

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 (bud' vzájemně C=C, C \equiv C nebo C=O, C=N, C \equiv N) – hybridizace sp , sp^2 , sp^3
- ❖ Křemík, germanium, cín a olovo tento typ vazeb nevytváří, křemíková analoga sloučenin jako CO₂, CaCO₃, R₂CO 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. SnCl₂ (g), kde vazebný úhel Cl—Sn—Cl není 120°, ale podstatně nižší (zde konkrétně 95°)

Uhlík

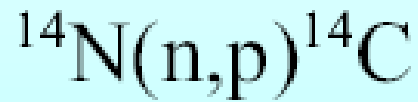
**Zastoupení
uhlíku v přírodě**

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

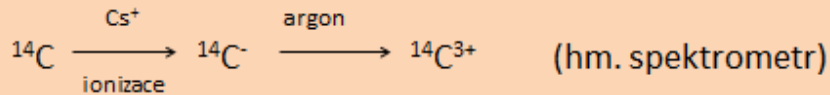
- poměr radioaktivního uhlíku se udržuje po dobu života organismu (koloběh uhlíku v přírodě)
- v případě, že organismus odumře, řetězec koloběhu se přeruší a radioaktivní uhlík pouze vymírá - proměřením aktivity archeologického vzorku obsahujícího uhlík se dá stanovit s jistou přesností datum úmrtí organismu

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

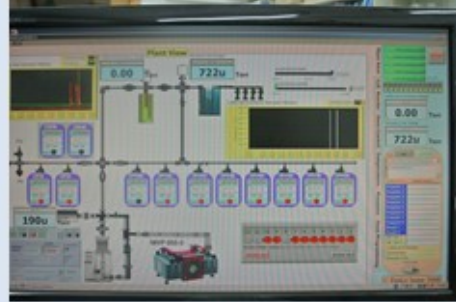
- tato metoda umožňuje datovat vzorky až do 100 000 let (při tomto stáří obsahuje vzorek cca $3 \cdot 10^5$ atomů ^{14}C)

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

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie



Weizmannův institut, Rehovot, Izrael



Lineární urychlovač spojený s detekcí pomocí hmotnostní spektrometrie



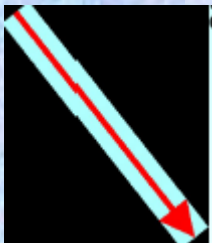
Výskyt uhlíku

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

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

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

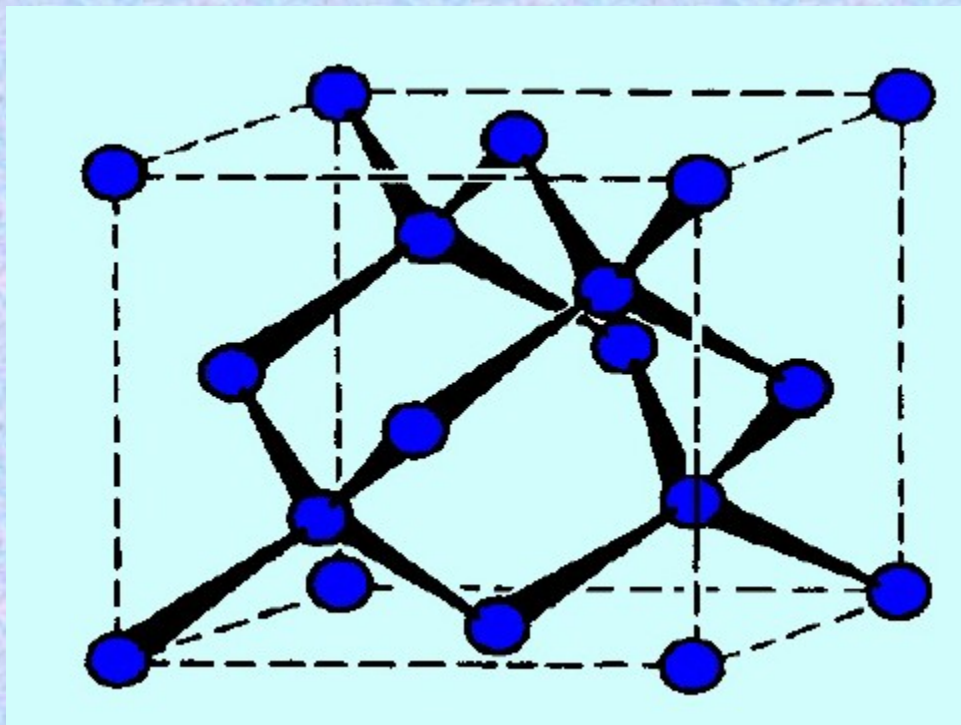
Organické zdroje: uhlí, ropa, asfalt, zemní plyn



dřevěné kostní retortové živočišné koks saze

Allotropické modifikace uhlíku - diamant

Kubická mřížka diamantu



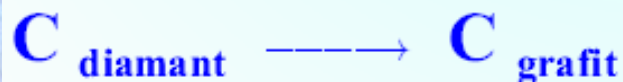
Uhlík je v hybridizaci sp^3 , uhlík se nachází ve středu tetraedru

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



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

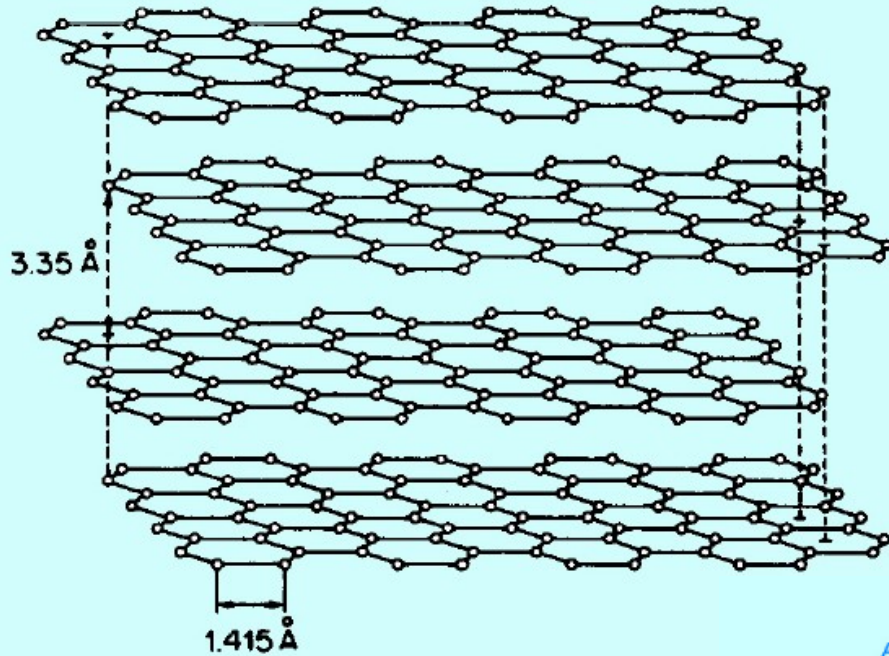
Přeměna na stabilní modifikaci tuhy probíhá pouhým zahřátím bez přístupu vzduchu na 1750 °C.

