

VII. skupina PS, ns^2np^5

Fluor, chlor, brom, jod, astat

Charakteristika:

název *halogeny* (halové prvky) je odvozen z řečtiny a znamená *solitvorný*.

se silně elektronegativními prvky jako je kyslík nebo fluor lze očekávat tvorbu až formálního oxidačního stupně **VII+** (např. HClO_4 , IF_7)

s elektropozitivnějšími prvky očekáváme tvorbu oxidačního stupně **-I**.

Fluor je nejelektronegativnější prvek vůbec a známe tedy pouze sloučeniny obsahující fluor v oxidačních stupních 0 a -I.

Vlastnosti prvků VII. sk. PS

	F	Cl	Br	I	At
atomové číslo	9	17	35	53	85
At. hmotnost rel.	18,998403	35,453	79,904	126,9045	209,99
hustota kapaliny (při °C)	1,513 (-188)	1,655 (-70)	3,187 (0)	3,960 (120)	- -
teplota tání °C	-218,6	-101,0	-7,25	113,6	302
teplota varu °C	-188,1	-34,0	59,50	185,2	330
iont. poloměr pro X ⁻ [pm]	133	184	196	220	-
I. ionizační energie [kJ/mol]	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7	(926)
elektronegativita (Allred-Rochow)	4,10	2,83	2,74	2,21	1,96

Halogeny – vazebné poměry

- Charakter vazeb ve sloučeninách závisí jak na halogenu samotném, jeho oxidačním stupni, tak i na prvku se kterým se vazba tvoří.
- Od ostatních halogenů se v tomto ohledu dosti liší fluor, jehož vazby k ostatním prvkům mají, do značné míry, iontový charakter.
- Např. v HF je **iontovost vazby přibližně 60%**, zatímco v HCl činí podíl **iontovosti pouze 20%**.
- Kovalentní atom fluoru tvoří prakticky vždy jedinou vazbu σ s výjimkou, kdy se uplatňuje jako můstek nebo v iontu H_2F^+ .
- Ostatní halogeny tvoří běžně sloučeniny s větším počtem vazeb σ , např. kyslíkaté sloučeniny nebo interhalogenové sloučeniny, zvláště pak s fluorem.
- S rostoucím protonovým číslem se ve sloučeninách s větším počtem vazeb mohou uplatňovat mimo orbitalů **s** a **p** rovněž orbitaly **d** a v případě jodu i orbitaly **f**.

Halogeny – výskyt

F 544 ppm

fluoroapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

kryolit Na_3AlF_6

kazivec (fluorit) CaF_2

Br 2.8 ppm

slané bažiny (až 0.5 %)

mořská voda (65 ppm)

Cl 126 ppm

halit NaCl

.

.

.

I 0.46 ppm

NaIO_3 v chilském ledku NaNO_3

slaná jezera a bažiny (až 100 ppm)

Fluor-výroba

Fluor je extrémně reaktivní prvek, který se slučuje prakticky se všemi prvky.

získává se **výhradně elektrolyticky** elektrolýzou taveniny

$KF : HF = 1:1$ až $1:3$ při teplotách mezi $72 - 240$ °C

vysokoteplotní elektrolyzátor pro směs KF:HF 1:1, nízkoteplotní pro směs KF:HF 1:3)

Výrobní zařízení -

elektrolyzátor z čistého niklu nebo Monelova kovu (slitina Cu – Ni)

ocelová katoda

uhlíková anoda

oddělené elektrodové prostory.

Fluor se dodává v tlakových lahvích, nebo se připravuje pro laboratorní účely elektrolyticky v malých elektrolyzérech výše popsaným způsobem.

Chlor - výroba

- **Elektrolýza**, nejčastěji jako vedlejší produkt při výrobě hydroxidu sodného.
- Elektrolytem je téměř nasycený roztok chloridu sodného ve vodě (**solanka**).
- Výrobní zařízení:
 - uhlík (anoda)
 - ocel (katoda)
 - prostory elektrod jsou odděleny
 - běžná teplota
- Za zvýšené teploty však vzniká **chlornan a chlorečnan** - pak nejsou naopak elektrodové prostory odděleny a je zajištěno míchání elektrolytu.
- O konečném produktu pak rozhoduje teplota reakční směsi (viz dále).
- Do laboratoří se dodává chlor v tlakových lahvích.

Chlor - příprava

v menších se chlor množstvích připravuje reakcemi:



Chlor vzniká rovněž rozkladem chlornanu (např. chlorového vápna) kyselinou chlorovodíkovou.

Nejprve je vytěsněna slabší kyselina chlorná a následně proběhne reakce:



Brom – výroba a příprava

Brom se průmyslově vyrábí výhradně **oxidací bromidů chlorem**.

