

Germanium, Cín, Olovo (14. skupina)

- elektronová konfigurace: $ns^2 np^2$ + plně zaplněná vrstva $(n-1)d^{10}$, u olova ještě $4f^{14}$
- od Si již nedochází k poklesu elektronegativity (Si - Pb $X = 1,8 - 1,9$)
- tendence k tvorbě sloučenin v oxidačním stavu **+II roste od Ge k Pb (Sn^{II} silná redukovačla, Pb^{IV} silná oxidovačla)**
- **bazicita oxidů (i hydroxidů) roste** od Ge k Pb, také **reaktivita** ve stejném směru **roste**
- kovalentní vazby – iontovost roste s oxid. stavem +II a hmotností kovu (nejvíce **Pb^{II}**)

Tabulka 24-4. Elektronové konfigurace atomů Ge, Sn a Pb v oxidačních stavech II a IV

Prvek	Oxidační stav II	Oxidační stav IV
Ge	[Ar] $3d^{10} 4s^2 \equiv [Zn]$ nestabilní	[Ar] $3d^{10} \equiv [Ni]$ velmi stabilní
Sn	[Kr] $4d^{10} 5s^2 \equiv [Cd]$ stabilní	[Kr] $4d^{10} \equiv [Pd]$ stabilní
Pb	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 \equiv [Hg]$ velmi stabilní	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} \equiv [Pt]$ nestabilní

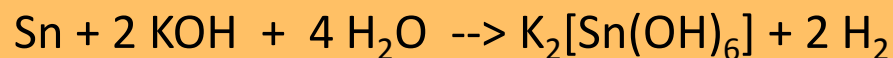
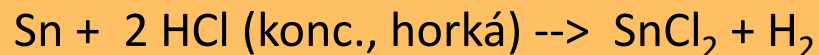
- nejčastější koordinační číslo **4 – tetraedr** (4 σ -vazby pro M^{+IV}), možné i 6 – oktaedr
- KČ = **2 – lomená** molekula (2 σ -vazby pro M^{+II} , např. $SnCl_2$)
- ionty M^{+IV} se **netvoří** (vysoká ionizační energie), kationty podléhají hydrolýze – vznik **hydroxokomplexů**
- v oxid. stavu **+II** často vznik komplikovaných mřížek ($PbCl_2$, $PbBr_2$...)

- **Ge (germanium)** – malé zastoupení, příměs nerostů a některých druhů uhlí
 - **nereaguje:** kyslík, vlhkost, zředěné kyseliny a hydroxidy
 - **reaguje:** pomalu s horkou konc. H_2SO_4 a HNO_3 , alkal. hydroxidy (-> germaničitany)

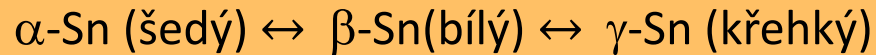


- šedobílý, lesklý, křehký, vlastnosti na přechodu mezi Si/Sn
- **využití: polovodič** – typ **p** (dopant +III, Ga), typ **n** (dopant +V, Sb)
- **výroba:** z popílku po spalování uhlí nebo odpadu po výrobě Zn

- **Sn (stannum)** – znám od starověku (3500 – 3200 př. Kr.)
 - menší zastoupení (SnO_2 – cínovec/kassiterit), v přírodě v minerálech jako **Sn^{IV}**
 - **10 izotopů** (nejvíce ze všech prvků)
 - **nereaguje** (β -Sn): kyslík, vlhkost, zředěné kyseliny (vyj. HNO_3) a hydroxidy
 - výrazně **amfoterní:**



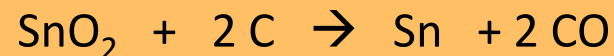
- stříbrobílý, měkký kov, tři modifikace:



- α -Sn – mikrokystalická forma (pod 13,2 °C) – „**cínový mor**“

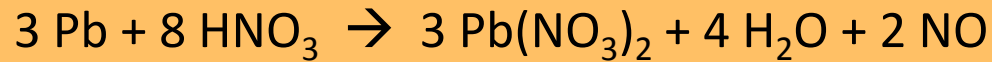
- **využití:** obaly (staniol), ochrana proti korozi (cínování), slitiny (pájky, bronzy)

- **výroba:** redukce SnO₂ uhlíkem

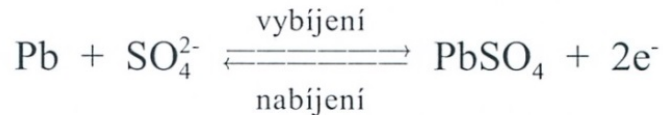
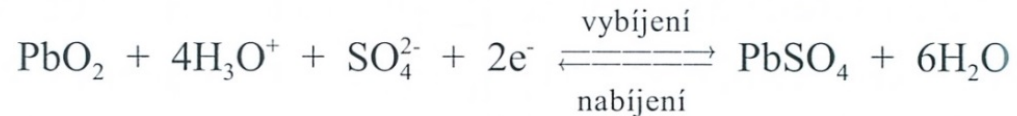