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

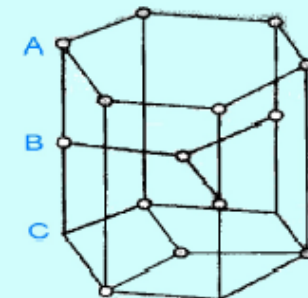
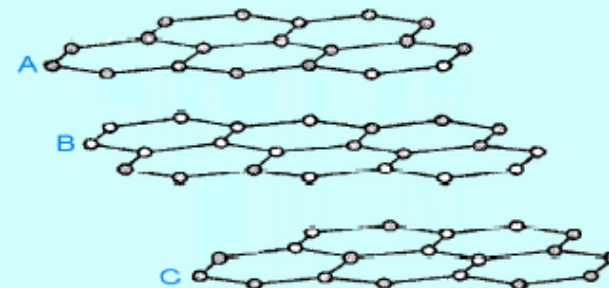
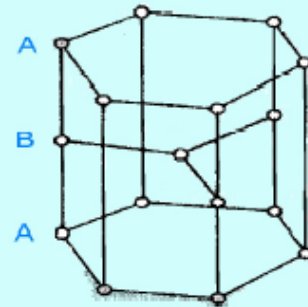
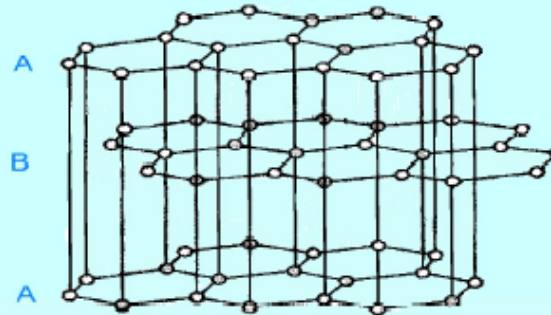


α - grafit

(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

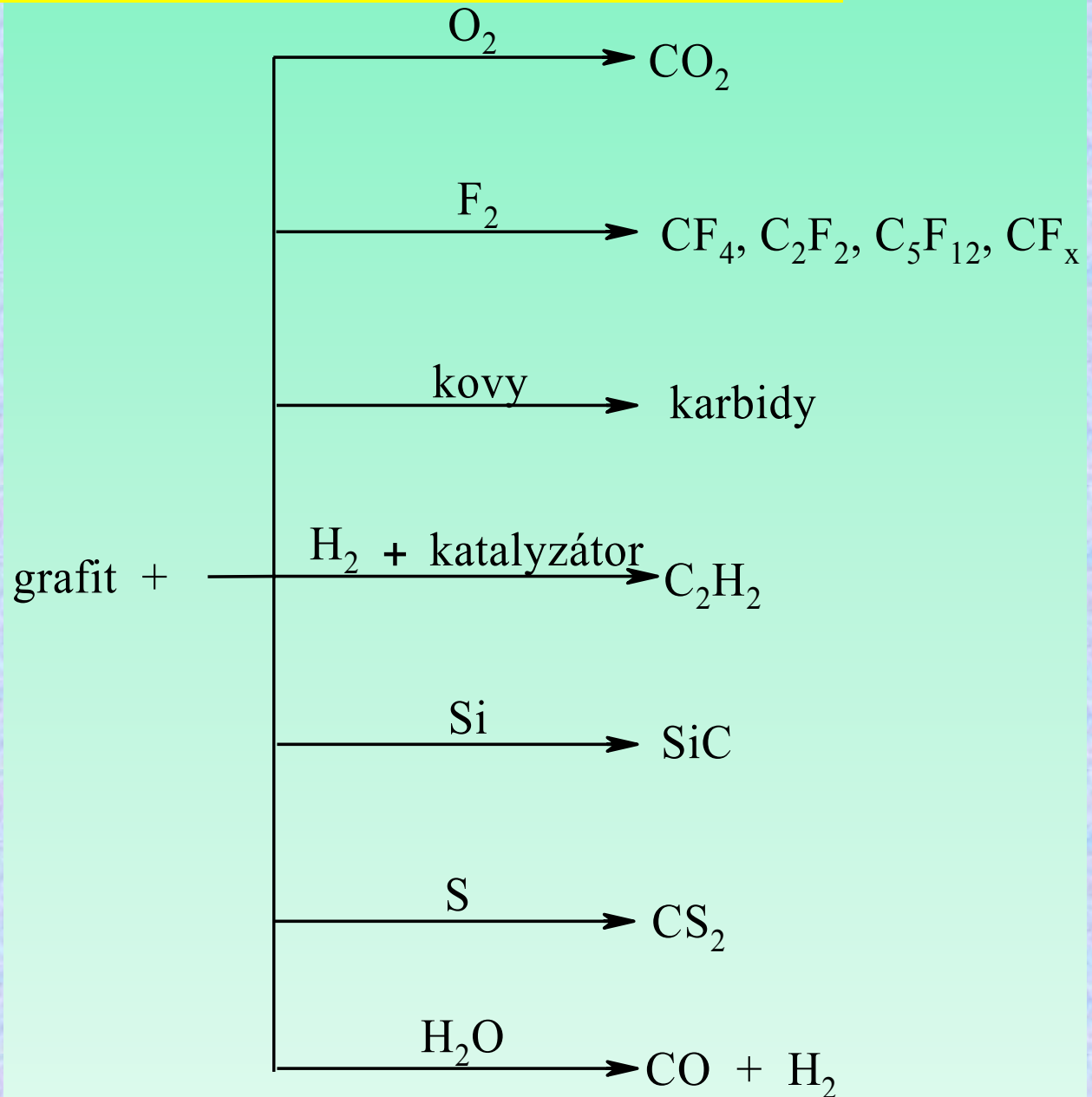


Allotropické modifikace uhlíku - grafit

Reakce grafitu

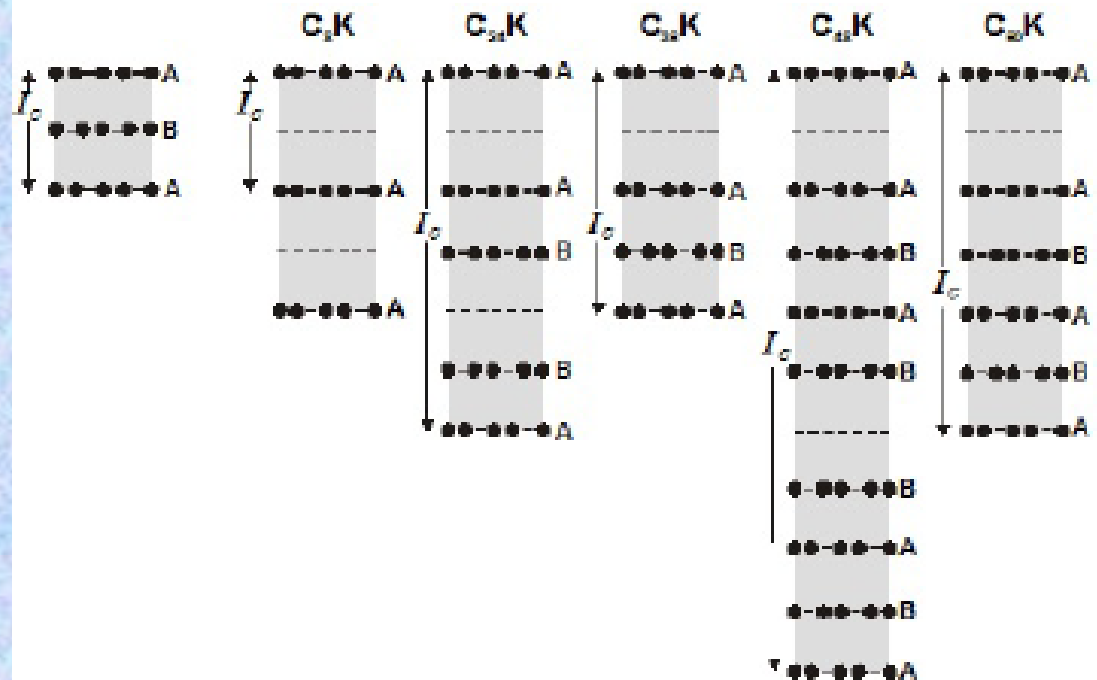
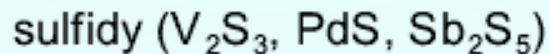
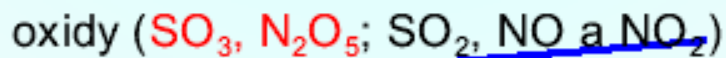
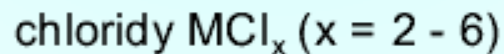
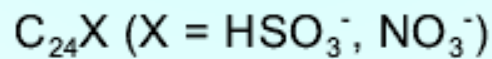
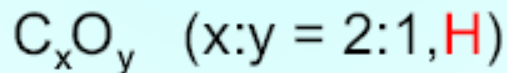
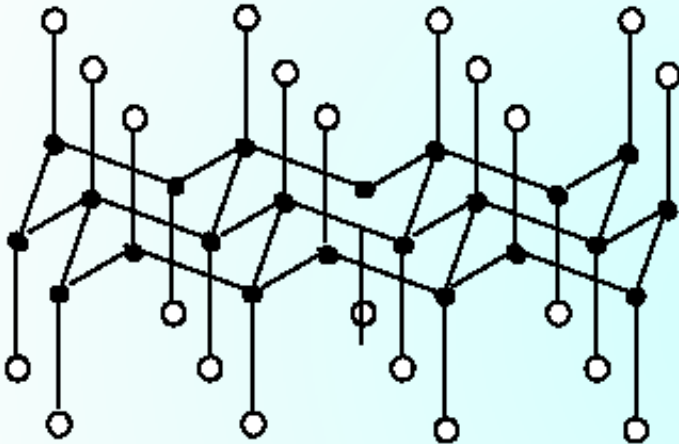
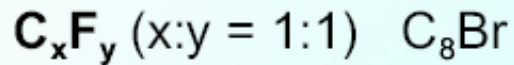
Chemicky je tuha mnohem reaktivnější než diamant.

