

IV. skupina PS, ns^2np^2

Uhlík, křemík, germanium, cín, olovo

- **C** je typický nekov, **Si**, **Ge** jsou polokovy, **Sn** a **Pb** jsou typické kovy
- vzhledem ke schopnosti uhlíku k řetězení a tvorbě různých typů vazeb existuje nepřehledné množství sloučenin uhlíku (**organická chemie**)
- anorganická chemie **C** je podstatně chudší

Vlastnosti prvků IV. sk. PS

	C	Si	Ge	Sn	Pb
atomové číslo	6	14	32	50	82
hustota	3,51	2,32	5,38	7,31	11,48
teplota tání (°C)	3642	1414	938	232	327,5
teplota varu (°C)	4027	3265	2833	2602	1749
koval. poloměr	77	117	122	140	154
ionizační energie [eV] I ₁	11,25	8,15	7,89	7,34	7,41
I ₂	24,37	16,34	15,93	14,63	15,03
I ₃	47,87	33,46	34,21	30,49	31,93
I ₄	64,5	45,1	45,7	40,7	42,3
oxidační stupně	-IV II, IV	-IV (II), IV	II, IV	II, IV	II, IV
elektronegativita (Allred-Rochow)	2,50	1,7	2,0	1,7	1,6

tendence k tvorbě "inertního elektronového páru" ns²

Chemické chování prvků IV. skupiny v přehledu

- ❖ ve vyšších oxidačních stupních se projevuje u těchto prvků **kyselinotvornost** (CO_2 , SiO_2 i PbO_2),
- ❖ v nižších pak **zásadotvornost**, např. amfoterní $\text{Sn}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$.
- ❖ k vodíku jsou všechny prvky této podskupiny čtyřmocné, vytvářejí celou řadu sloučenin, kdy nejjednodušší typy MH_4 jsou vesměs těkavé.
- ❖ jejich stabilita prudce klesá od uhlíku k olovu, což souvisí s energií vazeb M-H.

Vazebné energie některých vazeb [kJ mol⁻¹]

	C	Si	Ge	Sn	H	O	F	Cl
C	347	322	297	222	414	351	485	330
Si	322	176			293	465	540	360
Ge	297		159		310	360		356
Sn	222			142	259			343

- ❖ ochota k řetězení atomů C—C, Si—Si atd. má výrazně sestupnou tendenci
- ❖ u uhlíku jsou řetězce běžné a stálé, řetězce Si—Si, Ge—Ge atd. se velmi snadno oxidují
- ❖ totéž platí pro celou řadu kovalentních vazeb mezi prvky této podskupiny a jinými vazebnými partnery (F, Cl, Br aj.)

Vazebné možnosti prvků

- ❖ Jedině uhlík je ze všech prvků IV. hlavní podskupiny schopen vytvářet π_p vazby (buď vzájemně C=C, C≡C nebo C=O, C=N, C≡N) – hybridizace sp , sp^2 , sp^3
- ❖ Křemík, germanium, cín a olovo tento typ vazeb nevytváří, křemíková analoga sloučenin jako CO_2 , CaCO_3 , R_2CO aj. mají zcela odlišnou strukturu a vlastnosti
- ❖ Na rozdíl od uhlíku je však křemík schopen vytvářet π_{pd} interakce (má neobsazené d -orbitaly) a ve sloučeninách vykazovat odlišné vlastnosti.
- ❖ Křemíkem počínaje vytvářejí prvky nejčastěji hybridizaci sp^3 a sp^3d^2
- ❖ V oxidačním stupni II, kdy se u těžších homologů (Sn, Pb) projevuje vliv inertního elektronového páru s^2 , se objevuje tzv. neekvivalentní hybridizace sp^2 , (s^2 elektronový pár je nevazebný a p -orbitaly jsou vazebné). Důsledkem je lomená molekula, např. SnCl_2 (g), kde vazebný úhel Cl—Sn—Cl není 120° , ale podstatně nižší (zde konkrétně 95°)

Uhlík

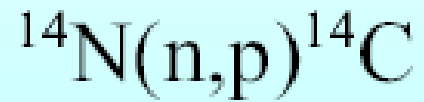
**Zastoupení
uhlíku v přírodě**

98.89 % ^{12}C

1.11 % ^{13}C

radioaktivní ^{14}C

^{14}C (β -zářič s poločasem rozpadu 5730 let) vzniká ve vyšších vrstvách atmosféry a jeho obsah v přírodě je přibližně konstantní



Účastní se koloběhu uhlíku a slouží k archeologickému datování (radiokarbonová metoda)

Datování - radiokarbonová metoda

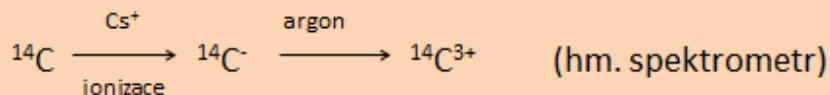
- poměr radioaktivního uhlíku se udržuje po dobu života organismu (koloběh uhlíku v přírodě)
- v případě, že organismus odumře, řetězec koloběhu se přeruší a radioaktivní uhlík pouze vymírá - proměřením aktivity archeologického vzorku obsahujícího uhlík se dá stanovit s jistou přesností datum úmrtí organismu

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

- tato metoda umožňuje datovat vzorky až do 100 000 let (při tomto stáří obsahuje vzorek cca $3 \cdot 10^5$ atomů ^{14}C)

Starší vzorky mají nízkou aktivitu ^{14}C , která se nedá spolehlivě stanovit \Rightarrow

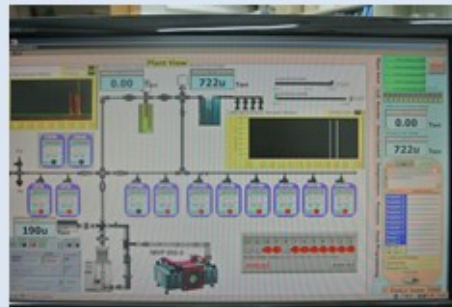
Urychlovačová hmotnostní spektrometrie



Lineární urychlovač spojený s detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie



Weizmannův institut, Rehovot, Izrael



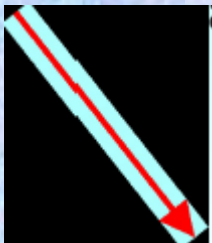
Výskyt uhlíku

Anorganické zdroje: diamant, grafit, fullereny, lonsdaleit, chaoit

vápenec CaCO_3
dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

magnezit MgCO_3
trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

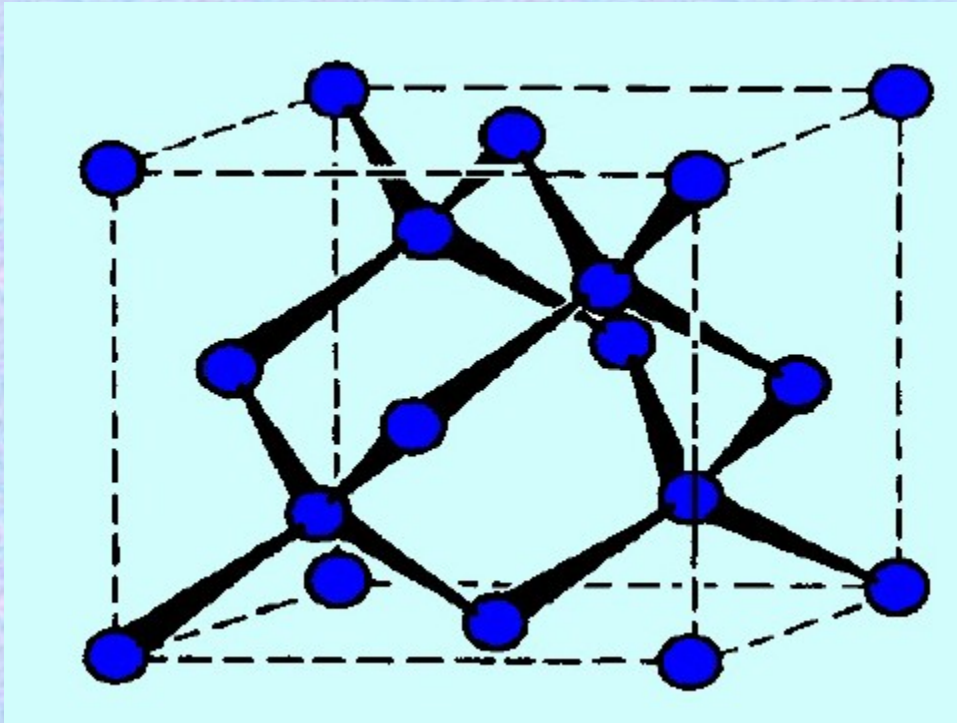
Organické zdroje: uhlí, ropa, asfalt, zemní plyn



dřevěné kostní retortové živočišné koks saze

Allotropické modifikace uhlíku - diamant

Kubická mřížka diamantu



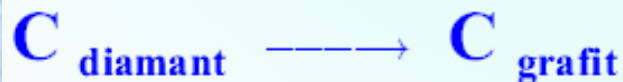
Uhlík je v hybridizaci sp^3 , uhlík se nachází ve středu tetraedru

C—C 154 pm

vazebné úhly jsou stejné, **109,5°**

- ⇒ neobyčejná tvrdost
- ⇒ vysoká teplota tání,
- ⇒ nízká chemická reaktivita
- ⇒ elektricky nevodivý
- ⇒ vodivý ale termicky
- ⇒ vysoká tepelná vodivost

