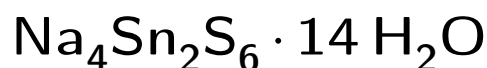


Protokoll

Natriumtrithiostannat



Richard Möhn

Florian Noack

Januar 2011

Inhaltsverzeichnis

Vorbetrachtung	1
Durchführung	5
Auswertung	7
Literatur	9

Vorbetrachtung

Thiostannat-Anionen sind Molekülionen, die aus Schwefel- und Zinnatomen aufgebaut sind. Zinn wiederum steht in der vierzehnten Gruppe des Periodensystems. Deren prominenteste Vertreter sind Kohlenstoff und Silizium, die – in erster Linie Kohlenstoff – für die große strukturelle und stöchiometrische Vielfalt ihrer Verbindungen bekannt sind. Es ist also nicht verwunderlich, dass man – besonders in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts – eine größere Anzahl Zinn-Schwefel- und auch Zinn-Selen-Verbindungen unterschiedlichster Größe und Gestalt entdeckt hat:^[1] Abbildung 1 bietet eine Übersicht über einige der den Thiostannaten analogen Thiogermanate.



This work is licensed under the Creative Commons Attribution 3.0 Unported License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/> or send a letter to Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA.

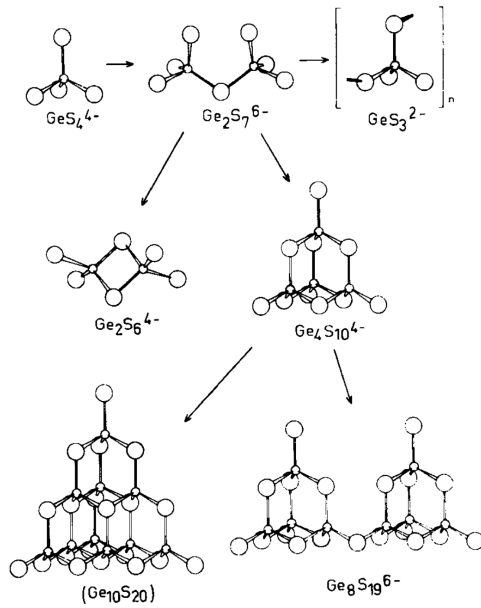
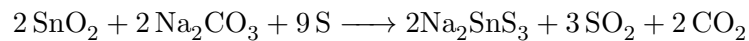
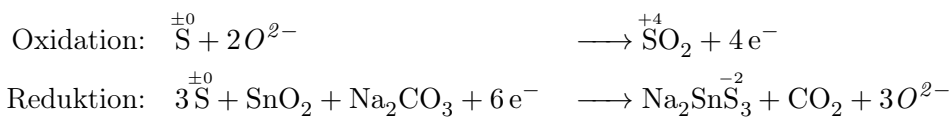


Abbildung 1: Thiogermanate – Strukturen von oben links nach unten rechts: Tetraeder, eckenverknüpfte Tetraeder, eckenverknüpfte Tetraederkette, kantenverknüpfte Tetraeder, adamantanähnliches Polymer, Supertetraeder, eckenverknüpfte adamantanähnliche Polymere. Als [1], aus dem die Abbildung stammt, entstand, hatte man den Supertetraeder für das Germanium noch nicht darstellen können. Allerdings existierte er als Zinnverbindung mit in die Hohlräume eingebauten Sauerstoffatomen.