Za zvýšené teploty reaguje s celou řadou látek



Allotropické modifikace uhlíku - grafit

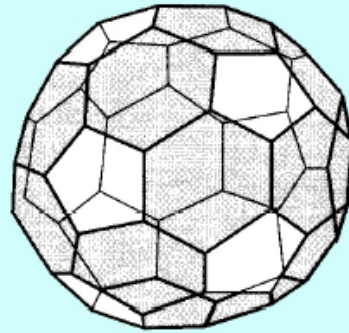
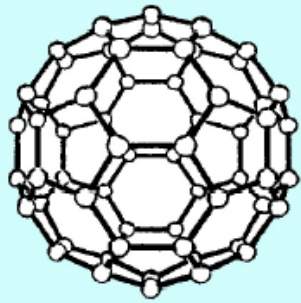
Interkalátové sloučeniny



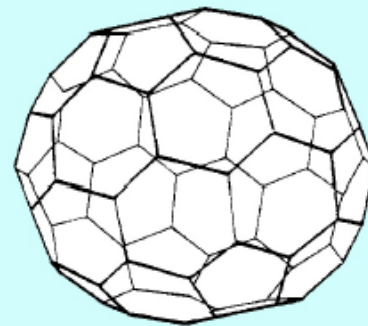
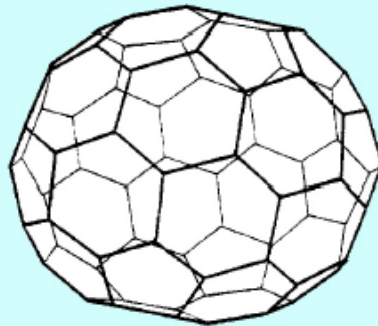
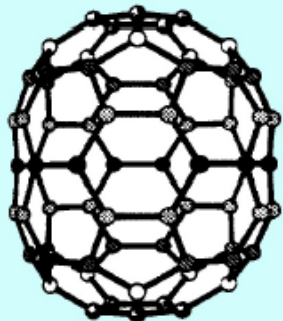
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

(známé od r. 1985)

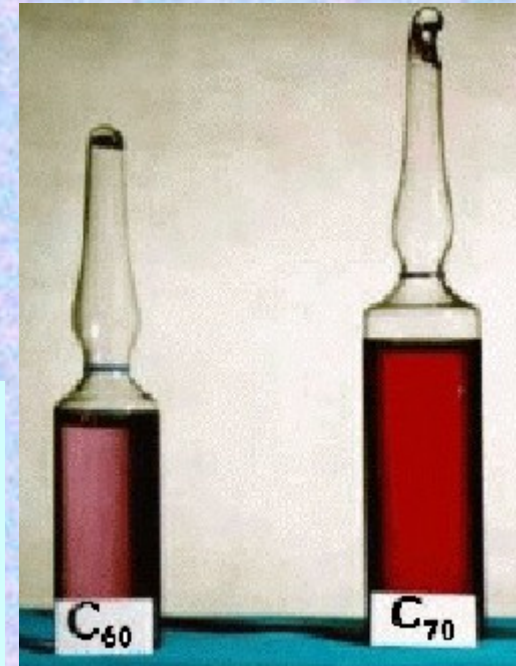
- ❖ struktura fullerenů připomíná tvarem kopací míč a je tvořena pěti a šestičetnými uhlíkatými cykly
- ❖ podle poměru těchto cyklů byly identifikovány klastry o složení C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{90} aj.