Diamant je metastabilní modifikací uhlíku



$$\Delta H = - 2.9 \text{ kJ}$$

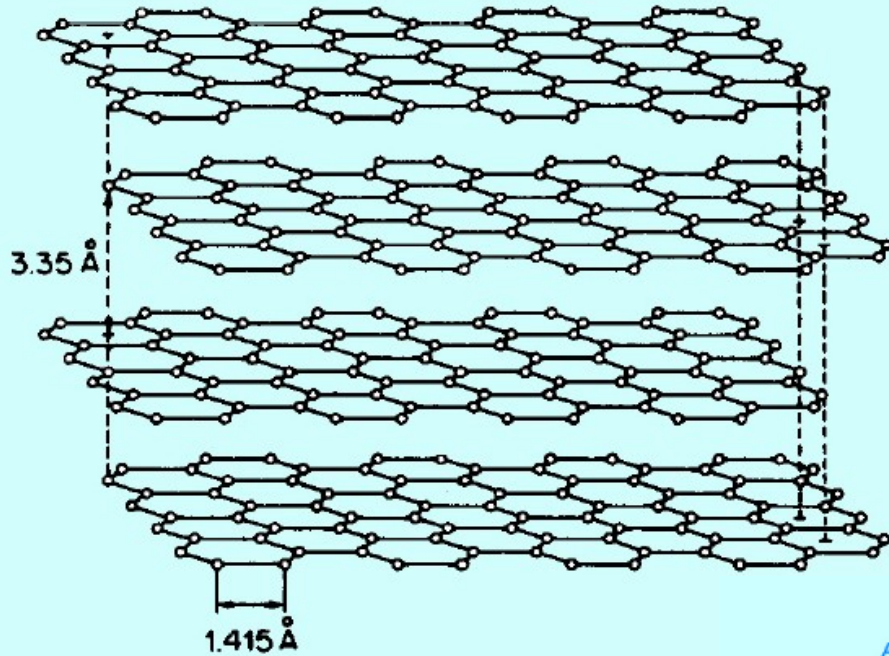
Přeměna na stabilní modifikaci tuhy probíhá pouhým zahřátím bez přístupu vzduchu na 1750 °C.

Allotropické modifikace uhlíku - diamant

Vlastnosti

- ❖ kubická krystalová soustava
- ❖ nacházené diamanty tvoří obvykle dobře vyvinuté osmistěny
- ❖ čisté diamanty slouží po vybroušení do **briliantového tvaru** pro svůj vysoký index lomu (2,42) a tvrdost jako drahokamy
- ❖ hmotnost diamantů je udávána v karátech (1 karát = 0,2 g)
- ❖ neprůhledné či černé diamanty (bort), eventuálně diamanty vyrobené uměle, se používají jako brusný materiál
- ❖ syntetické diamanty se vyrábějí z grafitu rozpuštěného v roztaveném kovu (nikl, kobalt) za vysokých teplot a tlaků (2000 - 3000 °C, 10 GPa)
- ❖ chemická reaktivita diamantů je nízká, shoří teprve zahřátím na 930 °C
- ❖ silnými oxidačními činidly (tavení s KNO_3 , konc. H_2SO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) je možno diamant zoxidovat na CO_2

Allotropické modifikace uhlíku - grafit

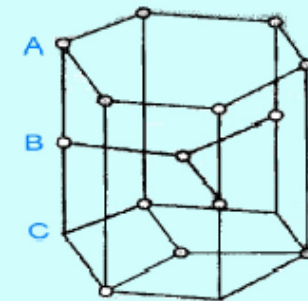
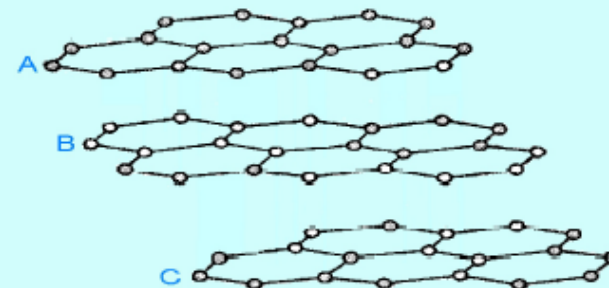
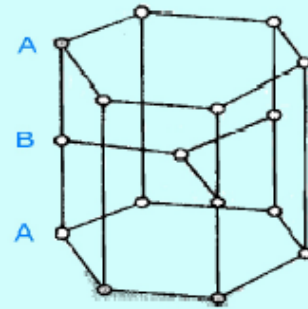
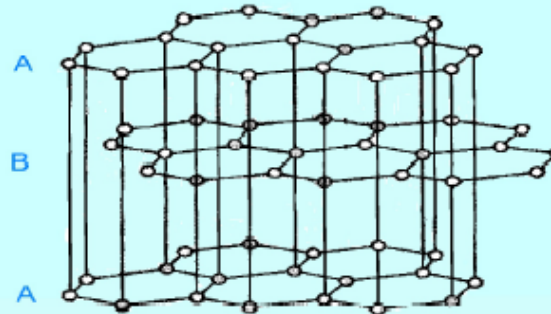


α - grafit

(vrstvy jsou otíratelné \Rightarrow slabé vazebné síly mezi vrstvami)

vzdálenost mezi vrstvami 335 pm
vzdálenost stejných vrstev 669 pm

B
A
B
A



α

β

Vzdálenost stejných vrstev

1006 pm

α - a β - grafit

Allotropické modifikace uhlíku - grafit

- ❖ jsou atomy uspořádány šesterečně, mají tedy hybridizaci sp^2 s delokalizovanými π -vazbami
- ❖ tím si vysvětlujeme dobrou tepelnou a elektrickou vodivost tuhy
- ❖ vzdálenost uhlíkových atomů v rovině je 141,5 pm, což je vzdálenost kratší než odpovídá jednoduché vazbě C- C a odpovídá vazebnému řádu 1,33 (\Rightarrow delokalizace π - elektronové hustoty)
- ❖ **černý uhlík, lesklý uhlík, saze** aj. jsou mikrokrystalické formy grafitu