Darstellung Von den vielen Thiostannaten ist allerdings nur das Natriumtrithiostannat Na_2SnS_3 relativ bekannt, denn es entsteht beim Freiburger Aufschluss aus schwerlöslichem Zinndioxid: Dieses wird mit Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen. Bei der Reaktion entsteht jenes Natriumtrithiostannat, das leicht gelöst werden kann und so für Nachweise bereit ist:^[2, S. 529]



Es handelt sich hierbei um eine Disproportionierung: Schwefel geht von der mittleren Oxidationsstufe ± 0 zu $+4$ im Schwefeldioxid und zu -2 im Thiostannat über. Ferner ist der Freiburger Aufschluss eine Säure-Base-Reaktion nach Lux und Flood, also eine Reaktion mit Oxid-Ionen-Übergang: Zinndioxid und Carbonat geben Oxid-Ionen ab, sind also Basen. Die Säure Schwefel nimmt die Oxid-Ionen auf:



Jelley erwähnt in seinem Artikel [3] von 1933 weitere Methoden, Natriumtrithiostannat durch Zusammenschmelzen verschiedener Stoffe zu erhalten. Er stellt auch eine Möglichkeit vor, nach der er es in wässriger Lösung mittel-

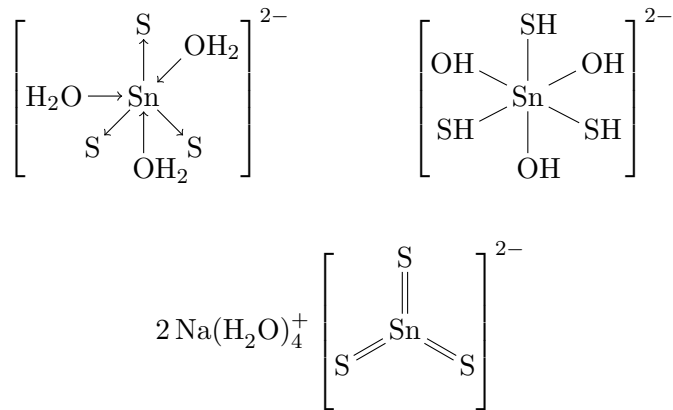
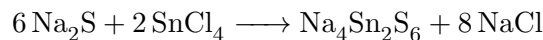
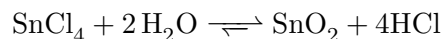


Abbildung 2: Von Jelley für Natriumtrithiostannat vermutete Strukturen: Oben die zwei Möglichkeiten für das Trihydrat, von denen die rechte analog der Struktur des Hexahydroxostannats $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ ist. Unten das Oktahydrat, in dem die Natriumionen hydratisiert sind.

bar aus Natriumhexahydroxostannat und Natriumsulfid gewonnen hat. Diese Vorgehensweisen sind aber aufwändig oder liefern zu unreine Produkte. Deswegen stellen wir das Natriumtrithiostannat nach der von Bernt Krebs in [4] beschriebenen Methode her. Dabei wird Natriumsulfid mit Zinntetrachlorid zur Reaktion gebracht:



Zinntetrachlorid hat eine besondere Eigenschaft: Wasserfrei ist es eine klare, rauchende Flüssigkeit. Gibt man wenig Wasser hinzu, entsteht das Pentahydrat $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Dieses ist kristallin, aber nicht richtig fest. Man nennt es daher Zinnbutter. Löst man Zinntetrachlorid in Wasser, hydrolysiert es zu kolloidalem Zinndioxid:[5, S. 969]



Struktur Jelley hatte ein Tri- und ein Oktahydrat des Natriumtrithiostannats gefunden, es aber nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht. In dem bereits erwähnten Artikel stellt er allerdings Vermutungen über den Aufbau des Salzes an, denen er die aus anderen Stoffen bekannte oktaedrische Koordination des Zinns zugrundelegt. Abbildung 2 zeigt seine Annahmen.

Bernt Krebs und seine Mitarbeiter beschreiben in [6] erstmals die tatsäch-

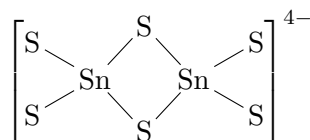


Abbildung 3: Struktur des Hexathiodistannat(IV)-Anions

liche, röntgenanalytisch gefundene Struktur des Natriumtrithiostannats, das eigentlich Natriumhexathiodistannat(IV) genannt werden sollte. Das Anion besteht nämlich aus zwei kantenverknüpften Einheiten tetraedrisch von Schwefelatomen umgebenen Zinns. (Siehe Abbildung 3 oder Abbildung 1 zweite Reihe links.)

