4$$
$$Sn + 2HCl_{\text{р}} \rightarrow SnCl_2 + H_2 \uparrow$$
$$Sn + H_2SO_{4\text{р}} \rightarrow SnSO_4 + H_2 \uparrow$$
$$Sn + 3HCl_{\text{конц}} \rightarrow H[SnCl_3] + H_2 \uparrow$$
$$Sn + 4HCl_{\text{конц}} \rightarrow H_2[SnCl_6] + H_2 \uparrow$$

Химические свойства (общие)

- $Sn + 4HNO_{3_{\text{конц}}} \rightarrow SnO_2 \cdot H_2O + 4NO_2 + H_2O$

$Sn + 10HNO_{3_{\text{р}}} \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

$Sn + NaOH + 3H_2O \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + H_2 \uparrow$

$2Na[Sn(OH)_3] \rightarrow Sn + Na_2[Sn(OH)_6]$

$Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + H_2 \uparrow$

Химические свойства олова (II)

- $$2SnO \xrightarrow{\text{нагревание}} SnO_2 + Sn$$

$$2SnO + O_2 \rightarrow 2SnO_2$$

$$2Sn^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Sn^{4+} + 2H_2O$$

$$SnCl_3 + 2NH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{в атмосфере } CO_2} SnO + 2NH_4Cl$$

$$Sn(OH)_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} SnO + H_2O$$

$$SnC_2O_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} SnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$[Sn(H_2O)_3]^{2+} + H_2O \rightarrow [Sn(H_2O)_2OH]^+ + H_3O^+$$

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightarrow SnS\downarrow$$

$$SnS + Na_2S_2 \rightarrow Na_2SnS_3$$

$$Na_2SnS_3 + 2\mathrm{HCl} \rightarrow SnS_2 + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

Химические свойства олова (IV)

- $$SnO_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2SnO_3 + H_2O$$

$$SnCl_4 + 4NH_3 + 6H_2O \rightarrow H_2[Sn(OH)_6] + 4NH_4Cl$$

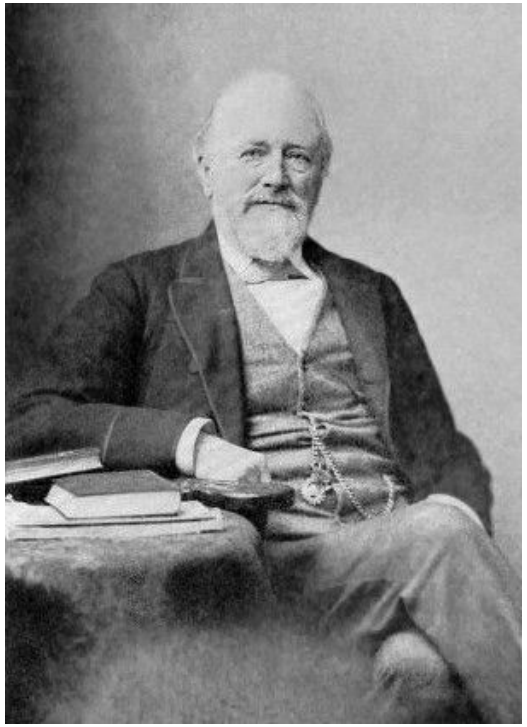
$$H_2[Sn(OH)_6] \rightarrow SnO_2 \cdot nH_2O \downarrow + 3H_2O$$

$$SnO_2 \cdot nH_2O + 2\text{KOH} \rightarrow K_2[Sn(OH)_6]$$

$$SnO_2 \cdot nH_2O + 4HNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_4 + (n+2)H_2O$$