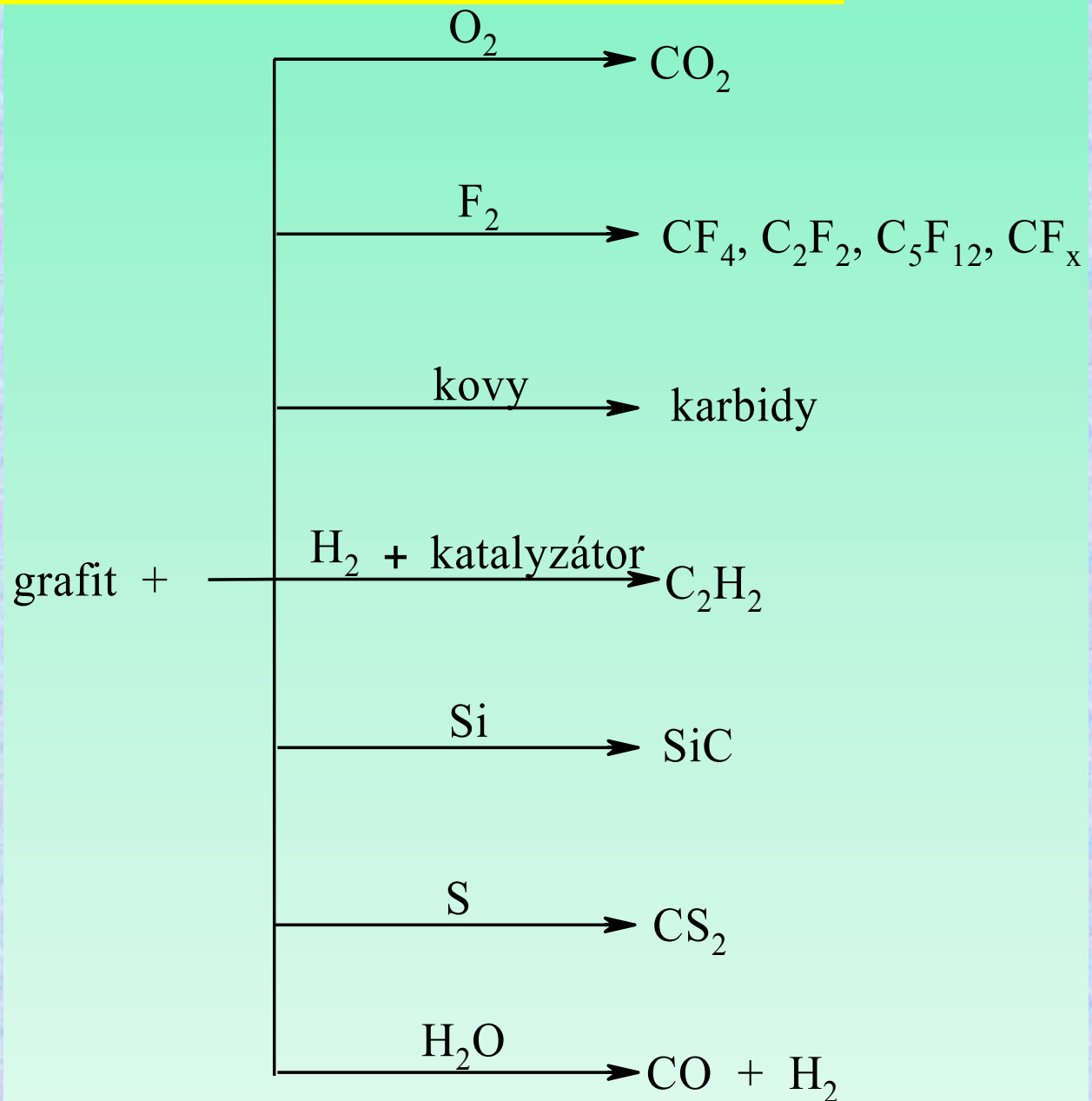


Allotropické modifikace uhlíku - grafit

Reakce grafitu

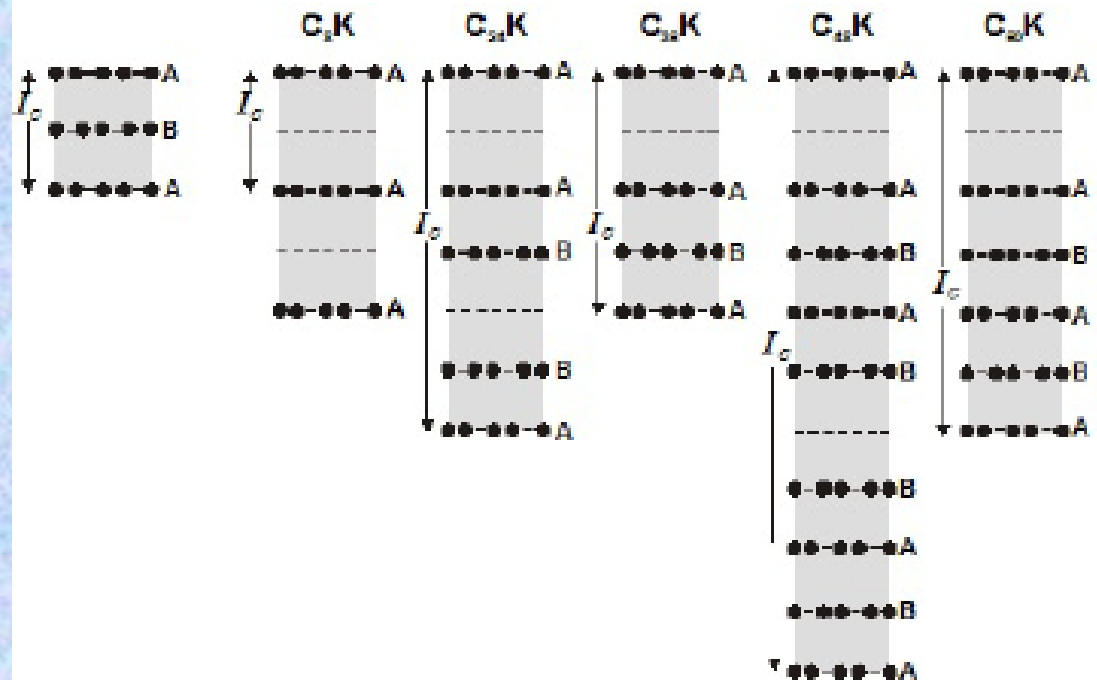
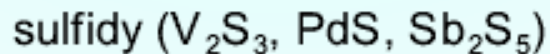
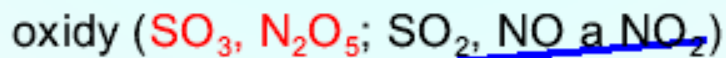
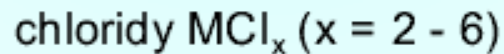
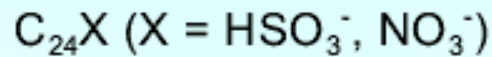
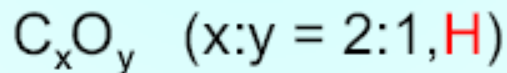
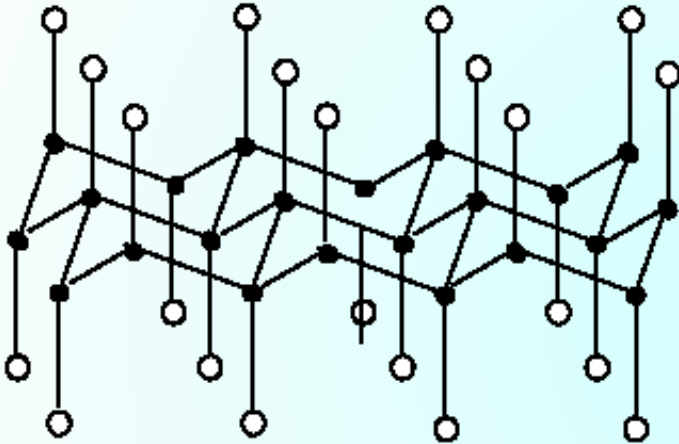
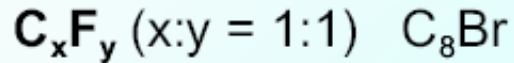
Chemicky je tuha mnohem reaktivnější než diamant.

Za zvýšené teploty reaguje s celou řadou látek



Allotropické modifikace uhlíku - grafit

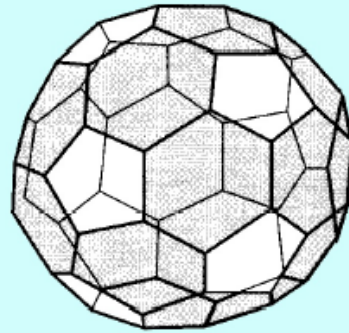
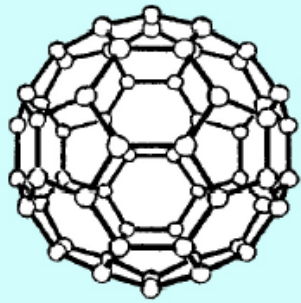
Interkalátové sloučeniny



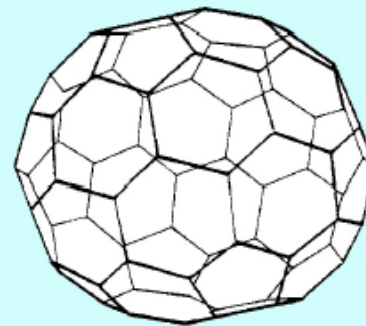
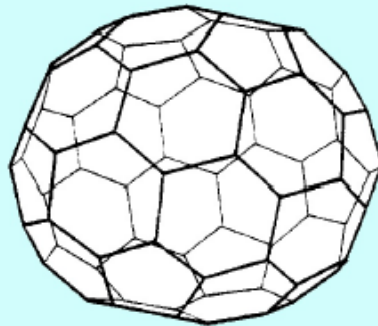
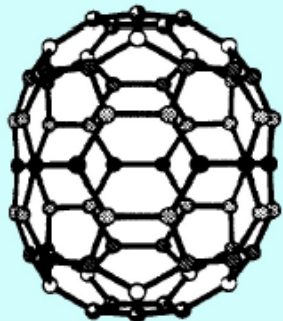
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

(známé od r. 1985)

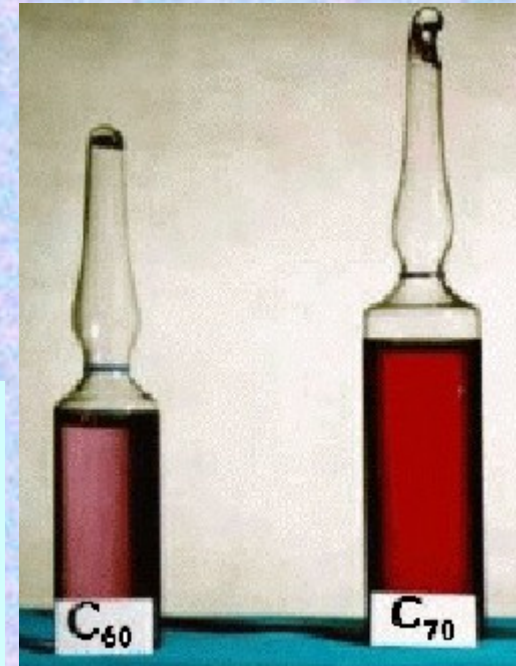
- ❖ struktura fullerenů připomíná tvarem kopací míč a je tvořena pěti a šestičlennými uhlíkatými cykly
- ❖ podle poměru těchto cyklů byly identifikovány klastry o složení C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{90} aj.