- **Pb (plumbum)** – znám od starověku (7000 – 5000 let př. Kr., Egypt)
 - nejhojněji zastoupený (PbS – galenit, PbSO₄ anglesit, PbCO₃ – cerusit)
 - v přírodě v minerálech jako **Pb^{II}**
 - nejhojněji zastoupený těžký kov – 3 izotopy ze 4 jsou posledními členy **přírozených rozpadových řad**
 - jemný prach - **pyroforický**
 - tvorba **nerozpustných sloučenin** (oxid, síran, uhličitán, chlorid) – **snížení reaktivity** (využití - zařízení pro manipulaci s konc. H₂SO₄)

- **reaguje:** HNO_3 (prudce za **vzniku velmi rozpustného** $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)



- **měkký, těžký**, dobře kujný kov, nádech do modra, špatný vodič tepla a el.
- **toxické**, stejně jako jeho **sloučeniny**
- **využití:** slitiny, ochrana proti ionizujícímu záření, **olověné akumulátory**



- **výroba:** pražení galenitového koncentrátu na PbO a jeho redukce pomocí C , PbS nebo Fe :



Sloučeniny

Hydridy

Germany Ge_nH_{2n+2} ($n = 1 - 5$)

- GeH_4 lze získat redukcí GeO_2 (nebo germaničitanů) v kyselém prostředí:



- vyšší germany **stabilnější** než analogické silany – příprava el. výbojem na GeH_4

Stannan SnH_4 a **distannan** Sn_2H_6

Plumban PbH_4 - velmi nestálý

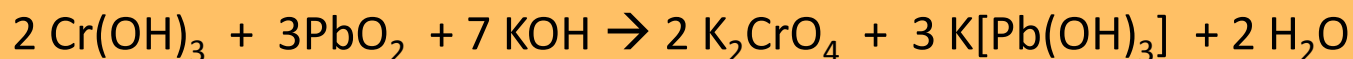
Oxidy/Hydroxidy

GeO, SnO, PbO (a hydroxidy) – **amfoterní**, PbO (klejt, červená/žlutá modifikace) „nejvíce“ bazický, redoxně nejstálejší



GeO₂, SnO₂, PbO₂ – amfoterní, ale kyselejší charakter než MO

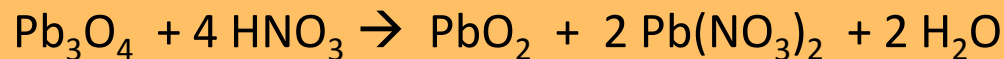
- tavením s alkal. hydroxidy lze převést na germaničitany (GeO₃²⁻ nebo GeO₄⁴⁻), cíničitany, olovičitany (často M(OH)₆²⁻)
- GeO₂, SnO₂ - konečné produkty oxidace prvků (i nižších oxidů) - příprava
- GeO₂ - podobné strukturou i vlastnostmi SiO₂
- SnO₂ – cínovec/kassiterit – hlavní cínová ruda
- PbO₂ – **akumulátory**, silné **oxidovadlo** v kyselém i zásaditém prostředí:



- **příprava:** oxidace Pb^{II} – solí v alkalickém prostředí (nebo anodická oxidace Pb):



- **Pb₃O₄ (červený)** – minium, suřík, oxid diolovnato-olovičitý
 - antikorozní nátěry železa a oceli, skla, glazury, pigment, výroba polymerů



Halogenidy

Dihalogenidy MX_2

- iontové vazby, málo těkavé, **stabilita roste k Pb**:



- **SnX_2** - častá agregace do větších celků (cyklu, řetězce, klastry) a komplexů
- SnCl_2 v HCl vznik SnCl_3^- - **silná redukadla**:



- PbX_2 – **málo rozpustné** krystalické látky

Tetrahalogenidy MX_4

- GeX_4 a SnX_4 (X = F, Cl, Br, I) - těkavé, snadno se **hydrolyzují**:



- PbBr_4 a PbI_4 – **neexistují** nebo jen krátce – oxidace halogenidu na halogen **Pb^{IV}**
- PbF_4 – jediný stabilní, PbCl_4 – omezeně stabilní

