**GERMANIUM, CÍN, OLOVO**

* tyto tři prvky jsou součástí 14. Skupiny periodické tabulky prvků a elektronová konfigurace valenční sféry jejich atomů je **ns2 np2**, 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 ns2 np2 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 np2, 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]3d104s2 = [Zn]nestabilní | [Ar]3d10 = [Ni]Velmi stabilní |
| Cín | [Kr]4d105s2 = [Cd]stabilní | [Kr]4d10 = [Pd]stabilní |
| Olovo | [Xe]4f145d106s2 = [Hg]Velmi stabilní | [Xe]4f145d10 = [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 GeIV,SnIV a PbIV je uspořádání vazeb **tetraedrické** (PbH4, SnF4, GeCl4)
* při **dvou vazbách σ** v obdobných sloučeninách s atomy GeII, SnII a PbII jsou tvořené **lomené molekuly** (PbH2, SnF2, GeCl2)
* ovšem většina sloučenin s těmito kovy v **oxidačním čísle +II nevytvářejí jednoduché stabilní molekuly** a v tuhé fázi jsou stavební jednotky uspořádány do **komplikovaných iontově kovalentních mřížek** (PbCl2, PbBr2, aj.) – vznik této mřížky je projev kovů zastávat úlohu středových atomů, a mají velká koordinační čísla
* při tvorbě **komplexních částic**, kdy mají atomy kovů **oxidační číslo +IV**, snadno nabývají koordinačního čísla 6 – prostorové uspořádání je oktaedrické – **hybridizace sp3d2**
* výjimečně bylo nalezeno i **koordinační číslo 8** – **hybridizace sp3d4**
* při **oxidačním čísle +II** nabývá koordinační číslo **maximálně 4**

**Chemické vlastnosti**

* bod tání germania je 938°C (je nejlehčí), cínu je 232°C a olova 328°C
* **málo reaktivní**, na vzduch se nemění, pouze olovo se pokrývá vrstvičkou oxidu a uhličitanu
* **odolávají vodným roztokům slabých kyselin a zásad**
* germanium je odolné vůči koncentrovaným roztoků oxidujících kyselin, cín se v nich naopak rozpouští za vzniku hydratované soli

3 Sn + 4 HNO3 + 3x H2O 3 SnO2\*xH2O + 4 NO + 2 H2O

při reakci s olovem vzniká příslušná olovnatá sůl

3 Pb + 8 HNO3  3 Pb(NO3)2 + 2 NO + 4 H2O

* při spalování kovů vznikají GeO2, SnO2 a PbO resp. Pb2O4
* reakce s nekovy probíhá pouze za vyšších teplot, vznikají tak sloučeniny germaničité, cínaté nebo cíničité a olovnaté
* do reakce nejsnáze vstupuje **olovo**, ale **reakce končí po dosažení oxidačního čísla +II**, sloučeniny olovičité lze připravit reakcí se silnými oxidovateli
* **germanium a cín** jsou méně reaktivní, ale k **stabilní vazebné situaci** dospívají až při **oxidačním čísle +IV**, na rozdíl od olova
* cín a olovo se používají při výrobě slitin, které mají značný technický význam

**Sloučeniny Ge, Sn a Pb**

* sloučeniny těchto kovů jsou tím iontovější a jejich elektropozitivní části tím bazičtější, čím těžší atomy kovů obsahují a čím nižší je jejich oxidační číslo
* oxidy GeO, SnO a PbO a příslušné hydroxidy jsou amfoterní
* oxidy GeO2, SnO2 a PbO2 jsou také amfoterní, ale kyselejší než oxidy typu MeO, PbO2 je redoxně nejméně stálý a je silným oxidačním prostředkem

5 PbO2 + 2 Mn2+ + 4 H3O+ 2 MnO4- + 5 Pb2+ + 6H2O

* všechny **kationty těchto kovů jeví sklon k hydrolýze**, nejméně k ní mají sklon soli olovnaté, produkty se **nazývají hydroxykomplexy**
* v dostatečně kyselém prostředí polyjaderné kationty s můstkovými skupinami OH
* v **konečné fázi hydrolýzy**, není-li roztok silně kyselý, vylučují se **nerozpustné hydratované oxidy nebo hydroxidy**
* při reakci se sírou vnikají sulfidy GeS, GeS2, SnS, SnS2 a PbS
* SnS a SnS2 jsou schopny vytvářet thiosoli při rozpuštění ve vodném roztoku sulfidů či polysulfidů alkalických kovů SnS2 + S2- SnS32-
* s halogeny tvoří **halogenidy typu MeY2**, jež mají **iontový charakter vazeb**, a **MeY4**, jejich vazby jsou **kovalentní** a jsou značně **těkavé** a **rychle se hydrolyzují**
* GeY2 se v důsledku nestability oxidačního čísla II oxidují a **při vyšších teplotách** dokonce **sám disproporcinuje**: 2 GeI2 Ge + GeI4
* **PbY2 jsou naopak velmi stálé**, jejich mřížky jsou kompaktní a mají vrstevnatý charakter
* **neexistují PbBr4 a PbI4**, jelikož Br- a I- se oxidují na Bro a Io, neboť PbIV má velkou oxidační schopnost
* komplexní sloučeniny jsou běžné u GeIV a SnIV, tvorba **komplexů PbIV je méně charakteristická**, kvůli jeho oxidačním účinkům, jelikož **při kontaktu s mnoha oxidovatelnými ligandy** dojde k **oxidačně – redukční změně**
* ligandy jsou O-II, ionty hydroxidové, halogenidové a řada dalších
* naopak je to u komplexů GeII a SnII jež snadno podlehnou oxidaci a soli olovnaté naopak jsou stálé a ve vodných roztocích tvoří koordinací ionty [Pb(CN)4]2-, [PbBr4]2- a [Pb(S2O3)2]2- a další
* germanium, cín i olovo vytvářejí velké množství **organokovových sloučenin** – většina sloučenin jsou těkavé nízkomolekulární látky
* v některých organokovových sloučeninách se uplatňují dokonce vazby kov-kov

**Výroba a použití technicky významných sloučenin**

* surovým zdrojem germania je popílek ulétající při spalování uhlí
* germanium se získává destilací GeCl4, a používá se k výrobě GeO2 hydrolýzou, 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 SnCl4 ve sklářství a ve výrobě bižuterie, připravuje se přímou reakcí cínu s chlorem, dále se využívá SnO2, jež je součástí leštících past pro průmyslové účely
* naopak velmi významné jsou sloučeniny olova
* ze sloučenin se využívá Pb3O4 jako pigment přidávaný do antikorozních nátěrů železa a oceli
* dále se využívá PbO2 jako silné oxidační činidlo v organické syntéze,
např.: při výrobě barviv
* elementární olovo a PbO2 jsou také komponentami elektrod v olověných akumulátorech
* další sloučeniny olova se používají jako pigmenty: olovnatá běloba Pb(OH)2\*2PbCO3, chromová žluť PbCrO4, Turnbullova žluť PbCl2\*2PbO aj.
* rozsáhlá je výroba tetraethylolova Pb(C2H5)4, jež se používá jako antidetonační přísada do paliva pro velmi výkonné benzinové motory