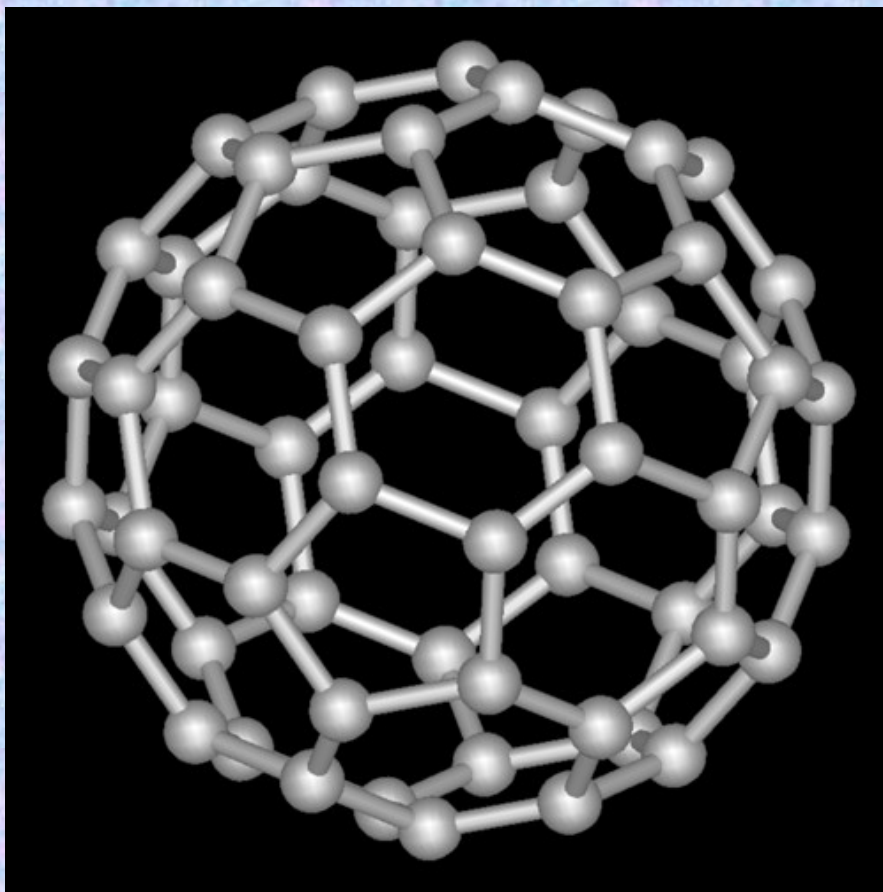
C_{60}



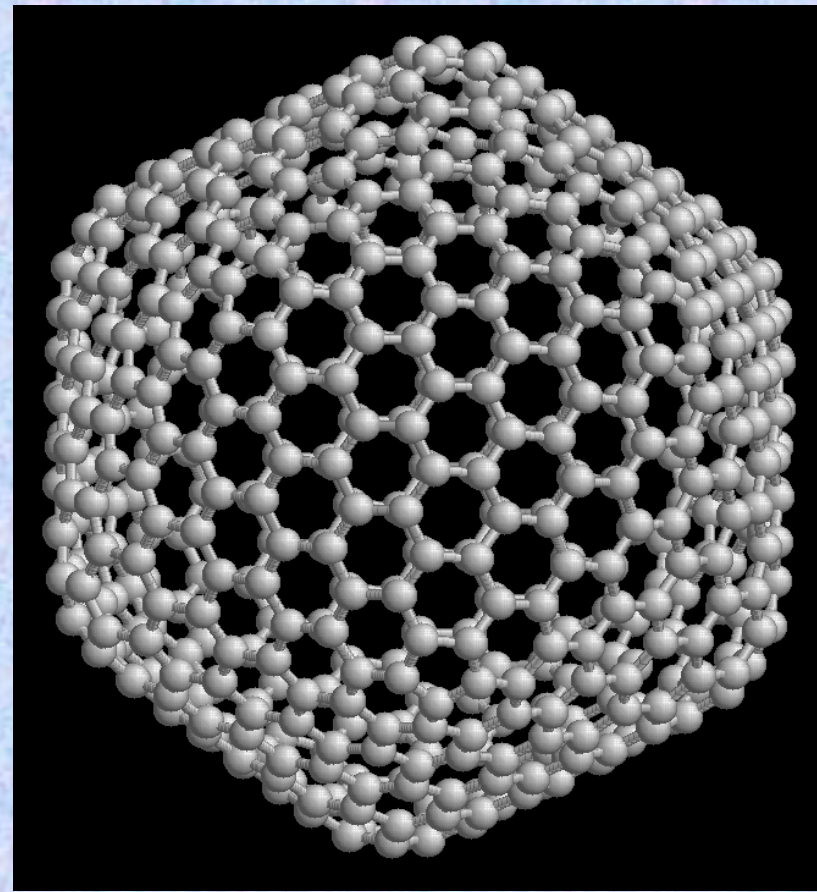
C_{70}



Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

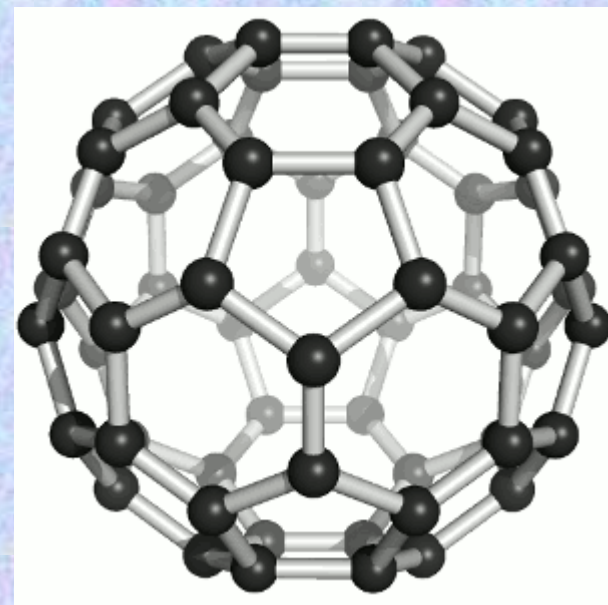
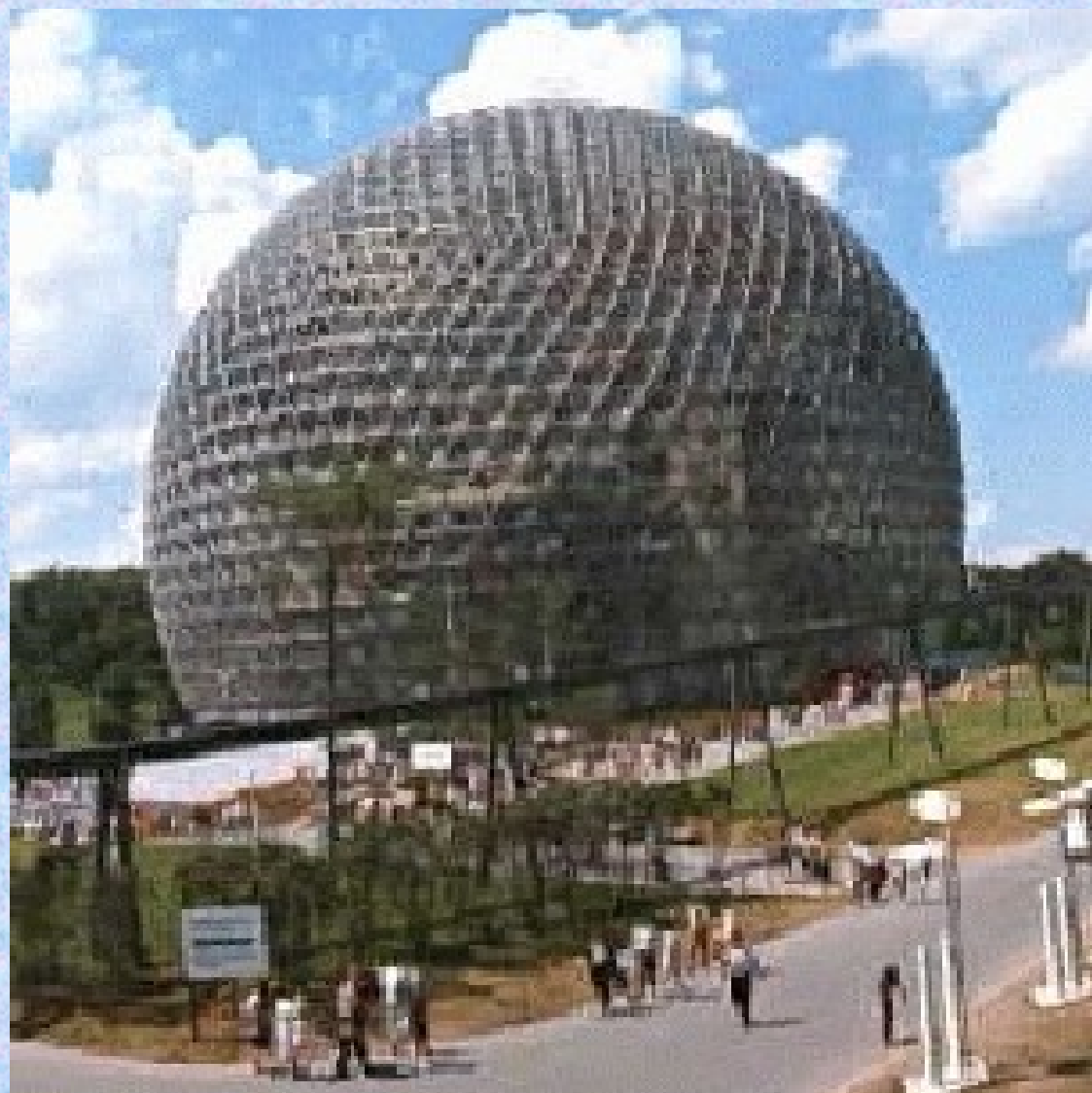