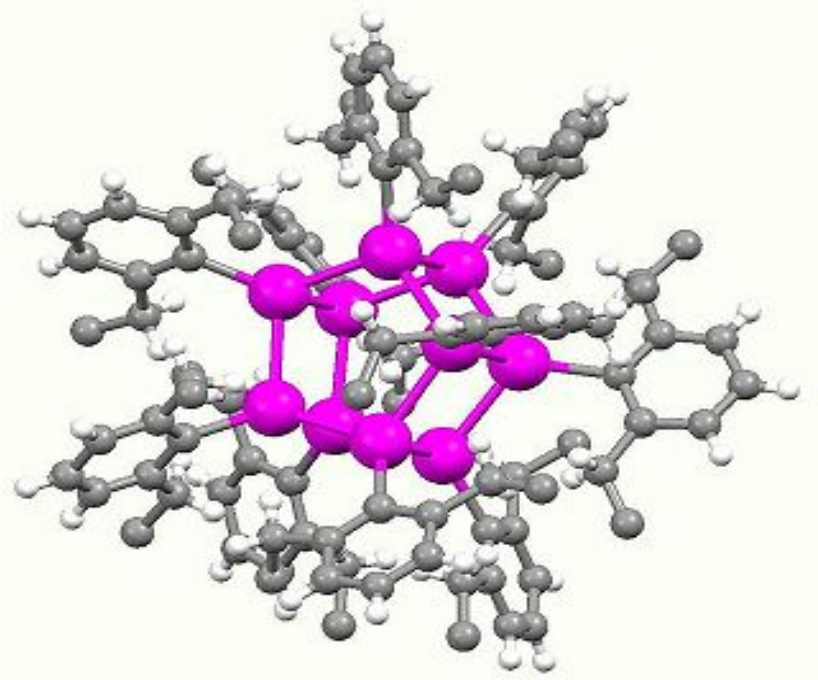
$$SnCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SnH_4 \uparrow + LiCl + AlCl_3$$

Синтез и свойства оловоорганических соединений (ООС)



Э. Франкланд
(1825 – 1899)

1849 – Э. Франкландом открыто первое оловоорганическое соединение – дийодид диэтилолова $(C_2H_5)_2SnI_2$.



Структура призмана $Ar_{10}Sn_{10}$,
где Ar - 2,6-диметилфенил

Синтез и свойства органических соединений олова (II)

$$SnCl_2 + 2EtLi \rightarrow 2LiCl + Et_2Sn$$
$$Ph_2SnH_2 \rightarrow Ph_2Sn + H_2$$

Соединения с эмпирической формулой SnR2 несколько нестабильны и существуют в виде колец или полимеров.

ООС двухвалентного олова полимеризуются:

$$nSn(CH_3)_2 \rightarrow [-Sn(CH_3)_2-]_n$$

Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

Полнозамещенные соединения R_4Sn, а также соединения типа R_3SnX, R_2SnX_2 и $RSnX_3$, где R - одинаковые или разные органические радикалы, X - галоген, водород, кислород или остаток, связанный с атомом олова через гетероатом O, N, S.

Соединения олова типа R_4Sn устойчивы по отношению к воздуху, воде и, как правило, термически стабильны. Например, Me_4Sn разлагается только выше 400 °C.

Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

- Алкилирование тетрахлорида олова реактивом Гриньяра в тетрагидрофуране:

$SnCl_4 + 4RMgCl \rightarrow R_4Sn + MgCl_2$, где R – органический радикал.

$$4EtMgBr + SnCl_4 \rightarrow Et_4Sn + 4MgClBr$$

• Основной промышленный метод - через алюминийорганические соединения в присутствии диэтилового эфира:

$4R_3Al + 3SnCl_4 \rightarrow 3R4Sn + 4AlCl3$, где R – органический радикал.

- Реакция диспропорционирования соединений олова (реакция Кошечкова):