Es hat damit eine von den Stannaten mit analoger Summenformel SnO_3^{2-} verschiedene Struktur. Jenes Prinzip der kantenverknüpften Tetraeder war damals für nichtpolymere anorganische Ionen unbekannt. Allerdings kannte man analog gebaute nichtionische Moleküle, wie Al_2Cl_6 und das kettenförmige $(\text{SiS}_2)_n$. Bemerkenswert ist, dass Zinn in diesem Anion im Unterschied zu seinen Halogenid-, Oxo- und Hydroxo-Anionen tetraedrisch koordiniert ist. Das trifft allerdings nur auf wasserhaltige Thiostannat-Kristalle zu. In Lösung treten je nach pH-Wert verschiedene, auch sechsfach koordinierte Formen auf. Wasserfreie Spezies sind noch einmal anders gebaut.^[1,6]

Natriumtrithiostannat-Kristalle (Natriumhexathiodistannat(IV)-Tetradekahydrat $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) sind aus den isolierten Thio-Anionen, Natriumionen und Wassermolekülen aufgebaut. Das Gitter wird durch ein System von Wasserstoffbrückenbindungen, an denen auch die Schwefelatome beteiligt sind, zusammengehalten.^[4]

Eigenschaften Aus wässriger Lösung kristallisiert Natriumtrithiostannat-Tetradekahydrat als farblose Blättchen. Es ist sehr leicht löslich, allerdings nicht so leicht wie Kochsalz.^[4]

Bedeutung Wie schon im ersten Absatz erwähnt, war das Natriumtrithiostannat Teil einer langen Reihe neu erschlossener vielgestaltiger anorganischer Verbindungen von Elementen der dreizehnten bis fünfzehnten Gruppe mit Selen und Schwefel.

In neuerer Zeit entdeckte man den Nutzen des Hexathiodistannat-Ions in der Nanochemie: Man versucht, aus Nanokristallen, die kolloidal in Lösung

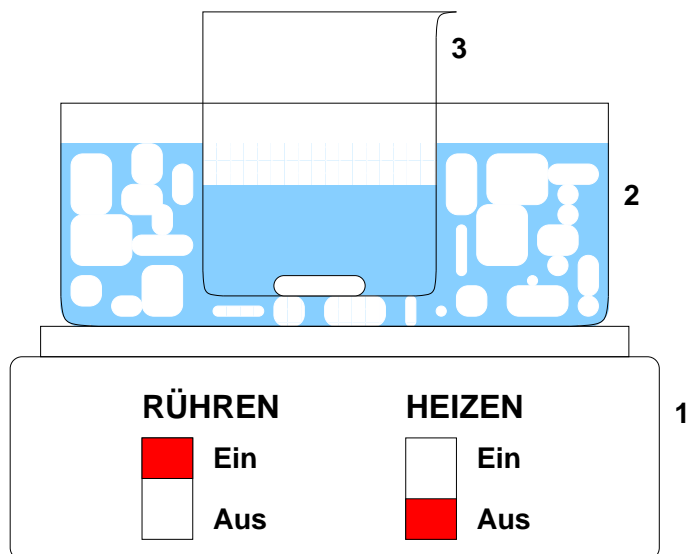


Abbildung 4: Versuchsaufbau: 1 – Magnetrührer mit Heizplatte, 2 – Eisbad, 3 – Becherglas mit Reaktionslösung

sind, elektronische Bauelemente herzustellen. Die Thiostannat-Anionen dienen hier als Oberflächenliganden, die unter anderem Strukturen zusammengesetzter Nanokristalle stabilisieren sollen. Man erhält die Hexathiodistannat-Ionen hier durch Auflösen von Zinnsulfid und Schwefel in Hydrazin.^[7]