Buckminsterfullerene C₆₀



Fullerene C₅₄₀

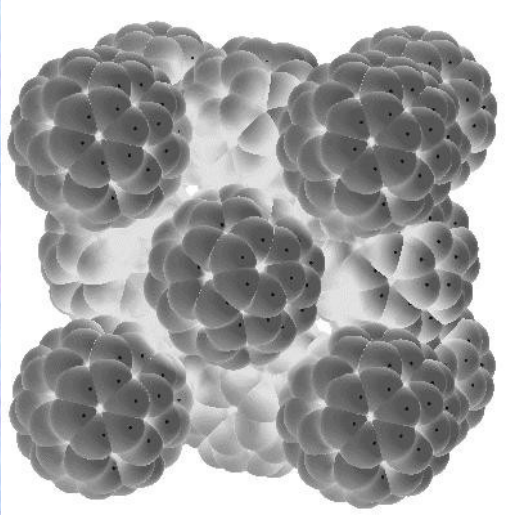
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny



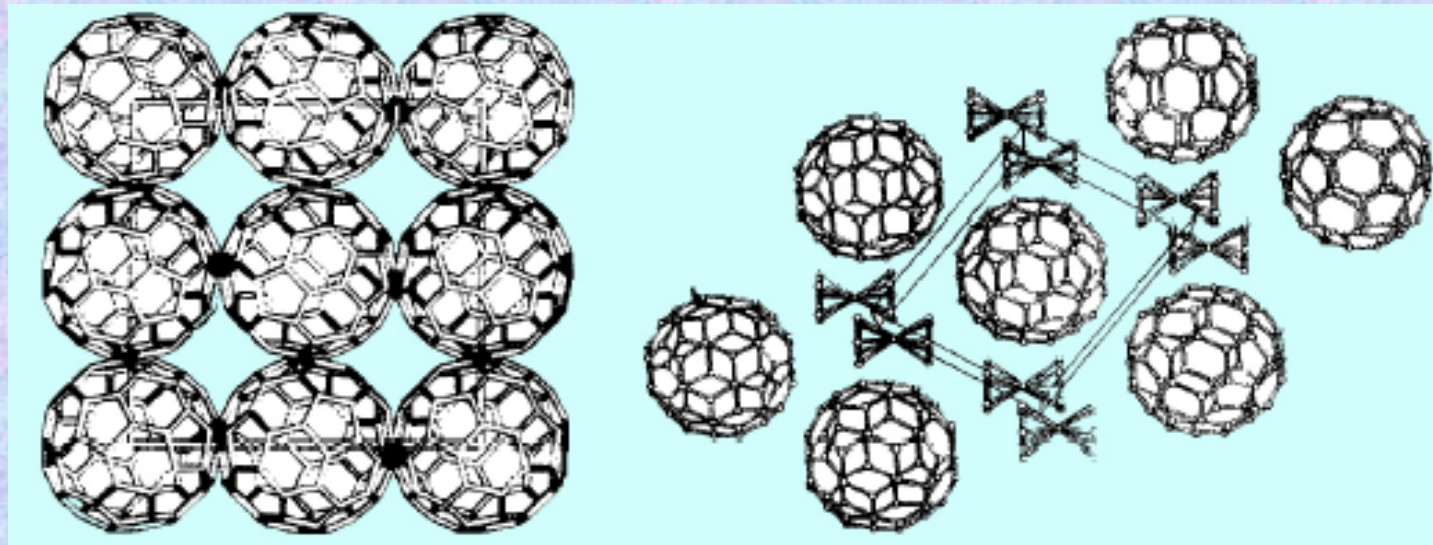
C_{60}

Architekt: J. Buckminster Fuller

Allotropické modifikace uhlíku – fullerit



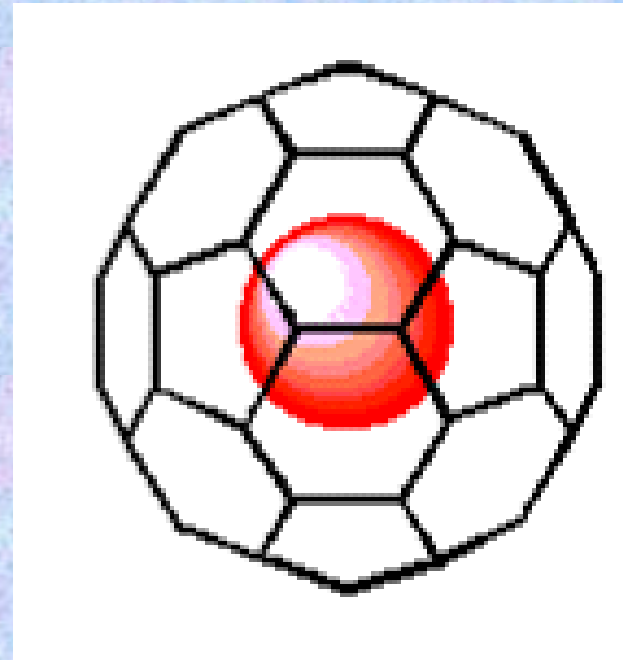
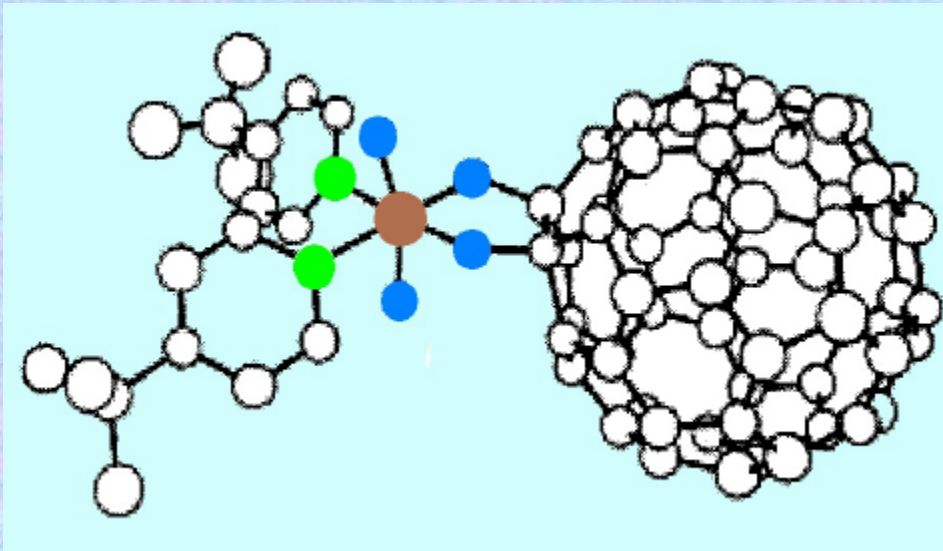
Fullerit - krystalová struktura tvořená fullereny C₆₀



Struktura C₆₀ a [C₆₀(ferrocen)₂]

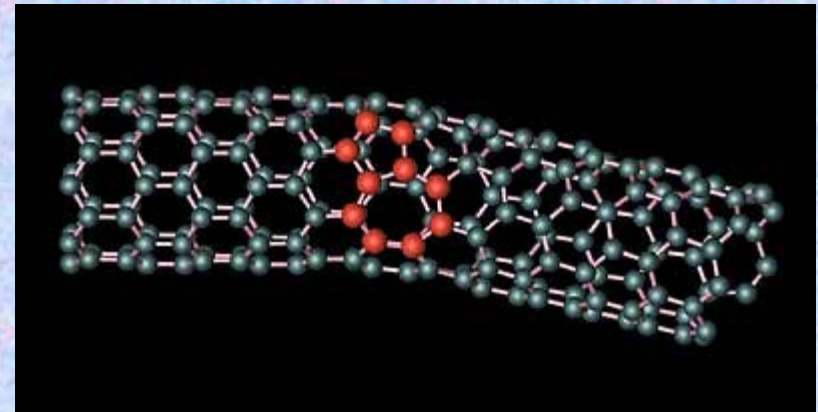
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

Sloučeniny fullerenů



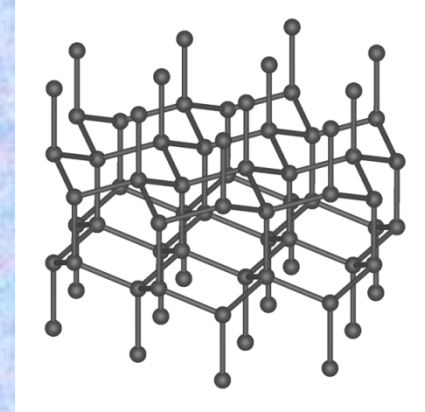
Struktura $C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2$

Je známa i řada klastrů s vysokým počtem uhlíkových atomů tvaru trubiček s pozoruhodnými fyzikálními vlastnostmi a perspektivou praktického využití.



Další méně obvyklé allotropické modifikace uhlíku

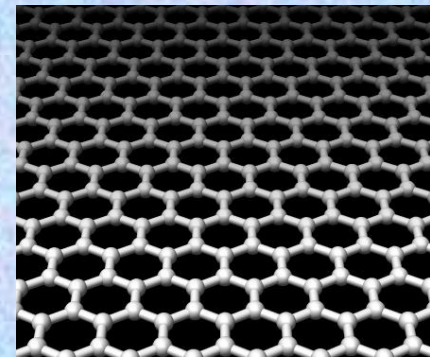
Lonsdaleit, též zvaný "šesterečný diamant"



Chaoit (1968), též zvaný "bílý uhlík"

Grafen je forma uhlíku, kterou tvoří jedna či několik málo vrstev rovinné sítě vzájemně propojených atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků (hybridizace sp^2).

- vynikající tepelná vodivost (přes $4000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- u izotopicky čištěného grafenu - mnohé elektronické a optické aplikace



Amorfní modifikace uhlíku

Sklovitý uhlík - (amorfní modifikace) se získává řízeným termickým rozkladem některých polymerů (polyakryláty) a má použití v elektrochemii.