$$3\,R_4Sn + SnCl_4 \xrightarrow{200\ ^oC} 4\,R_3SnCl$$

$$R_4Sn + SnCl_4 \xrightarrow{200\ ^oC} 2\,R_2SnCl_2$$

$$R_4Sn + 3\,SnCl_4 \xrightarrow{100\ ^oC} 4\,RSnCl_3$$

Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

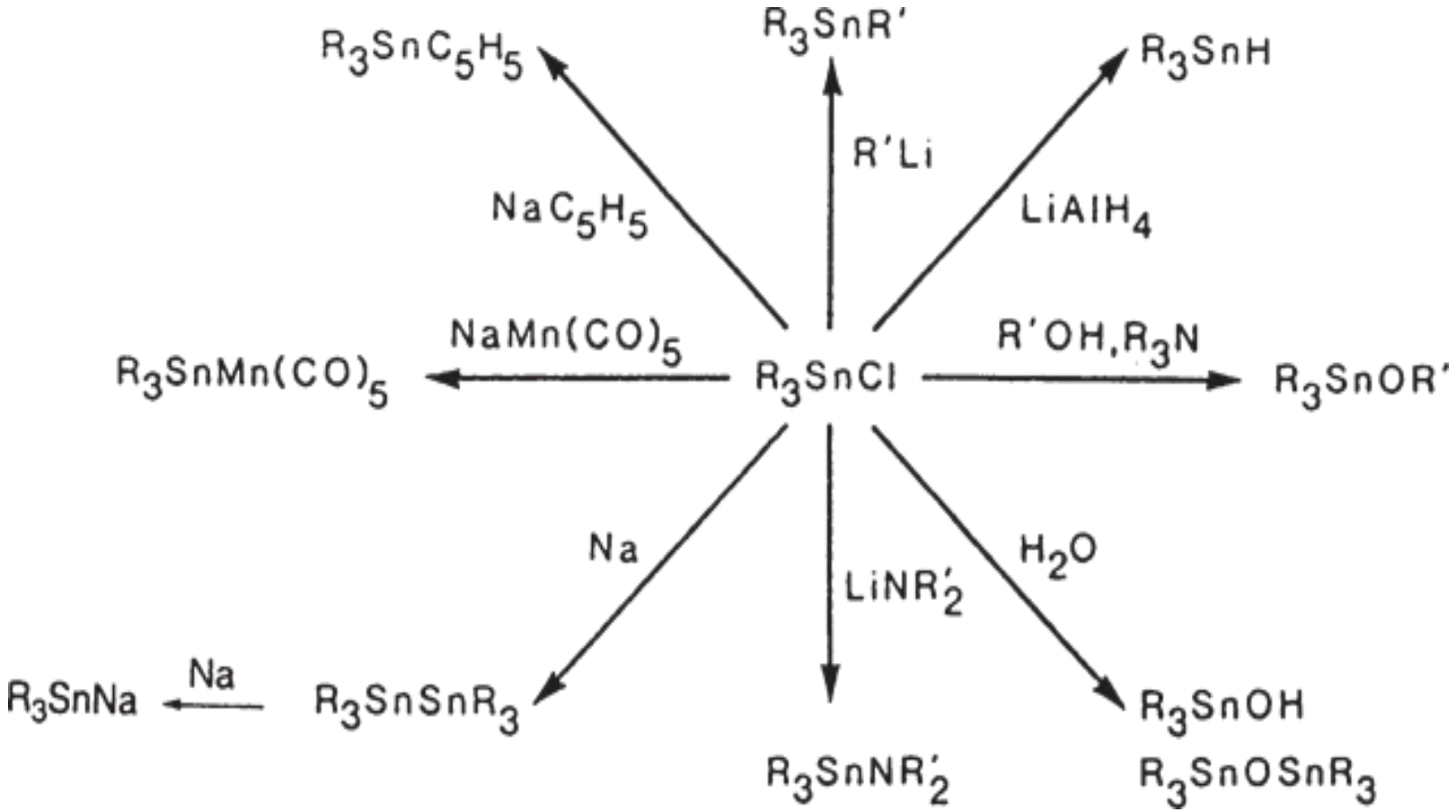
- Прямой синтез алкилгалогенидов олова:

$$Sn/Cu + 2MeCl \xrightarrow{200\text{-}300\ ^{o}C} Me_2SnCl_2$$

- Окислительное присоединение:

$$SnCl_2 + RCl \xrightarrow{\text{кат. } SbCl_3} RSnCl_3$$

Синтез и свойства органических соединений олова (IV)