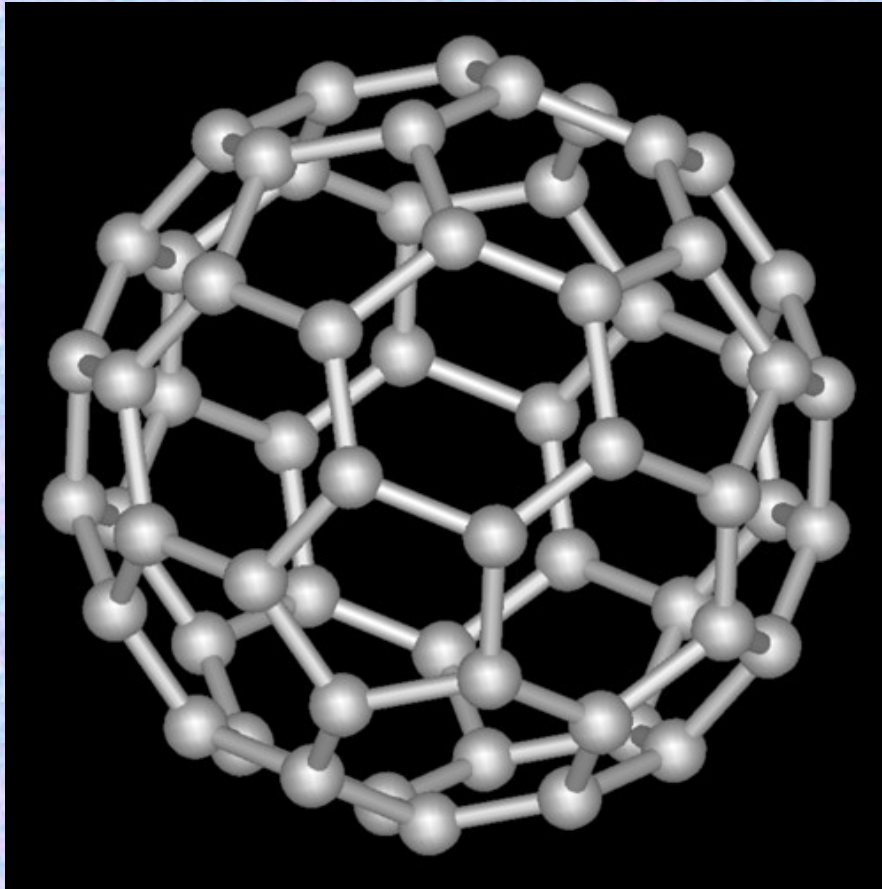
C_{60}



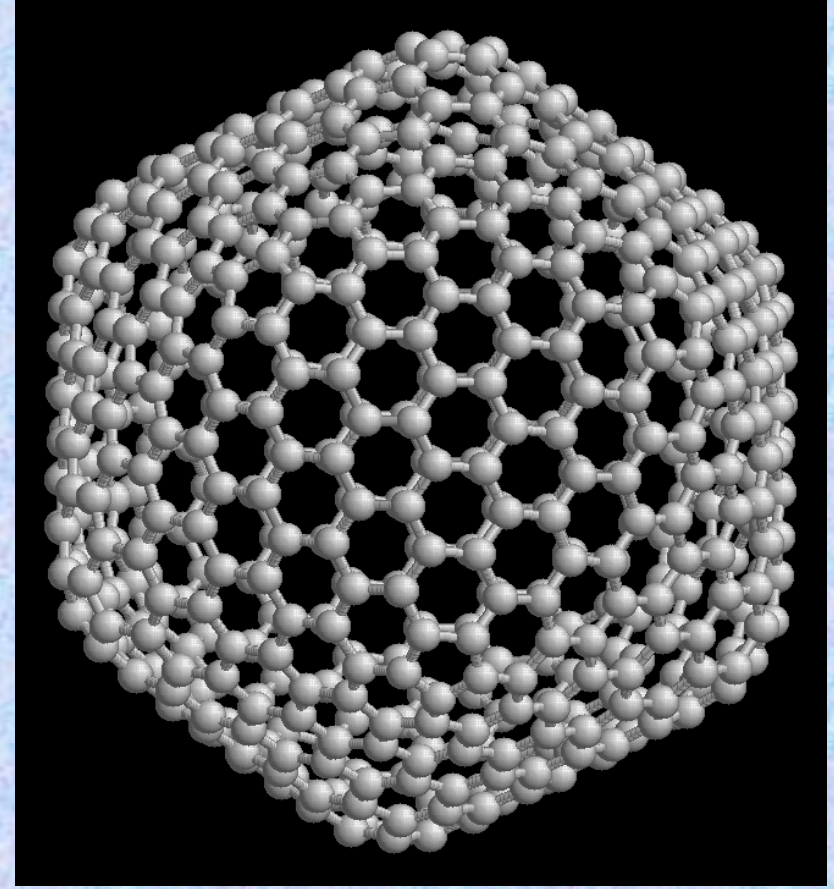
C_{70}



Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

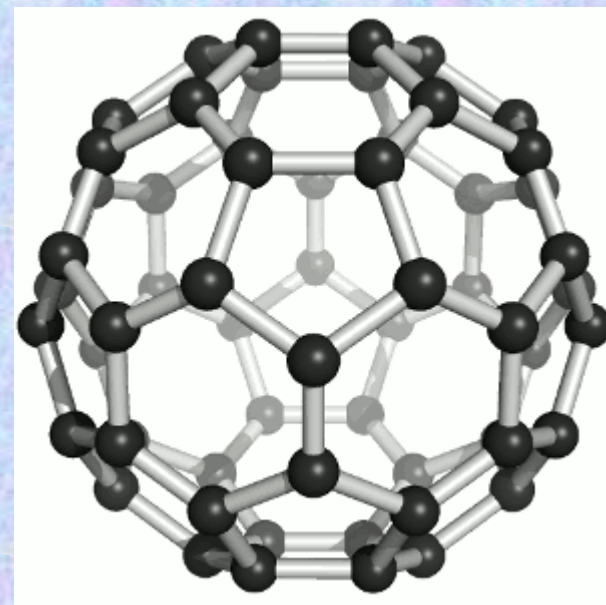
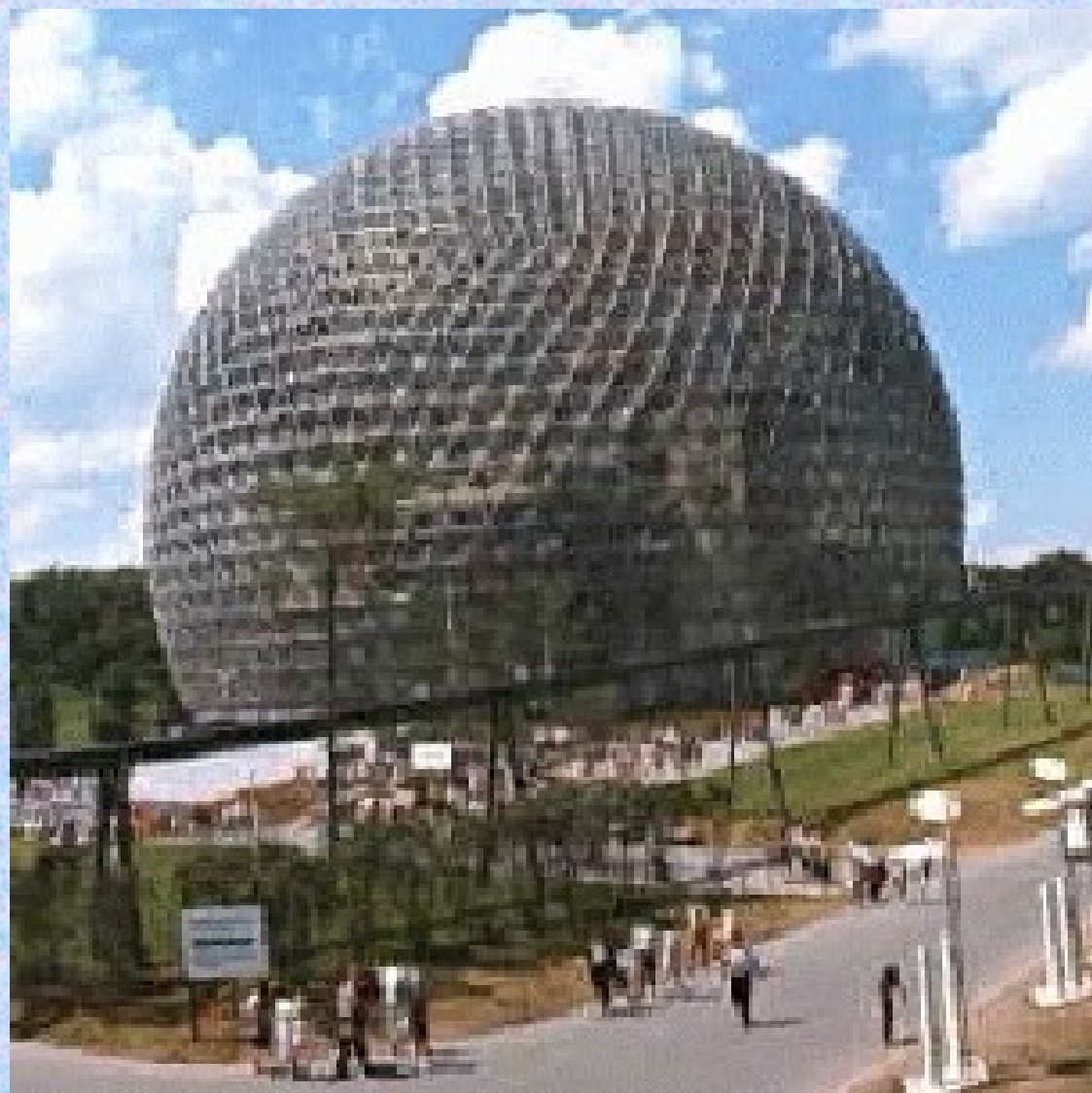


Buckminsterfullerene C₆₀



Fullerene C₅₄₀

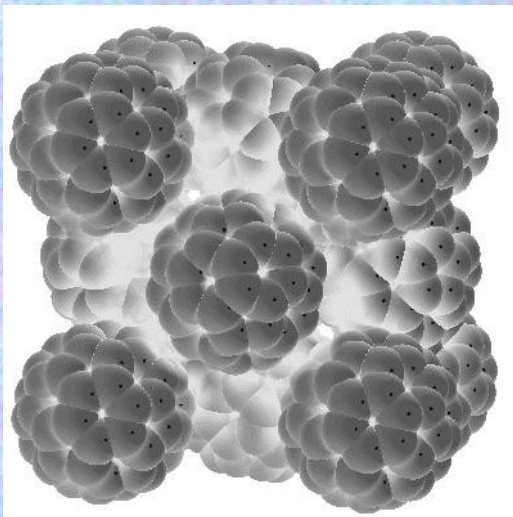
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny



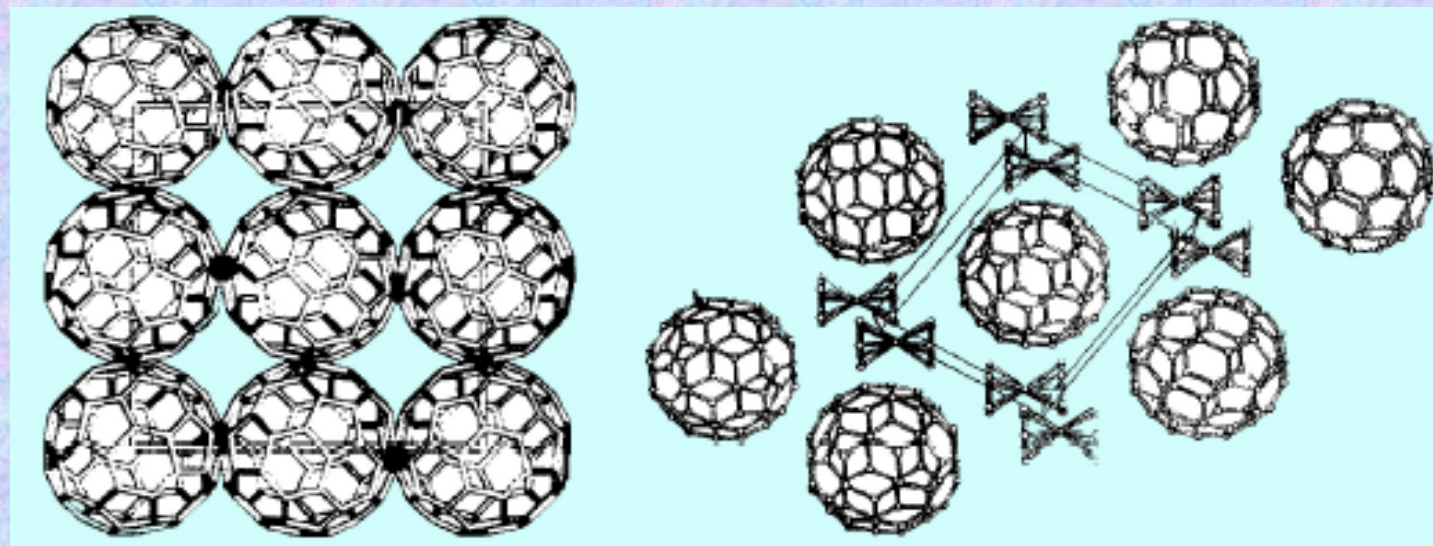
C_{60}

Architekt: J. Buckminster Fuller

Allotropické modifikace uhlíku – fullerit



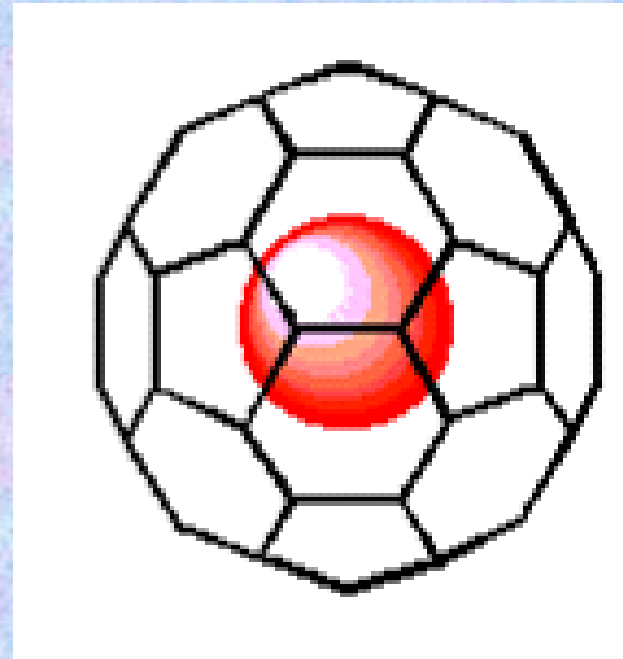
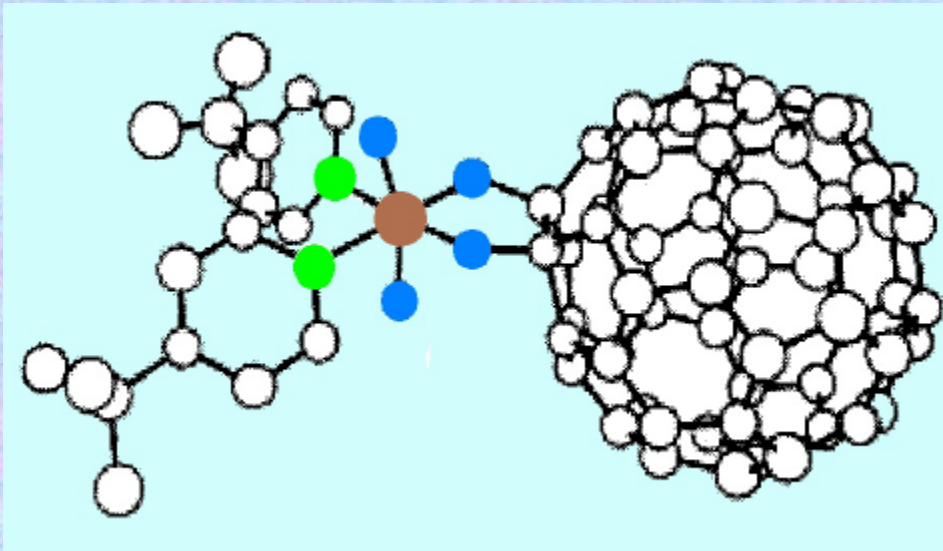
Fullerit - krystalová struktura tvořená fullereny C₆₀



Struktura C₆₀ a [C₆₀(ferrocen)₂]

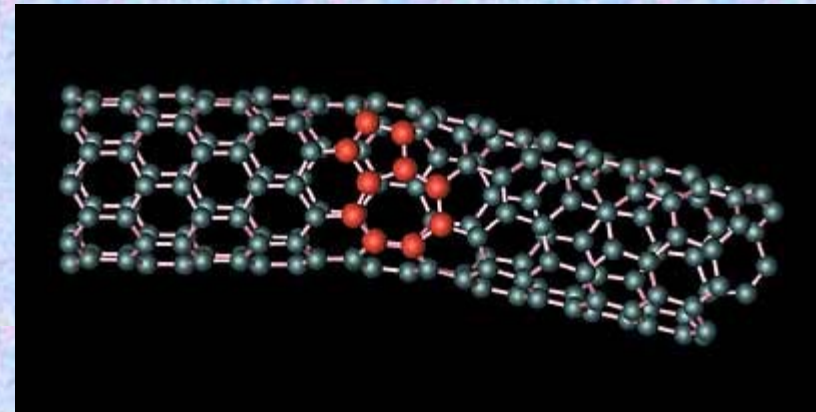
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

Sloučeniny fullerenu



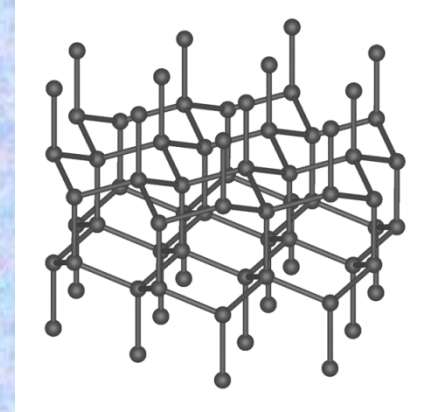
Struktura $C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2$

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

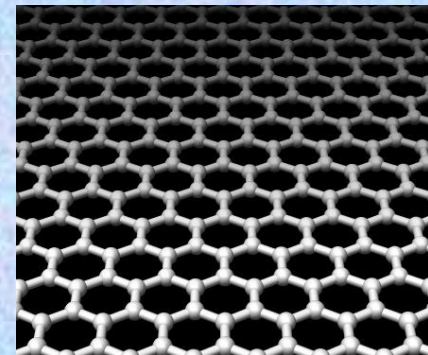
Lonsdaleit, též zvaný "**šesterečný diamant**"



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.

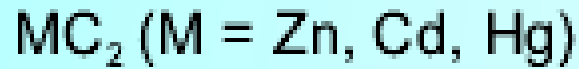
Uhlí - (antracit, černé a hnědé uhlí, lignit) je znečištěná forma tuhy.