Uhlí - (antracit, černé a hnědé uhlí, lignit) je znečištěná forma tuhy.

Aktivní uhlí - produkt vyráběný z uhlí, dřeva, kokosových ořechů. které má díky pórovité struktuře vysokou adsorpční schopnost

- kostní uhlí
- živočišné uhlí, aj.

Karbidy

Iontové karbidy (především acetylidy)



Intersticiální karbidy



$r > 130 \text{ pm}$

- ❖ K zaplňování kovové struktury uhlíkem může docházet postupně \Rightarrow proto mohou vznikat i látky nestechiometrického složení
- ❖ Obvykle si uchovávají elektrickou vodivost, velmi vzrůstá teplota tání, tvrdost a jiné fyzikální konstanty
- ❖ Jako příklad mohou sloužit „tvrdokovy“ TiC, ZrC, Mo₂C, WC (vyrábějí se především slinováním – **“slinuté karbidy”** – řezné nástroje

Karbidy

Přechodné karbidy



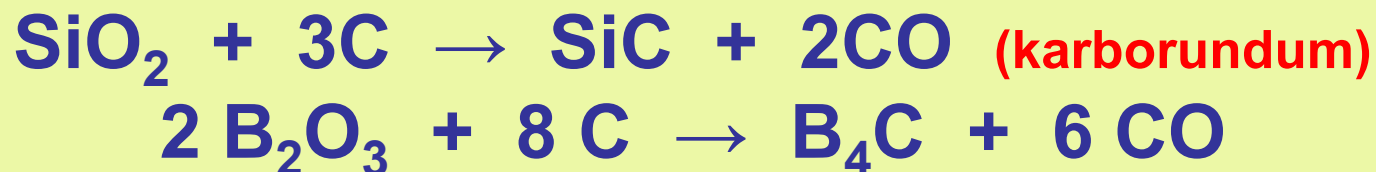
$$r < 130 \text{ pm}$$

tvorí přechod mezi skupinou intersticiálních a iontových karbidů

Kovalentní karbidy



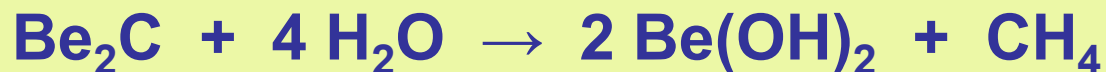
mř. tvrdé (struktura diamantu)
chemicky odolné, vysoké t.t.
brusný materiál



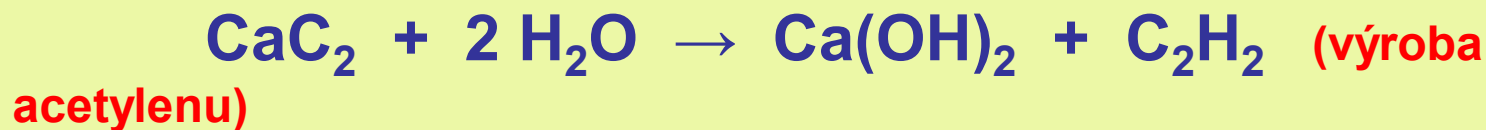
Karbidy

Rozdělení karbidů podle jejich reakce s vodou

a) **methanidy** Be_2C a Al_4C_3 uvolňují hydrolýzou methan



b) **acetylidy** uvolňující ethin (acetylen), např. CaC_2



c) Mg_2C_3 uvolňující hydrolýzou **allylen**



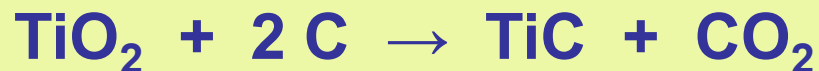
Karbidy

Metody přípravy karbidů

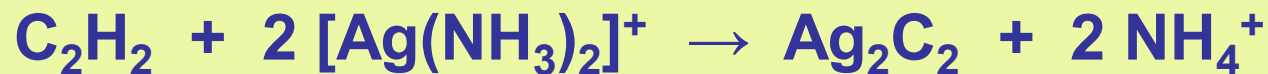
1) přímá syntéza z prvků za vysokých teplot:



2) reakce uhlíku s oxidem kovu za vysokých teplot:



3) reakce „kyselých“ uhlovodíků s kovy či jejich sloučeninami



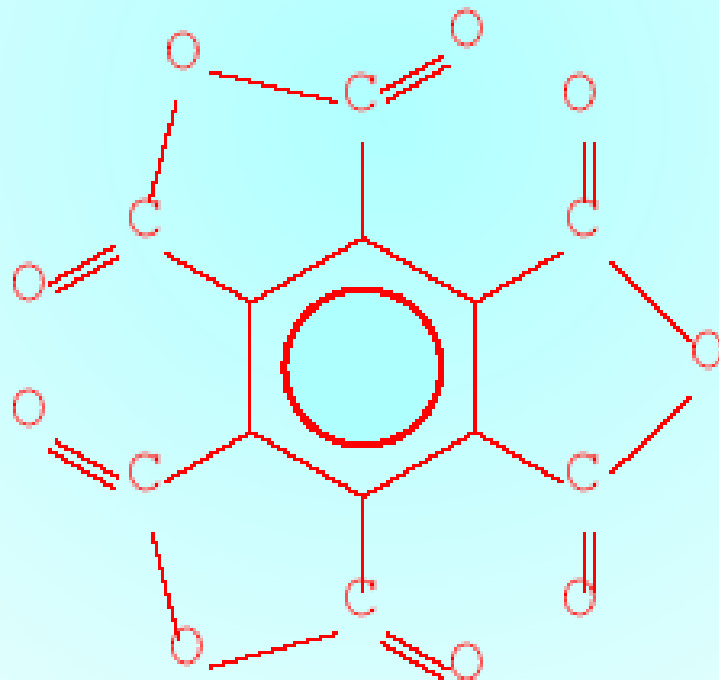
Suboxydy uhlíku

„Suboxydy“ C_3O_2 , C_5O_2 či $C_{12}O_9$ (nemají praktický význam)



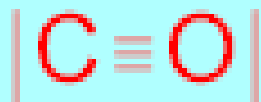
anhydrid kyseliny malonové

anhydrid kyseliny mellitové

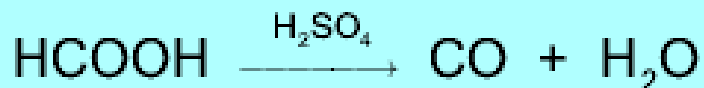


Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý CO



Příprava



Výroba



tyto děje jsou
základem výroby
generátorového a
vodního plynu

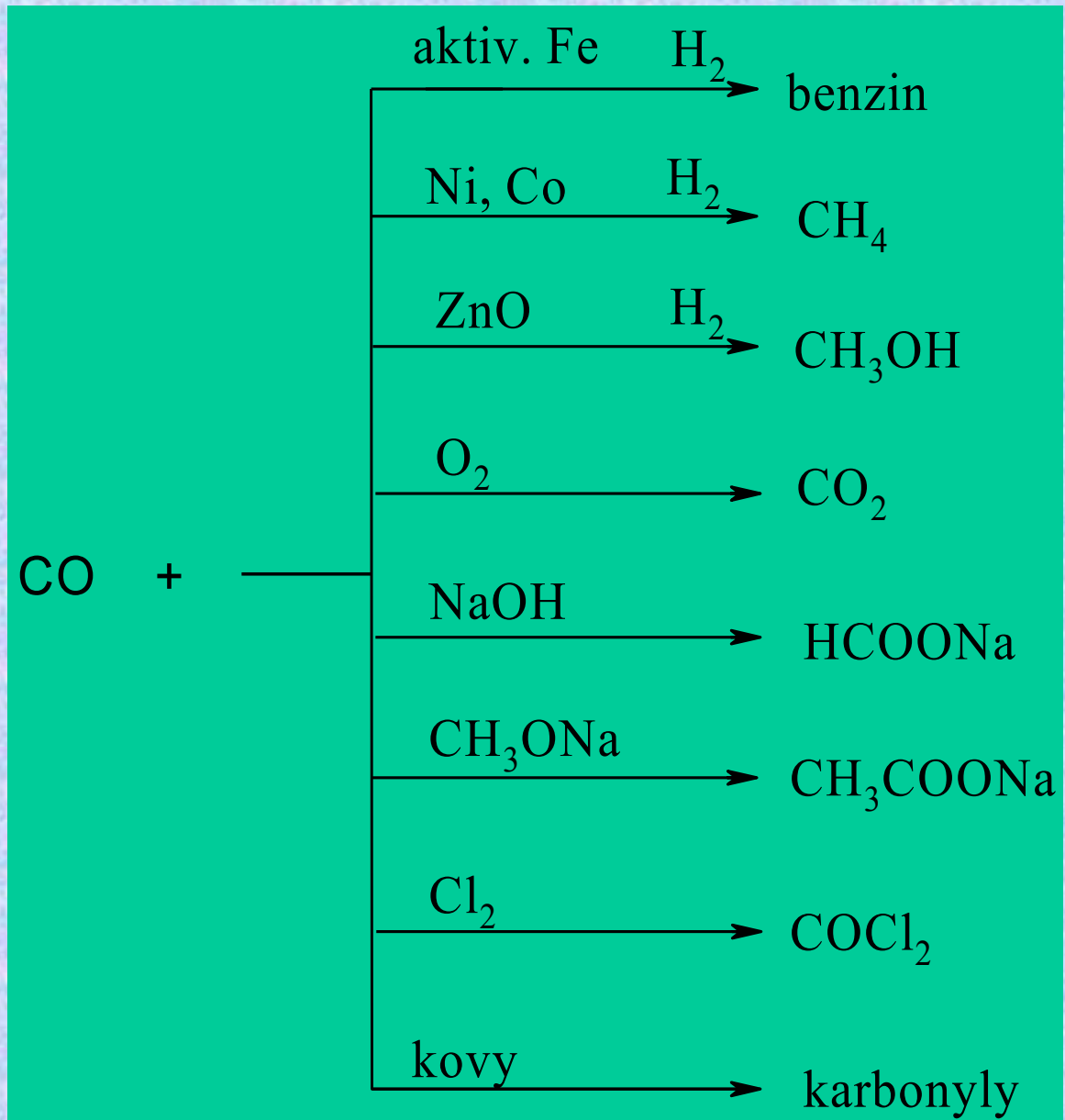
generátorový plyn - 25 % CO, 70 % N₂, 4 % CO₂



