

## 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

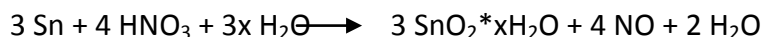
Prvek	Oxidační číslo +II	Oxidační číslo +IV
Germanium	$[Ar]3d^{10}4s^2 = [Zn]$ nestabilní	$[Ar]3d^{10} = [Ni]$ Velmi stabilní
Cín	$[Kr]4d^{10}5s^2 = [Cd]$ stabilní	$[Kr]4d^{10} = [Pd]$ stabilní
Olovo	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 = [Hg]$ Velmi stabilní	$[Xe]4f^{14}5d^{10} = [Pt]$ nestabilní

- 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  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{PbO}$  resp.  $\text{Pb}_2\text{O}_4$
- reakce s nekovy probíhá také za vyšších teplot, vznikají tak sloučeniny germaničité, cínaté nebo cíničité a olovnaté
- do reakce nejnáze 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  $\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$  a  $\text{PbO}$  a příslušné hydroxidy jsou amfoterní
- oxidy  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{PbO}_2$  jsou také amfoterní, ale kyselější než oxidy typu  $\text{MeO}$ ,  $\text{PbO}_2$  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  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$  a  $\text{PbS}$ , kdy rozpuštěný  $\text{SnS}$  v roztocích polysulfidů oxiduje a vzniká thiociničitan
- s halogeny tvoří halogenidy typu  $\text{MeY}_2$ , jež mají iontový charakter vazeb, a  $\text{MeY}_4$ , jejich vazby jsou kovalentní a jsou značně těkavé a rychle se hydrolyzují
- $\text{GeY}_2$  se v důsledku nestability oxidačního čísla II oxidují
- $\text{PbY}_2$  jsou naopak velmi stálé, jejich mřížky jsou kompaktní a mají vrstevnatý charakter
- neexistují  $\text{PbBr}_4$  a  $\text{PbI}_4$ , jelikož  $\text{Br}^-$  a  $\text{I}^-$  se oxidují na  $\text{Br}^0$  a  $\text{I}^0$ , neboť  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  má velkou oxidační schopnost
- komplexní sloučeniny jsou běžné u  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  a  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , tvorba komplexů  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  je méně charakteristická, kvůli jeho oxidačním účinkům
- ligandy jsou  $\text{O}^{\text{II}}$ , ionty hydroxidové, halogenidové a řada dalších
- naopak je to u komplexů  $\text{Ge}^{\text{II}}$  a  $\text{Sn}^{\text{II}}$  jež snadno podlehnou oxidaci

### Výroba a použití technicky významných sloučenin

- surovým zdrojem germania je popílek ulétající při spalování uhlí
- germanium se získává destilací  $\text{GeCl}_4$ , a používá se k výrobě  $\text{GeO}_2$  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  $\text{SnCl}_4$  ve sklářství a ve výrobě bižuterie, připravuje se přímou reakcí cínu s chlorem, dále se využívá  $\text{SnO}_2$ , 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