

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

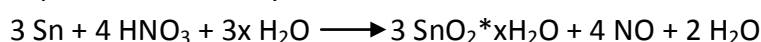
Prvek	Oxidační číslo +II	Oxidační číslo +IV
Germanium	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 = [\text{Zn}]$ nestabilní	$[\text{Ar}]3d^{10} = [\text{Ni}]$ Velmi stabilní
Cín	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^2 = [\text{Cd}]$ stabilní	$[\text{Kr}]4d^{10} = [\text{Pd}]$ stabilní
Olovo	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 = [\text{Hg}]$ Velmi stabilní	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10} = [\text{Pt}]$ 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)
- 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** (PbCl_2 , PbBr_2 , aj.) – vznik této mřížky je projev kovů zastávat úlohu středových atomů, a mají velká koordinační čísla

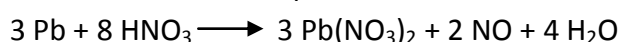
- při tvorbě **komplexních částic**, kdy mají atomy kovů **oxidační číslo +IV**, snadno nabývají koordinačního čísla 6 – prostorové uspořádání je oktaedrické – **hybridizace sp^3d^2**
- výjimečně bylo nalezeno i **koordinační číslo 8** – **hybridizace sp^3d^4**
- při **oxidačním čísle +II** nabývá koordinační 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 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 pouze 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
- **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 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
- $$5 \text{ PbO}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{ MnO}_4^- + 5 \text{ Pb}^{2+} + 6 \text{ H}_2\text{O}$$
- všechny **kationty těchto kovů jeví sklon k hydrolyze**, nejméně k ní mají sklon soli olovnaté, produkty se **nazývají hydroxykomplexy**
 - v dostatečně kyselém prostředí polyjaderné kationty s můstkovými skupinami OH
 - v **konečné fázi hydrolyzy**, není-li roztok silně kyselý, vylučují se **nerozpustné hydratované oxidy nebo hydroxidy**
 - při reakci se sírou vznikají sulfidy GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 a PbS
 - SnS a SnS_2 jsou schopny vytvářet thiosoli při rozpuštění ve vodném roztoku sulfidů či polysulfidů alkalických kovů $\text{SnS}_2 + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{SnS}_3^{2-}$

- 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 a **při vyšších teplotách dokonce sám disproportionuje**: $2 \text{GeI}_2 \longrightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$
- **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, jelikož **při kontaktu s mnoha oxidovatelnými ligandy** dojde k **oxidačně – redukční změně**
- ligandy jsou O^{2-} , ionty hydroxidové, halogenidové a řada dalších
- naopak je to u komplexů Ge^{II} a Sn^{II} jež snadno podlehnou oxidaci a soli olovnaté naopak jsou stálé a ve vodných roztocích tvoří koordinací ionty $[\text{Pb}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PbBr}_4]^{2-}$ a $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 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 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 $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$, chromová žluť PbCrO_4 , Turnbullova žluť $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ aj.
 - rozsáhlá je výroba tetraethylolova $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, jež se používá jako antidetonační přísada do paliva pro velmi výkonné benzinové motory