vodní plyn - 40% CO, 50 % H₂, 5 % CO₂, 5 % N₂

Oxid uhelnatý

Reakce oxidu uhelnatého



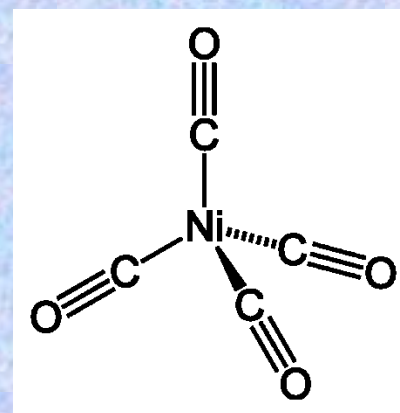
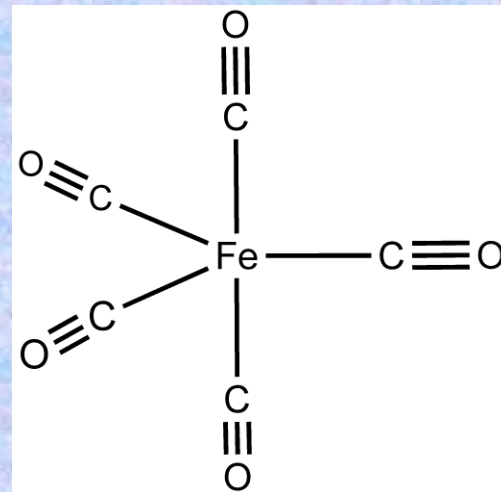
Karbonyly kovů

vznikají často přímou syntézou, např. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$

donorová σ -vazba je poměrně slabá

stabilitu těchto látek zvyšuje „zpětná donace“ d -elektronů kovu do protivazebných π^* orbitalů CO (ligand typu *donor σ - akceptor π*)

slabé σ -donorové vlastnosti se projevují i vůči některým slabým Lewisovým kyselinám



Pozn. CO je velmi jedovatý – tvoří s hemoglobinem komplex, který je stabilnější než komplex s kyslíkem

Oxid uhličitý

Oxid uhličitý CO_2



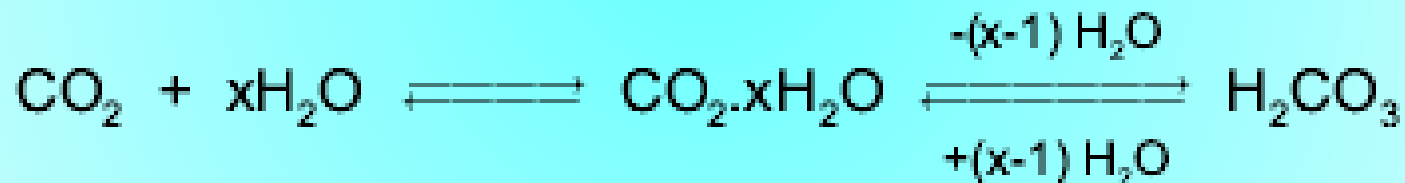
- ❖ snadno zkapalnitelný plyn nakyslého zápachu
- ❖ rozpustný ve vodě i méně polárních rozpouštědlech
- ❖ vzniká spalováním uhlíku či organických látek při dostatečném přístupu kyslíku
- ❖ laboratorně se získává rozkladem uhličitánů kyselinami



- ❖ vypuštěn z tlakové lahve \Rightarrow “suchý led”

Kyselina uhličitá, uhličitany

Oxid uhličitý je anhydridem nestálé **kyseliny uhličitě**



} hydrolyza

Kyseliny uhličitá je dvojsytná slabá kyselina, tvoří dvě řady solí:

- **hydrogenuhličitany**
- **uhličitany**

Kyselina uhličitá, uhličitany

Uhličitany (M^I , M^{II} , M^{III})

Příprava:



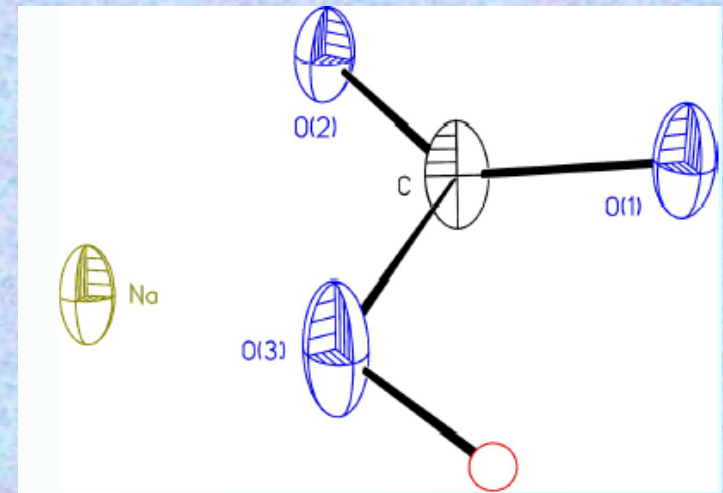
- ❖ **Rozpustné jsou pouze uhličitany alkalické a amonný (mimo lithného).**
- ❖ **Vodné roztoky alkalických uhličitanů reagují v důsledku hydrolyzy silně alkalicky.**
- ❖ **Termicky stálé jsou pouze uhličitany alkalické (mimo Li_2CO_3 a amonného, který se rozkládá odlišně).**
- ❖ **Ostatní uhličitany poskytují termickým rozkladem oxid kovu a CO_2**



Uhličitany

Triviální názvy některých uhličitánů

soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
kalcinovaná soda	Na_2CO_3
jedlá soda	NaHCO_3
potaš	K_2CO_3
amonium (“cukrářské droždí”)	NH_4HCO_3



struktura NaHCO_3

Uhličitany mají bohaté praktické využití při výrobě:

- skla (soda, potaš)
- mýdel (soda, potaš)
- ve stavebnictví (vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 aj.)

Sloučeniny uhlíku a síry

Sulfid karbonylu COS - bezbarvý zápachající plyn, vznikající reakcí CO s parami síry

Sirouhlík CS₂ ze považovat za thioderivát oxidu uhličitého

Výroba:



(vedení par síry přes rozžhavené uhlí)



(zemní plyn)

~ 600 °C

katalýza Al₂O₃ či gel. SiO₂

Vlastnosti: výborné rozpouštědlo – rozpouští např. bílý fosfor, vysoce hořlavý (t.v. 46 °C)

Reakce sirouhlíku:



reakce s vodní parou

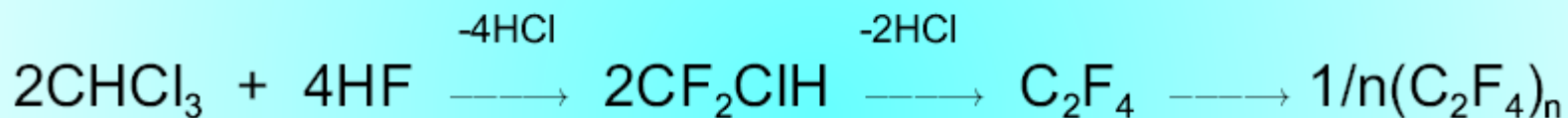
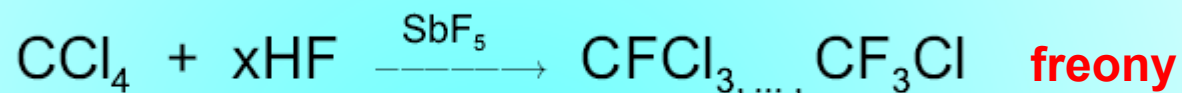
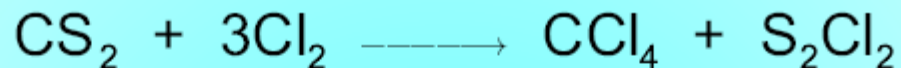


výroba tetrachlormethanu (a dichlodisulfanu)



výroba thiouhličitanů

Halogenidy uhlíku



teflon

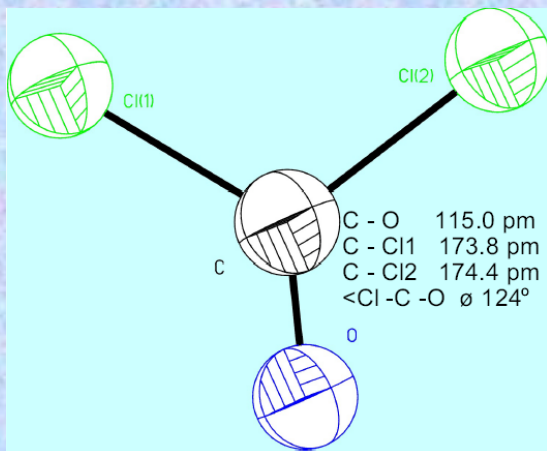
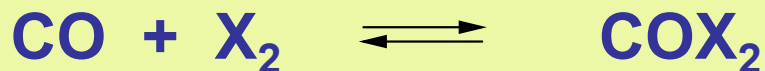
Freony se používaly jako chladicí medium do chladniček a mrazniček.