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



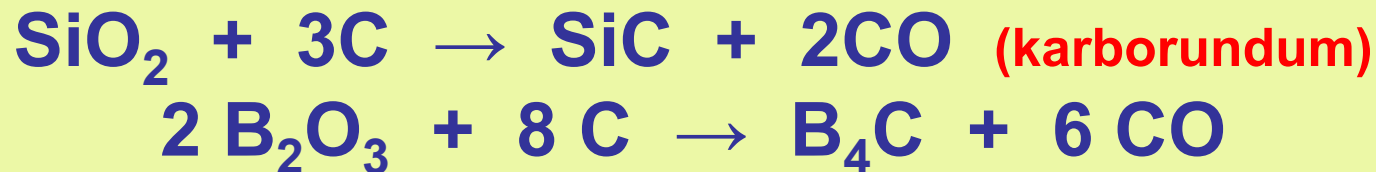
$$r < 130 \text{ pm}$$

tvorí přechod mezi skupinou intersticiálních a iontových karbidů

Kovalentní karbidy



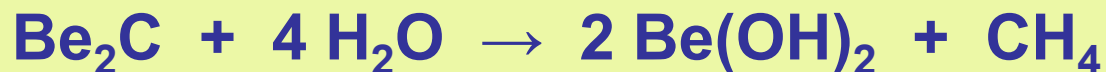
mř. tvrdé (struktura diamantu)
chemicky odolné, vysoké t.t.
brusný materiál



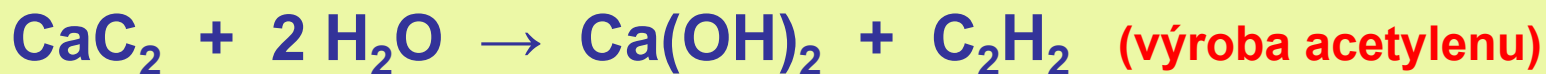
Karbidy

Rozdělení karbidů podle jejich reakce s vodou

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



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



c) Mg_2C_3 uvolňující hydrolýzou **allylen**



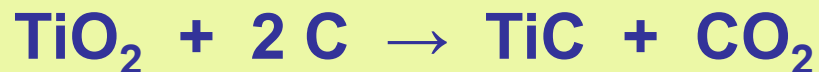
Karbidy

Metody přípravy karbidů

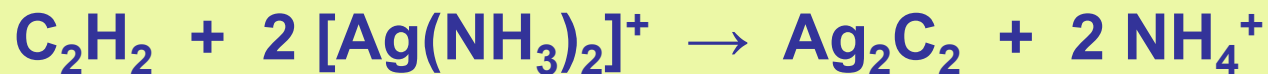
1) přímá syntéza z prvků za vysokých teplot:



2) reakce uhlíku s oxidem kovu za vysokých teplot:



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



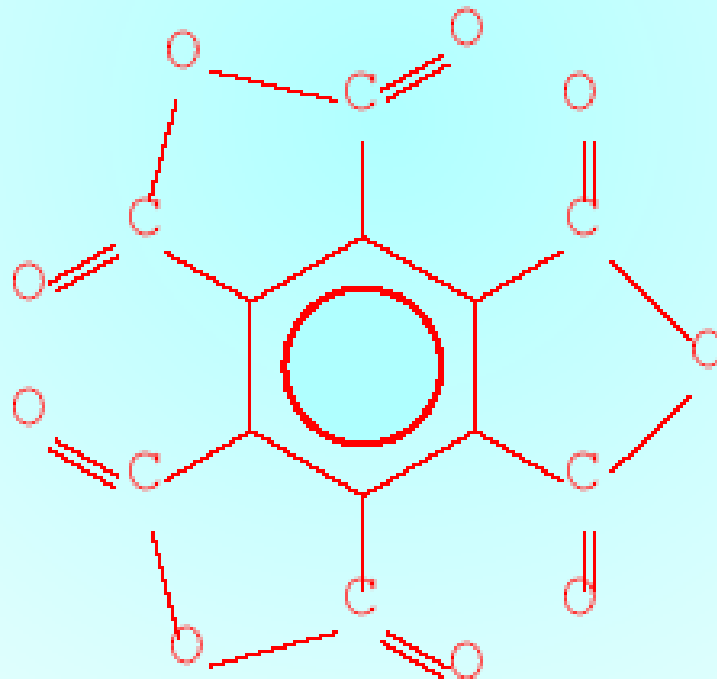
Suboxydy uhlíku

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



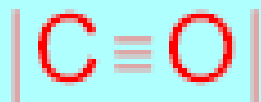
anhydrid kyseliny malonové

anhydrid kyseliny mellitové

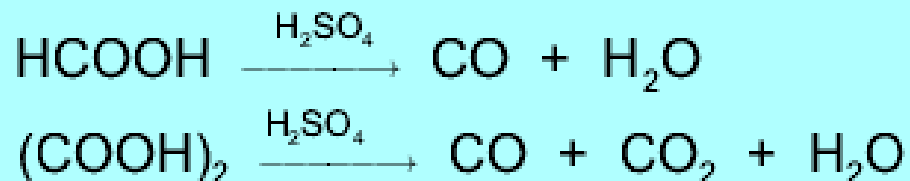


Oxid uhelnatý

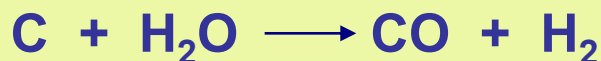
Oxid uhelnatý CO



Příprava



Výroba



tyto děje jsou
základem výroby
generátorového a
vodního plynu

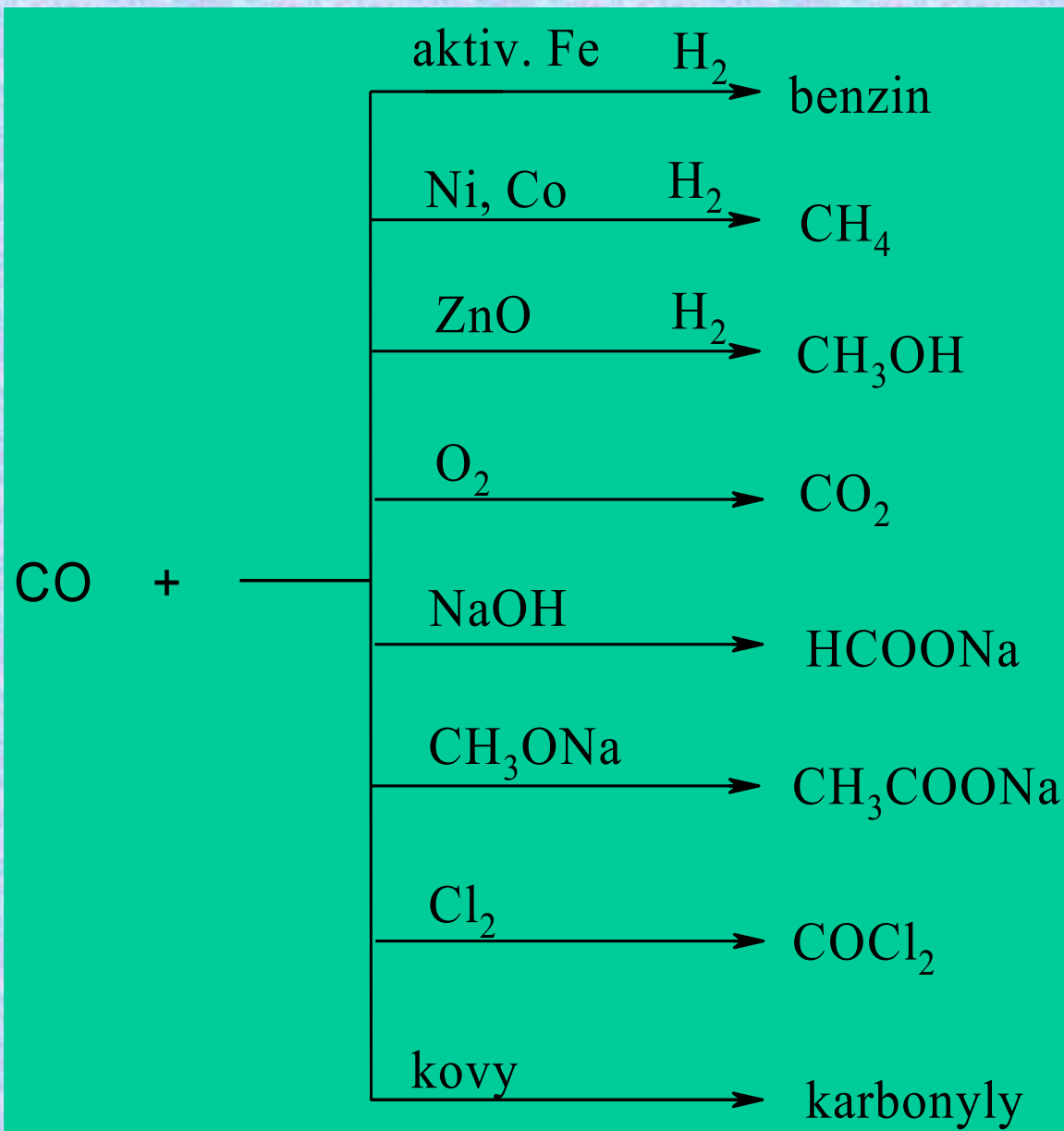
generátorový plyn - 25 % CO, 70 % N₂, 4 % CO₂