Další sloučeniny

Sulfidy

- MS a MS₂ (M = Ge a Sn)
- **PbS** (galenit) – sulfid olovičitý neexistuje (oxidační potenciál Pb^{IV})
- **příprava**: přímá reakce prvků nebo srážení rozpustných solí sulfanem
- SnS₂ se rozpouští v roztocích sulfidů alkal. kovů na **trithiocínitany** (stejně GeS₂):



PbCrO₄ (chromová žluť) – pigment

Pb(OH)₂·2PbCO₃ (olověná běloba) – pigment

Pb(CH₃COO)₂ – rozpustný, převádí nerozpustné soli Pb^{II+} na rozpustné komplexy
[Pb(CH₃COO)₃]⁻ a [Pb(CH₃COO)₄]²⁻

Pb(CH₃COO)₄ – silné oxidační činidlo (organická syntéza, analytika)

Pb(NO₃)₂ – **dobře rozpustný** – příprava NO₂: Pb(NO₃)₂ → 2 PbO + O₂ + 4 NO₂

PbSO₄ – nerozpustný

Polyanionty

- polyanionty typu [M₄]²⁻, [M₅]²⁻, [M₉]²⁻, [M₉]⁴⁻ (Zintlovy anionty/fáze) - stabilizované velkými kationty ([Na(crypt)]⁺), příprava redukcí kovu sodíkem v NH₃(l)

Organokovové sloučeniny

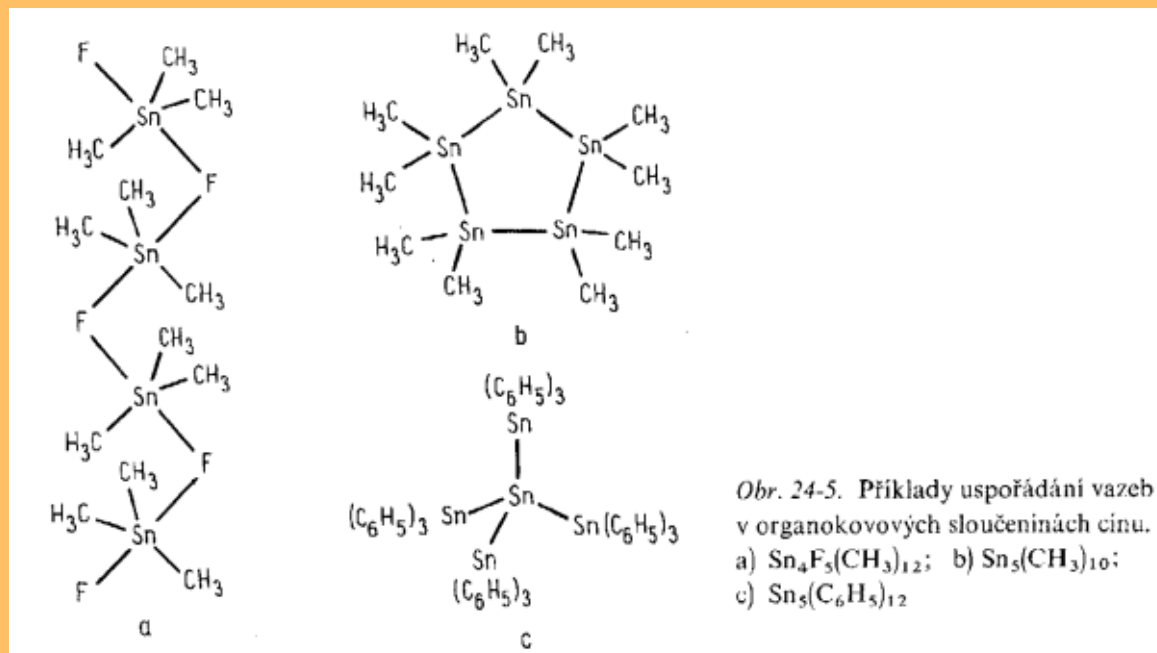
- ve většině sloučenin oxid. stav kovů **+IV**

R_nSnX_{4-n} (R = alkyl, aryl; X = halogen) – stabilizátory plastů, vytvrzovací činidla při vulkanizaci silikonů, biocidní přípravky

$PbEt_4$ – dříve antidetonační přísada do benzínu

$[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$ - M = Sn, Pb (oxidační stav **+II**) – lomené struktury s volným el. párem na kovu (ne sendvičová (metallocenová) struktura)

- jiné strukturní typy (často vazba kov-kov):



Obr. 24-5. Příklady uspořádání vazeb v organokovových sloučeninách cínu.
a) $Sn_2F_2(CH_3)_{12}$; b) $Sn_2(CH_3)_{10}$;
c) $Sn_2(CH_3)(C_6H_5)_6$