Durchführung

Synthesevorschrift In einem kleinen Becherglas werden 2,8 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser gelöst. Man kühlt im Eisbad ab und gibt vorsichtig unter Rühren 1 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hinzu. Dann ersetzt man das Eisbad durch ein Wasserbad und erwärmt, indem man weiter rührt, mindestens eine halbe Stunde lang auf circa $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Man setzt das Reagenzglas mit der Reaktionslösung wieder in ein Eisbad, sodass nach einiger Zeit farblose Blättchen von $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ auskristallisieren. Durch eine Nutsche wird die überstehende Lösung abgesaugt und das gewonnene Salz mit einer kleinen Menge kalten Wassers gewaschen und anschließend getrocknet. (Versuchsaufbau siehe Abbildung 4.)

Chemikalien:

- Natriumsulfid-Nonahydrat
- Zinntetrachlorid-Pentahydrat
- destilliertes Wasser

Geräte:

- Becherglas 50 ml
- Magnetrührer mit Heizplatte
- Kristallisierschale für Eis- und Wasserbad
- Eis
- Rührfisch
- Nutsche
- Gummimanschette
- Saugflasche 100 ml

Kommentar Die angegebene Synthesevorschrift beschreibt unsere geplante Vorgehensweise und enthält die von uns benutzten Einwaagen. Diese entsprechen denen in der Vorschrift P29, die wir erhalten haben, welche wiederum nach der in [4] angegebenen gefasst ist. Vorschrift P29 übernimmt die Einwaagen aus dem Artikel, reduziert sie dabei aber auf ein Fünftel.

Wie mir allerdings noch vor Durchführung des Versuchs aufgefallen war, soll man nach Vorschrift P29 das Heptahydrat des Natriumsulfids verwenden, nach dem Artikel aber das Nonahydrat. Schon da ergibt sich ein Fehler in der Stöchiometrie. Allein, das von uns verwendete angebliche $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hatte schon so viel Wasser aufgenommen, dass wir es als $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ annahmen.

Leider bemerke ich erst jetzt, dass auch die in Vorschrift P29 angegebene Masse Zinntetrachlorid nicht stimmt: Die Vorschrift in dem Artikel verlangt wasserfreies, flüssiges Zinntetrachlorid, während wir entsprechend der Vorschrift P29 das Pentahydrat verwendet haben. Die Einwaage wurde aber einfach übernommen.

Tabelle 1 fasst die Einwaagen und Stoffmengenverhältnisse zusammen. Man sieht, dass aus Vorschrift P29 ein völlig falsches Vorgehen resultiert und dass nur die von Bernt Krebs in seinem Artikel angegebenen Massen und Stoffe das stöchiometrische Verhältnis ergeben.

Tabelle 1: Unterschiedliche Angaben für die Synthese nach $6 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{SnCl}_4 \longrightarrow \text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 + 8 \text{NaCl}$

	Krebs ^[4]		Vorschrift P29		benutzt	
Stoffe	Na_2S	SnCl_4	Na_2S	SnCl_4	Na_2S	SnCl_4
Hydrat	9 H_2O	0 H_2O	7 H_2O	5 H_2O	>9 H_2O <	5 H_2O
M in g/mol	240	259	204	349	240	349
m in g	14,4	5,2	2,8	1	2,8	1
n in mmol	60	20	13,7	2,9	11,7	2,9
Verhältnis	6 : 2 = 3		4,7 : 1 = 4,7		4,0 : 1 = 4	

Beobachtungen Das von uns verwendete Natriumsulfid bestand aus großen transparenten Kristallen ohne klare Kanten. Es hatte so viel Wasser angezogen, dass eine geringe Menge Lösung im Behälter stand. Außerdem war die Oberfläche der Kristalle nass und zeigte schwarz-gräuliche An- und Einlagerungen.

Als wir die Zinntetrachlorid-Pentahydrat-Bröckchen in die Natriumsulfid-Lösung gaben, färbten jene sich und dann auch die Lösung gelb. (Siehe Abbildung 5.) Die Färbung verschwand nach einiger Zeit wieder.