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

Oxid uhelnatý

Reakce oxidu uhelnatého



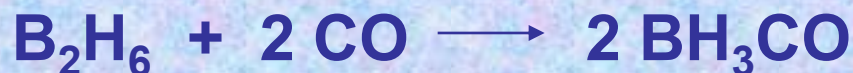
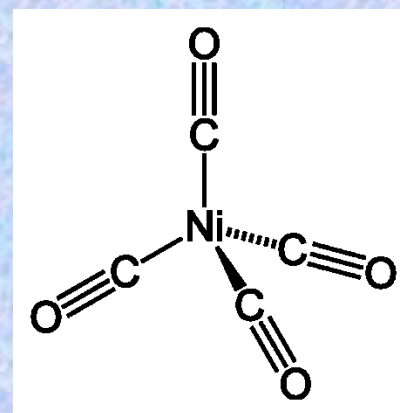
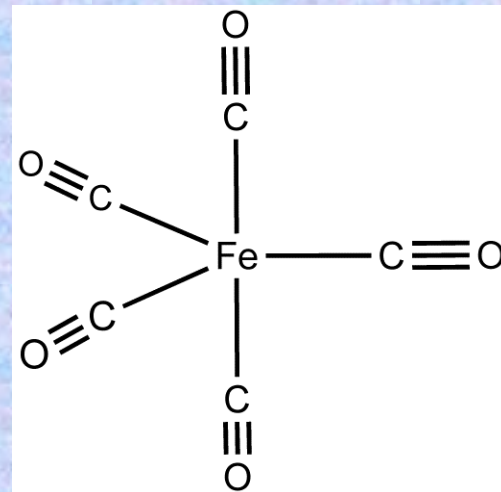
Karbonyly kovů

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



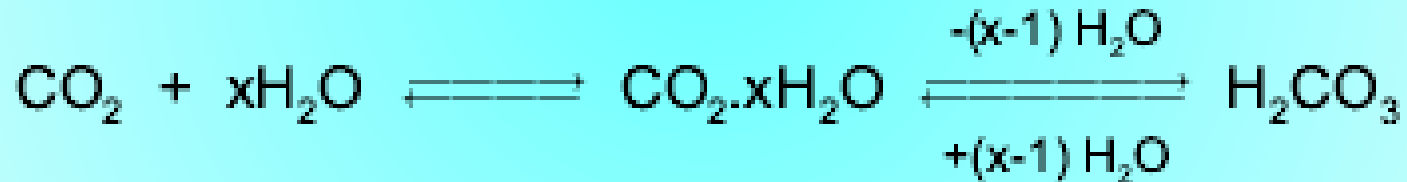
- ❖ snadno zkapalnitelný plyn nakyslého zápachu
- ❖ rozpustný ve vodě i méně polárních rozpouštědlech
- ❖ vzniká spalováním uhlíku či organických látek při dostatečném přístupu kyslíku
- ❖ laboratorně se získává rozkladem uhličitánů kyselinami



- ❖ 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:



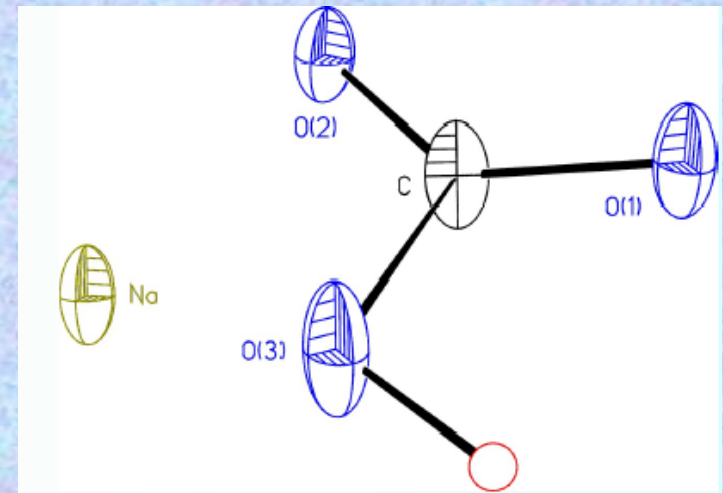
- ❖ Rozpustné jsou pouze uhličitany alkalické a amonný (mimo lithného).
- ❖ Vodné roztoky alkalických uhličitanů reagují v důsledku hydrolyzy silně alkalicky.
- ❖ Termicky stálé jsou pouze uhličitany alkalické (mimo Li_2CO_3 a amonného, který se rozkládá odlišně).
- ❖ Ostatní uhličitany poskytují termickým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

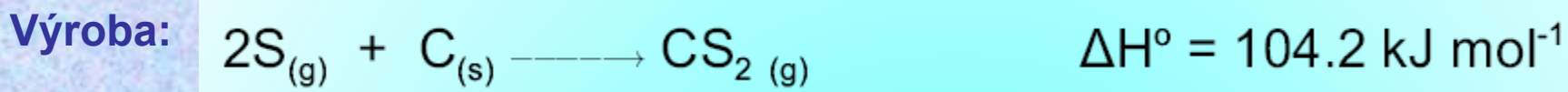
Uhličitany mají bohaté praktické využití při výrobě:

- 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



(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: $CS_2 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2S$ reakce s vodní parou

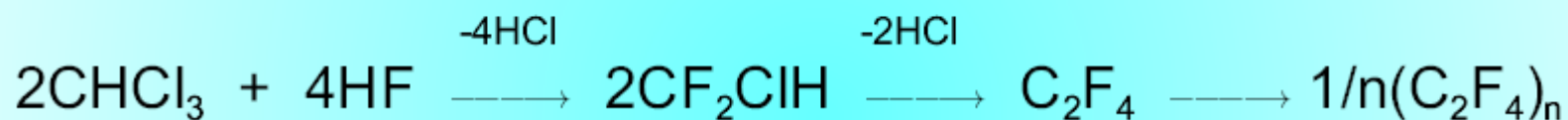
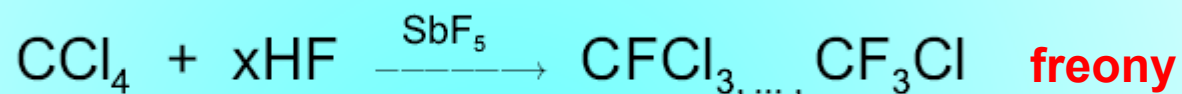


výroba tetrachlormethanu (a dichlodisulfanu)



výroba thiouhličitanů

Halogenidy uhlíku



teflon

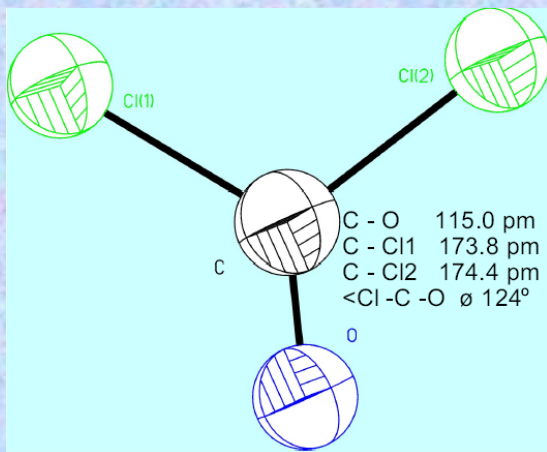
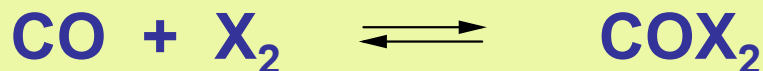
Freony se používaly jako chladicí medium do chladniček a mrazniček.

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

Deriváty kyseliny uhličitě

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



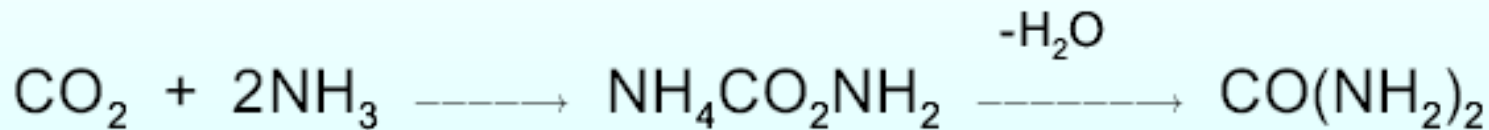
kde Y = OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 .