Výrazně poškozují ozónovou vrstvu, a proto je jejich používání zakázáno.

Deriváty kyseliny uhličité

Halogenidy karbonylu COX_2 (X = F, Cl, Br)

Příprava:



dichlorid karbonylu COCl_2
(**fosgen**)

Fosgen je velmi jedovatý plyn dusivého zápachu
velmi reaktivní
používaný v organické syntéze



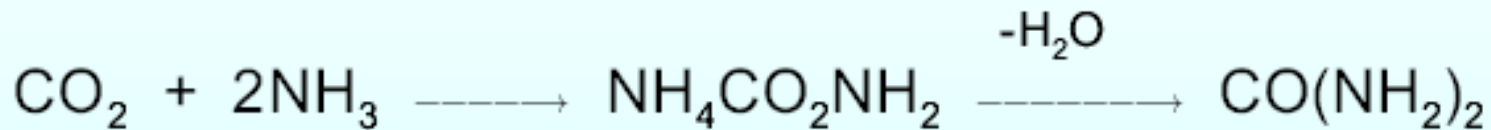
kde Y = OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 .

Pozn.: existuje i dichlorid thiokarbonylu (thiofosgen)

Deriváty kyseliny uhličité

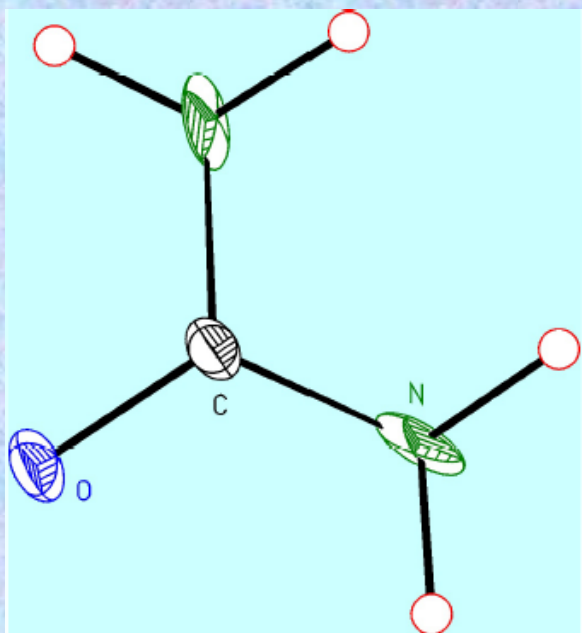
Diamid karbonylu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (močovina)

Výroba:



karbamidan
amonný

močovina



Hnojivo, krmivo, výroba aminoplastů
(močovino-formaldehydové pryskyřice)

Estery amidouhličité kyseliny $(\text{RO})\text{CO}(\text{NR}_2)$ (karbamáty)
vysoce účinné pesticidy

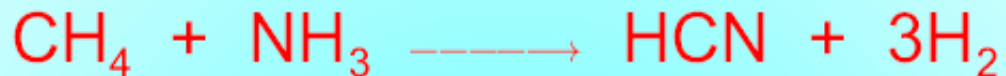
CN sloučeniny

Kyanovodík HCN

Příprava:



Výroba:



- ❖ kyanovodík je prudce jedovatý, snadno zkapalnitelný plyn (t. v. 25,6 °C)
- ❖ v kapalném HCN dochází k asociaci tvorbou vodíkových můstků.
- ❖ přítomnost silně polární trojné vazby $\text{-C}\equiv\text{N}$ způsobuje disociaci $\text{H-C}\equiv\text{N}$ ve vodném roztoku.
- ❖ HCN je velmi slabou kyselinou ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$)

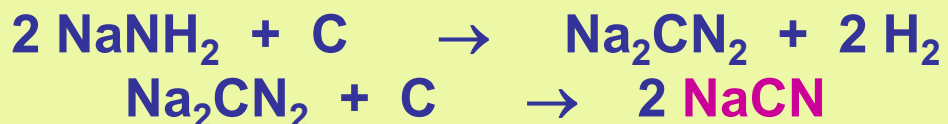
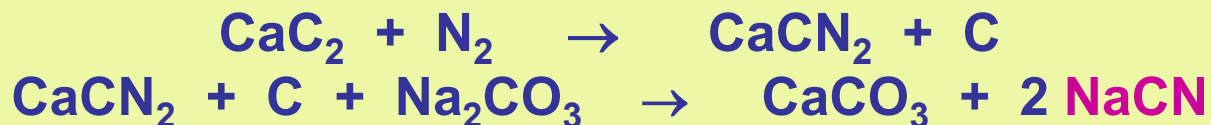
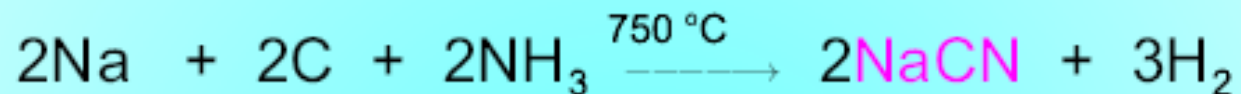
Použití:

60 % vyrobeného HCN se spotřebuje na výrobu **acetonitrilu, akrylonitrilu a methylnmethakrylátu.**

Kyanidy

CN sloučeniny

Výroba:



Vlastnosti:

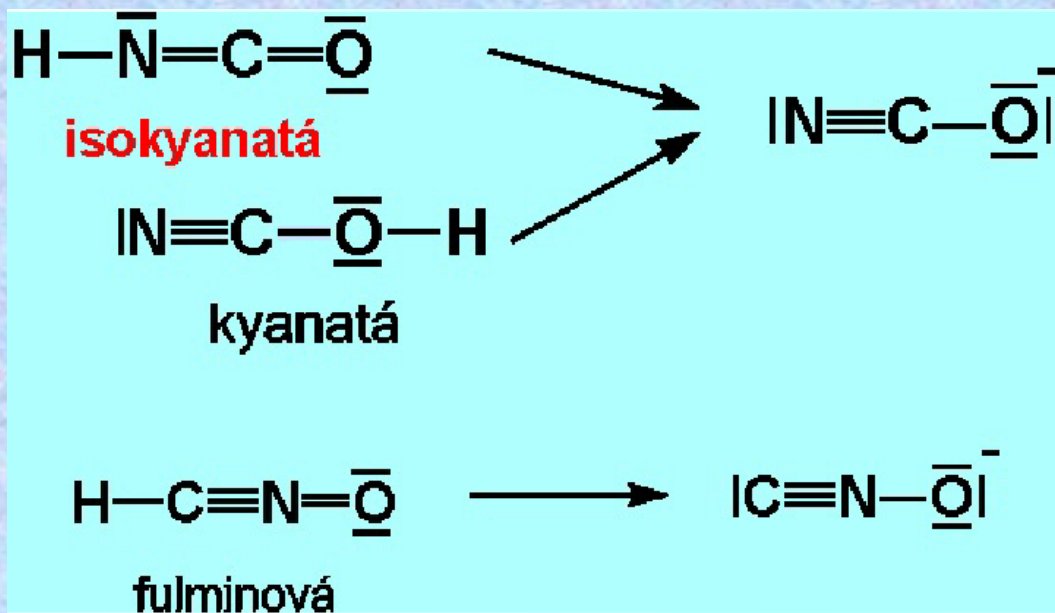
- ❖ kyanidový anion je izostrukturální a izoelektronový s molekulou CO
- ❖ je výborným ligandem
- ❖ vodné roztoky alkalických kyanidů reagují v důsledku hydrolyzy silně zásaditě
- ❖ kyanidy jsou jedovaté
- ❖ kyanidy těžkých kovů jsou explozivní

Loužení zlata z rud – kyanidový způsob:



CN sloučeniny

Kyselina kyanatá a její izomery



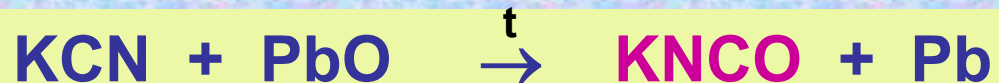
izomery jsou rozlišitelné u esterů

Vzniká odštěpením amoniaku z močoviny



CN sloučeniny

Kyanatany se snadno připravují oxidací kyanidů :



Thiokyanatany (rhodanidy) jsou soli kyseliny thiokyanaté H-N=C=S .

Připravují se oxidací kyanidů sírou



Ion SCN^- je častým ligandem v komplexech, může vytvářet σ -vazbu elektronovým párem dusíku nebo síry, vytváří i můstky.

Od krvavě červených komplexů s Fe^{3+} dostaly rhodanidy jméno.

Kyselina thiokyanatá H-N=C=S je silnou kyselinou.