Da unter Eiskühlung aus der Reaktionslösung in angemessener Zeit nichts ausfiel, ließen wir sie über Nacht stehen. Auch dann hatten sich keine Kristalle gebildet. Wir wiederholten also den Versuch, konnten jedoch erneut kein Produkt erhalten. Beide Male hatten sich allerdings graue Schmutzteilchen, die vermutlich aus dem Natriumsulfid stammten, am Boden des Becherglases angesammelt.

Auswertung

Ausbeuteberechnung Da aufgrund des Fehlers in der Vorschrift P29 Zinntetrachlorid-Pentahydrat im Unterschuss zugegeben wurde, bestimmt dessen Stoffmenge die ideale Stoffmenge an Produkt. Nach der bereits angegebenen



Abbildung 5: Zugeben von Zinnchlorid-Pentahydrat zur Natriumsulfid-Lösung.
Man erkennt die Gelbfärbung.

Reaktionsgleichung $6 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{SnCl}_4 \longrightarrow \text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 + 8 \text{NaCl}$ gilt:

$$\begin{aligned} n(\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6) &= \frac{1}{2} \cdot n(\text{SnCl}_4) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2,9 \text{ mmol} \quad (\text{siehe Tabelle 1}) \\ &= 1,45 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Die molare Masse von $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ beträgt 774 g/mol. Die ideal zu erhaltende Masse ist also:

$$\begin{aligned} m &= n \cdot M \\ &= 1,45 \text{ mmol} \cdot 774 \text{ g/mol} \\ &= 1,12 \text{ g} \end{aligned}$$

Da wir kein Produkt erhalten haben, ist unsere Ausbeute 0%.

Diskussion Eine Ausbeute von 0% ist bemerkenswert. – In [4] steht, dass es sehr wichtig ist, das Stoffmengenverhältnis der Edukte und den pH-Wert genau einzuhalten, um ein reines Produkt zu gewinnen. Da Natriumsulfid stark alka-

lisch und Zinnchlorid stark sauer reagiert, waren sowohl Stoffmengenverhältnis als auch pH-Wert durch die Verirrungen der Vorschrift P29 falsch.

Wahrscheinlich war auch die Beschaffenheit der Edukte selbst problematisch: Das Natriumsulfid sah verunreinigt aus und hatte unerträglich viel Wasser aufgesogen. Das Zinntetrachlorid war im Gegensatz zu dem von der ursprünglichen Vorschrift geforderten nicht wasserfrei und flüssig, sondern lag als Pentahydrat vor. Dieses löste sich nur zögerlich in der wässrigen Natriumsulfid-Lösung. Ob das allerdings ein Grund für die fehlende Ausbeute ist, ist offen.

Schließlich kann es auch an der leichten Löslichkeit des Salzes liegen, dass bei einfacher Eiskühlung nichts ausgefallen ist.

Literatur

- [1] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134.
- [2] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, 15., überarb. Aufl., **2002**.
- [3] E. E. Jelley, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1580–1582.
- [4] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. anorg. allg. Chem.* **1972**, *393*, 241–252.
- [5] A. F. Hollemann, N. Wiberg u. andere, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin und New York, 101., bearb. und stark erw. Aufl., **1995**.
- [6] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 884.
- [7] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.

Kolophon

Dieses Protokoll wurde mit L^AT_EX 2_ε unter Verwendung der Dokumentenklasse `scrartcl` von Markus Kohm erstellt. Der Satz der Summenformeln und Reaktionsgleichungen wurde durch die Pakete `mhchem` von Martin Hensel und `chemexec` von Clemens Niederberger stark erleichtert. Für die Strukturformeln wurde `chemfig` von Christian Tellechea verwendet. Philip Lehmans `biblatex` diente dem Aufbau des Literaturverzeichnisses. Abbildung 4 wurde mit dem Programm Xfig erstellt. Das Foto vom Versuchsaufbau wurde von den Autoren aufgenommen.