

GERMANIUM, CÍN, OLOVO

- tyto tři prvky jsou součástí 14. Skupiny periodické tabulky prvků a elektronová konfigurace valenční sféry jejich atomů je $ns^2 np^2$, u všech tří prvků je soubor orbitalů $(n-1)d$ zaplněný všemi deseti elektrony
- germanium se v elementární formě chová jako polokov na rozdíl od cínu a olova, které jsou i v nesloučeném stavu typickými kovy, ovšem ve sloučeném stavu se všechny tři prvky chovají jako elektropozitivní části molekul

Vazebné možnosti atomů

- jelikož v základním stavu je elektronová konfigurace valenční sféry jejich atomů je $ns^2 np^2$ a mají zaplněný orbital $(n-1)d$, jsou vazebné možnosti jejich atomů obdobné
- všechny tři atomy můžou zapojit do tvorby vazeb všechny čtyři valenční elektrony - atomy v tomto případě mají oxidační číslo +IV, jsou stabilizovány na konfiguraci elektronové „osmnáctky“ – to je nejběžnější u germania a je nejstabilnější
- pokud použijí pro vytvoření vazby pouze elektrony np^2 , jejich atomy pak mají oxidační číslo +II, mluvíme o stabilizaci na konfiguraci elektronové „dvacítky“ – tato stabilizace nejvíce vyhovuje nejtěžšímu z prvků – olovu
- následující tabulka uvádí atomy v oxidačních číslech +II a +IV a jejich stabilitu v konfiguraci

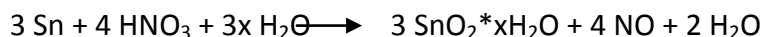
Prvek	Oxidační číslo +II	Oxidační číslo +IV
Germanium	$[Ar]3d^{10}4s^2 = [Zn]$ nestabilní	$[Ar]3d^{10} = [Ni]$ Velmi stabilní
Cín	$[Kr]4d^{10}5s^2 = [Cd]$ stabilní	$[Kr]4d^{10} = [Pd]$ stabilní
Olovo	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 = [Hg]$ Velmi stabilní	$[Xe]4f^{14}5d^{10} = [Pt]$ nestabilní

- pokud se atomy vážou ke svým vazebným partnerům při oxidačním čísle +IV, pak jsou tyto vazby kovalentní
- pokud jsou atomy v oxidačním čísle +II, pak se vytváří iontové vazby a iontovost vazby roste s rostoucí hmotností kovu, proto nejvíce iontovými vazby jsou vazby u olovnatých solí
- při čtyřech vazbách σ ve sloučeninách se středovými atomy Ge^{IV} , Sn^{IV} a Pb^{IV} je uspořádání vazeb tetraedrické (PbH_4 , SnF_4 , $GeCl_4$)
- při dvou vazbách σ v obdobných sloučeninách s atomy Ge^{II} , Sn^{II} a Pb^{II} jsou tvořené lomené molekuly (PbH_2 , SnF_2 , $GeCl_2$)

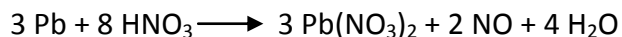
Chemické vlastnosti

- bod tání germania je $938^\circ C$, cínu je $232^\circ C$ a olova $328^\circ C$
- málo reaktivní, na vzduch se nemění, pouze olovo se pokrývá vrstvičkou oxidu a uhlíčitanu

- odolávají vodným roztokům slabých kyselin a zásad
- germanium je odolné vůči koncentrovaným roztokům oxidujících kyselin, cín se v nich naopak rozpouští za vzniku hydratované soli



při reakci s olovem vzniká příslušná olovnatá sůl



- při spalování kovů vznikají GeO_2 , SnO_2 a PbO resp. Pb_2O_4
- reakce s nekovy probíhá také za vyšších teplot, vznikají tak sloučeniny germaničité, cínaté nebo cíničité a olovnaté
- do reakce nejspíše vstupuje olovo, ale reakce končí po dosažení oxidačního čísla +II, sloučeniny olovičité lze připravit reakcí se silnými oxidovateli
- cín a olovo se používají při výrobě slitin, které mají značný technický význam

Sloučeniny Ge, Sn a Pb

- oxidy GeO , SnO a PbO a příslušné hydroxidy jsou amfoterní
- oxidy GeO_2 , SnO_2 a PbO_2 jsou také amfoterní, ale kyselější než oxidy typu MeO , PbO_2 je redoxně nejméně stálý a je silným oxidačním prostředkem
- všechny kationty těchto kovů jeví sklon k hydrolyze, nejméně k ní mají sklon soli olovnaté
- při reakci se sírou vznikají sulfidy GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 a PbS , kdy rozpuštěný SnS v roztocích polysulfidů oxiduje a vzniká thiociničitan
- s halogeny tvoří halogenidy typu MeY_2 , jež mají iontový charakter vazeb, a MeY_4 , jejich vazby jsou kovalentní a jsou značně těkavé a rychle se hydrolyzují
- GeY_2 se v důsledku nestability oxidačního čísla II oxidují
- PbY_2 jsou naopak velmi stálé, jejich mřížky jsou kompaktní a mají vrstevnatý charakter
- neexistují PbBr_4 a PbI_4 , jelikož Br^- a I^- se oxidují na Br^0 a I^0 , neboť Pb^{IV} má velkou oxidační schopnost
- komplexní sloučeniny jsou běžné u Ge^{IV} a Sn^{IV} , tvorba komplexů Pb^{IV} je méně charakteristická, kvůli jeho oxidačním účinkům
- ligandy jsou O^{II} , ionty hydroxidové, halogenidové a řada dalších
- naopak je to u komplexů Ge^{II} a Sn^{II} jež snadno podlehnou oxidaci

Výroba a použití technicky významných sloučenin

- surovým zdrojem germania je popílek ulétající při spalování uhlí
- germanium se získává destilací GeCl_4 , a používá se k výrobě GeO_2 hydrolyzou, ten dehydratuje a vyrábí se z něj kovové germanium redukcí vodíkem
- sloučeniny cínu se také moc nevyužívají, cín se uplatňuje v elementární formě
- využívá se pouze SnCl_4 ve sklářství a ve výrobě bižuterie, připravuje se přímou reakcí cínu s chlorem, dále se využívá SnO_2 , jež je součástí leštících past pro průmyslové účely
- naopak velmi významné jsou sloučeniny olova

- ze sloučenin se využívá Pb_3O_4 jako pigment přidávaný do antikoročních nátěrů železa a oceli
- dále se využívá PbO_2 jako silné oxidační činidlo v organické syntéze, např.: při výrobě barviv
- elementární olovo a PbO_2 jsou také komponentami elektrod v olověných akumulátorech
- další sloučeniny olova se používají jako pigmenty: olovnatá běloba $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, chromová žluť $PbCrO_4$, Turnbullova žluť $PbCl_2 \cdot 2PbO$ aj.
- rozsáhlá je výroba tetraethylolova $Pb(C_2H_5)_4$, jež se používá jako antidetonační přísada do paliva pro velmi výkonné benzinové motory