Pozn.: existuje i dichlorid thiokarbonylu (thiofosgen)

Deriváty kyseliny uhličité

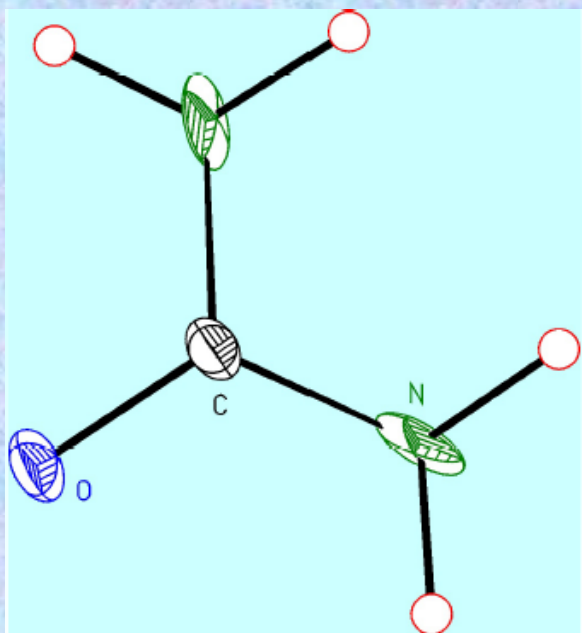
Diamid karbonylu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (močovina)

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 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ve vodném roztoku.
- ❖ HCN je velmi slabou kyselinou ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$)

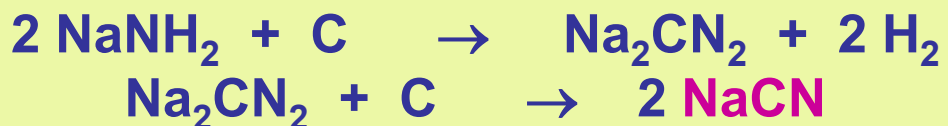
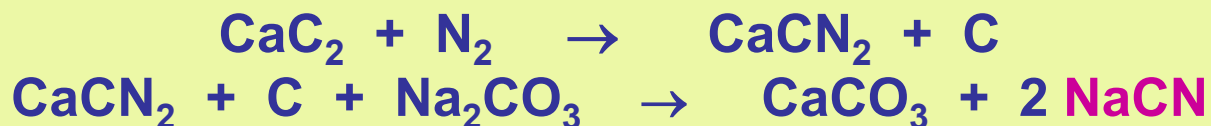
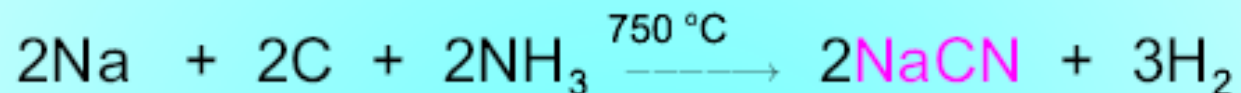
Použití:

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:



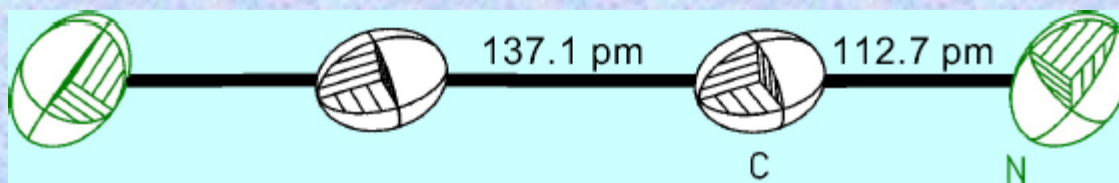
CN sloučeniny

Dikyan $(\text{CN})_2$ - plyn hořkomandlového zápachu, velmi jedovatý

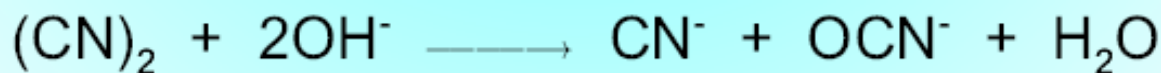
Výroba:



Struktura:

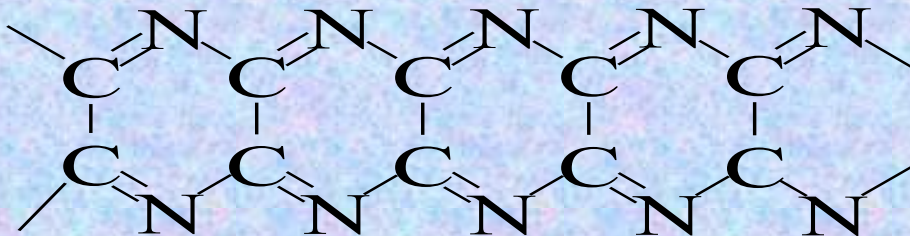


Disproporcionace
dikyanu:



reakce analogická chování halogenů \Rightarrow **pseudohalogen**

Dikyan je i za zvýšené teploty stálý, je-li znečištěn, může se při 280-380 °C polymerizovat na tzv. **parakyan** $(\text{CN})_x$

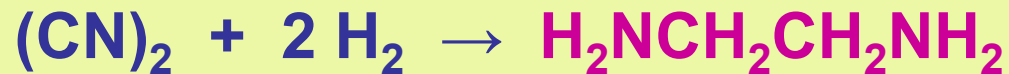


CN sloučeniny

Reaktivita **dikyanu** je značná, např. reakcí s vodou poskytuje diamid kyseliny šťavelové

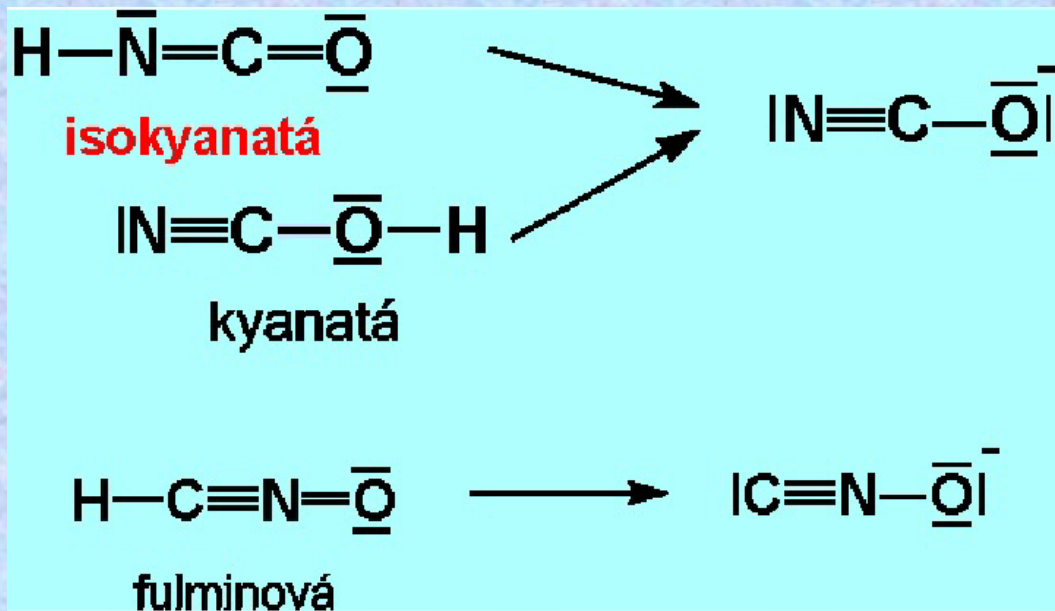


redukci vodíkem pak 1,2 – diaminoethan (ethylendiamin)



CN sloučeniny

Kyselina kyanatá a její izomery



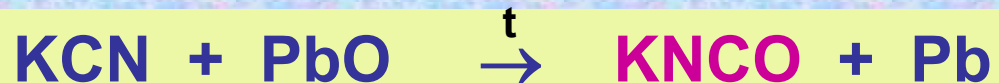
izomery jsou rozlišitelné u esterů

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.

CN sloučeniny

Halogenkyany, např. chlorkyan ClCN

Kyanamid vápenatý CaCN_2