$$(R_3Sn)_2O + 2R`OH \xrightarrow{-H_2O} R_3SnOR` + H_2O$$

Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

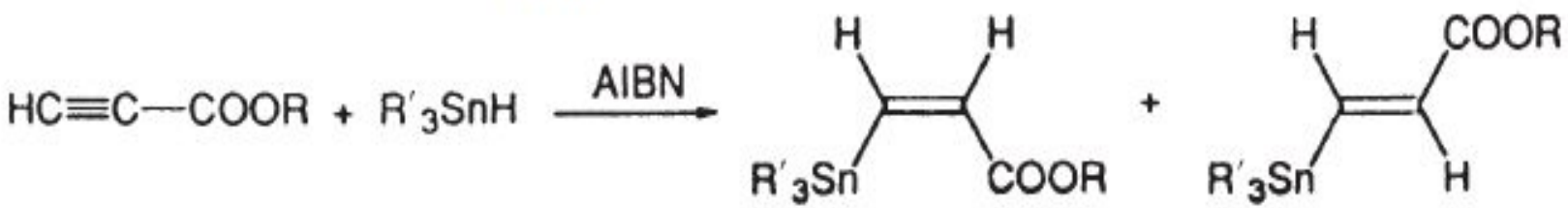
- Получение амидов олова (IV):

$$R_3SnCl + LiNR'_2 \rightarrow R_3SnNR'_2 + LiCl$$

$$BuSnPh + KNH \xrightarrow{NH_3(\text{жидк.})} BuSnNH + PhK$$

- Гидростаннирование:

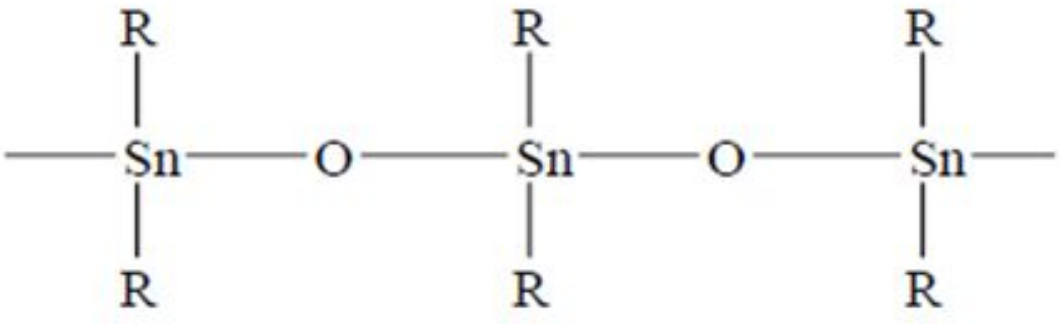
$$R'CH{=}CH_2 + R_3SnH \xrightarrow[THF]{Pd(PPh_3)_4} R'CH_2CH_2SnR_3$$



Синтез и свойства органических соединений олова (IV)

- ООС с двумя и тремя -OH группами нестойки:

$$[R_2Sn(OH)_2] \rightarrow [R_2SnO] + H_2O$$



Связи *Sn-R* довольно прочные и не расщепляются водой и кислородом воздуха.

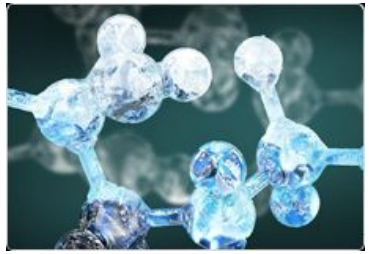
- Реакция Стилле (где R – Ar, Alk; X – галоген):

$$R\text{-}Sn(R)_3 + R`\text{-}X \xrightarrow{Pd(0)} R\text{-}R` + X\text{-}Sn(R)_3$$

Применение

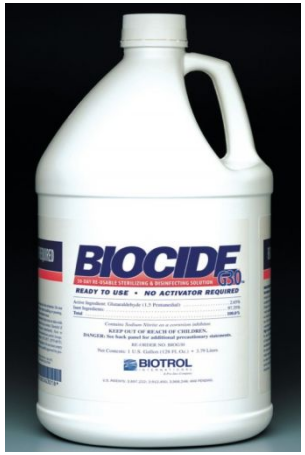
Оловоорганические соединения

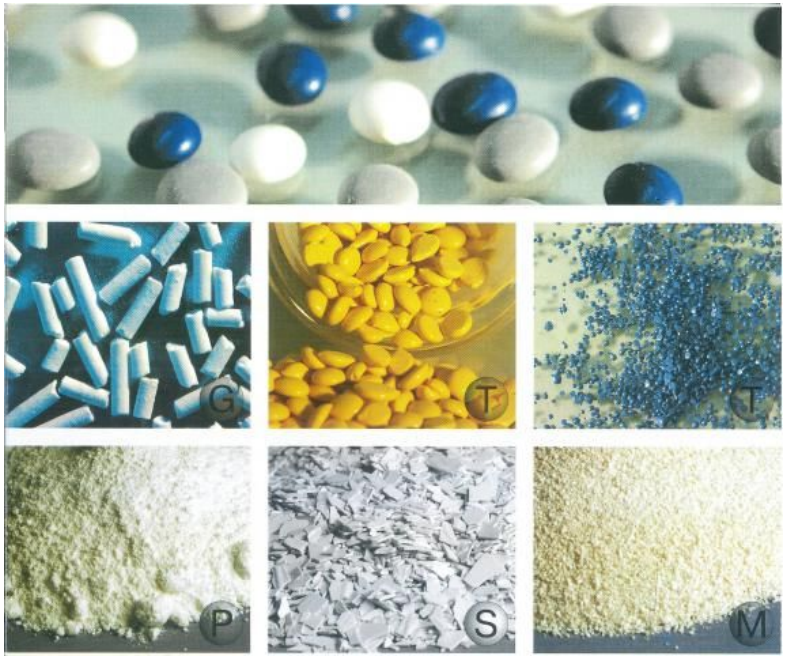
↗ 60% - стабилизаторы поливинилхлорида



→ 30% — биоциды

↘ 10% - различные специальные области




G
T
T
P
S
M

Стабилизаторы поливинилхлорида

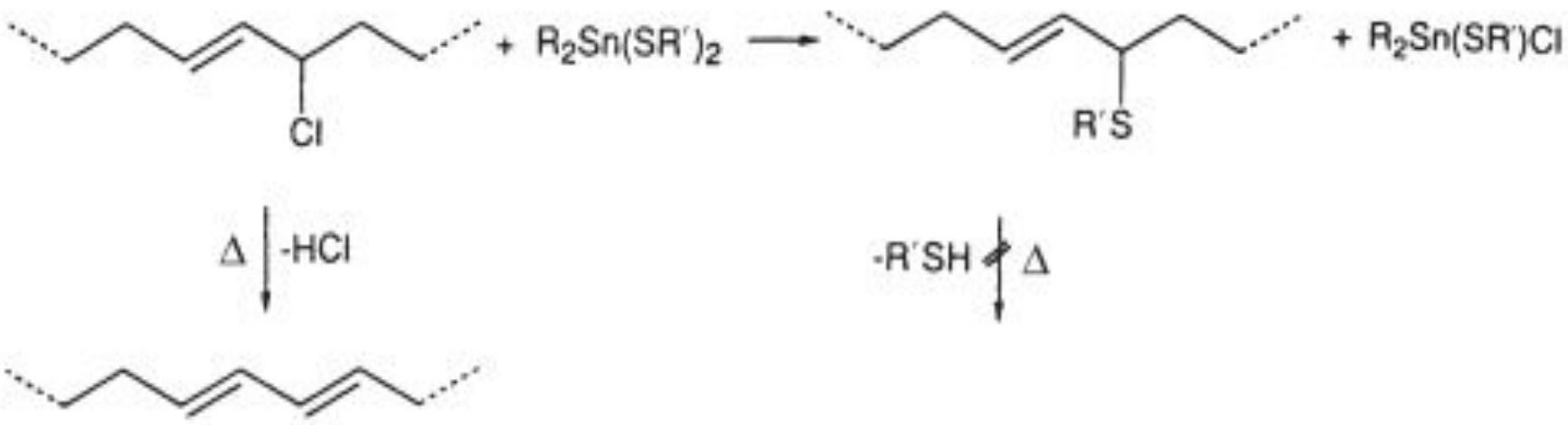
- В начале 40-х годов была открыта способность некоторых ООС повышать устойчивость поливинилхлорида к нагреванию и действию света.

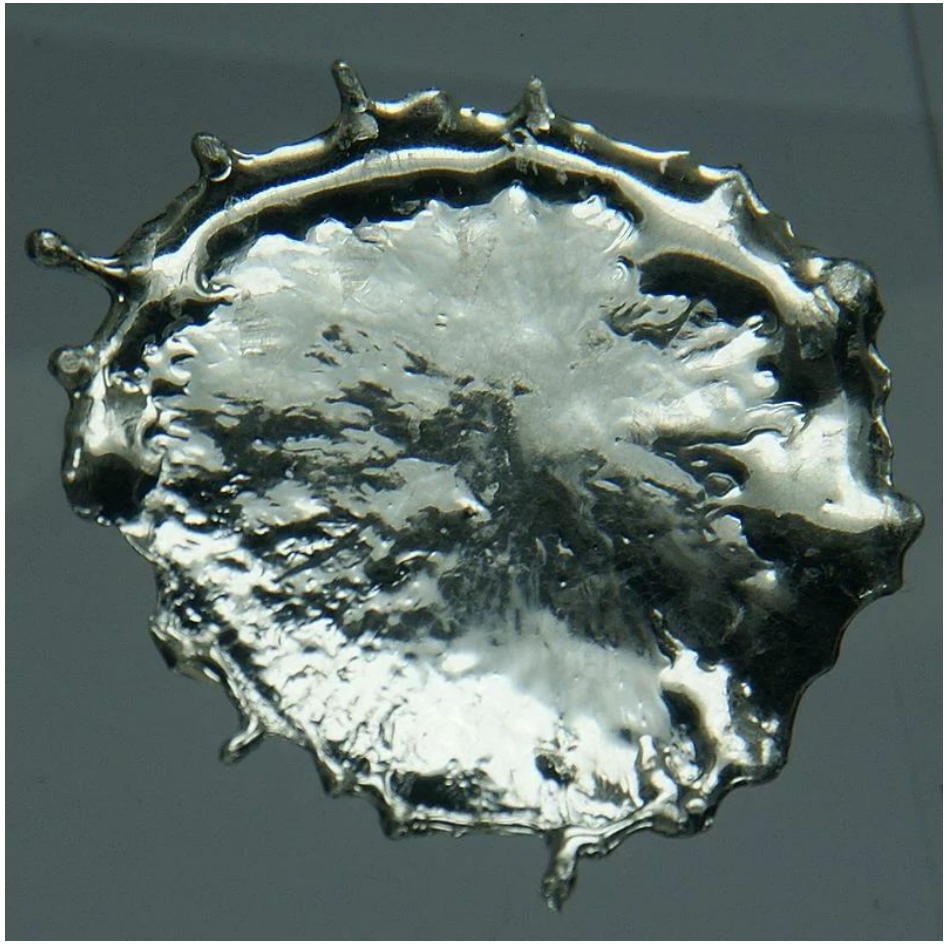
Таблица – Некоторые оловоорганические соединения

Соединение	°C	название (частично)
$Et_2Sn(OCOC_7H_{15})_2$	т. кип. 176-182	дикаприлат
$Bu_2Sn(OCOC_9H_{19})_2$	Неперегоняемая жидкость	дикапринат
$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$	т. пл. 22-24	дилауринат
$Bu_2Sn(OCOC_{17}H_{35})_2$	т. пл. 48-50	дистеарат
$n\text{-}Bu_2Sn(SCH_2COO\text{-}i\text{-}C_9H_{17})_2)$		тиогликолят

Стабилизаторы поливинилхлорида

- n-$Bu_2Sn(SCH_2COO\text{-}i\text{-}C_9H_{17})_2$) замедляет отщепление HCl в процессе термической обработки ПВХ при 180–200 °C путем замещения реакционноспособных аллильных атомов хлора на тиогликолевые группы.
- В полученном ПВХ оловоорганические соединения служат УФ-стабилизаторами благодаря своей





50
Sn
ОЛОВО
118,710

Применение

- Bu_3SnOH широко применяется в текстильной и бумажной промышленности как антисептик, а также для защиты древесины и борьбы с планктоном в промышленных водоемах.

- Соединения типа R3SnX (например, $(n\text{-}Bu_3Sn)_2O$, $Ph_3SnOOCCH_3$, $n\text{-}Bu_3SnOOC(CH_2)_{10}CH_3$) используются в качестве биоцидов для контроля роста бактерий.

- $(C_4H_9)_3SnOONa$ - гидрофобизирующий агент для целлюлозы, хлопкового текстиля, бумаги, дерева.

wartools.ru

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!