Zdrojem je nejčastěji solanka z Mrtvého moře, nebo ze slaných michiganských bažin.

V laboratoři se připravuje nejčastěji reakcí bromidu s vhodným oxidačním činidlem, např. dichromanem draselným, v přítomnosti kyseliny sírové:

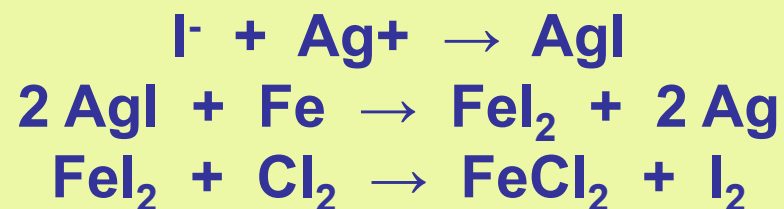


Do laboratoří se dodává v zatavených skleněných ampulích z tmavého skla v bezpečnostním balení obsahujícím inertní materiál.

Jod – výroba a příprava

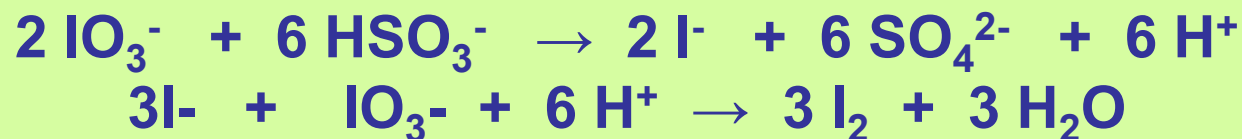
Jod se průmyslově vyrábí několika způsoby:

- Nejčastěji se ze solanky **vytěsní chlorem** a následně se vyhání proudem vzduchu. Surový produkt se čistí sublimací.
- Z přečištěné solanky se jod někdy vyrábí reakcí s dusičnanem stříbrným postupem, který vystihují rovnice:



přičemž stříbro se po rozpuštění v kyselině dusičné vrací zpět do výrobního procesu.

Z jodičnanu obsaženého v chilském ledku se jod vyrábí tak, že se nejprve redukcí siřičitanem převede část jodičnanu na jodid, který pak reaguje s jodičnanem za vzniku volného jodu:



Halogeny - vlastnosti

Všechny halogeny vytvářejí ve volném stavu **dvouatomové molekuly**



Atomy prvků jsou v těchto molekulách vázány **jednoduchou σ -vazbou**,
(viz MO diagram)

U halogenů s vyšším atomovým číslem rozšířena o **příspěvek π_d -vazby**,
vznikající částečným překryvem p a d orbitalů.

Všechny halogeny jsou barevné \Rightarrow absorbují elektromagnetické záření ve
viditelné oblasti spektra.

Zbarvení se prohlubuje s rostoucím atomovým číslem v důsledku posunu
absorpčního pásu k delším vlnovým délkám.

Tato vlastnost vysvětluje, proč jsou reakce halogenů ovlivnitelné světlem.

Halogeny - rozpustnost

Rozpustnost ve vodě

- U **fluoru** se o rozpustnosti ani nemluví (reaguje)



- **Rozpustnost chloru a bromu** ve vodě dovoluje vznik **klathrátů**, které se z vody po ochlazení těchto roztoků vyloučí v krystalické podobě.
- **Jod** se rozpouští v čisté vodě jen málo.
- V přítomnosti jodidů se však rozpustnost, v důsledku vzniku polyjodidů, značně zvýší.



Halogeny jsou dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech

(**sirouhlík, diethylether, chloroform, chlorid uhličitý, ethanol** aj.)

Všechny halogeny jsou velmi reaktivní

Fluor reaguje velmi prudce s většinou prvků.

- S vodíkem reaguje za výbuch ještě při teplotách kolem -252 °C .
- Přímo nereaguje pouze s některými kovy (Cu, Ni) ale také s dusíkem.
- Fluor reaguje také s většinou sloučenin tak, že v nich oxiduje elektronegativnější složky:



- S kyslíkem reaguje fluor v doutnavém elektrickém výboji, za nízkých teplot, za vzniku nestálého difluorid dikyslíku O_2F_2 .

Halogeny – reaktivita

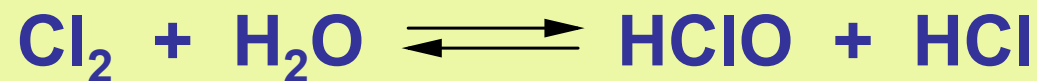
Chlor reaguje rovněž s velkou většinou prvků přímo.

Reakce mívají prudký průběh.

S vodíkem hoří chlor po zapálení nebo ozáření světlem, za vzniku chlorovodíku.

Neslučuje se přímo pouze s kyslíkem a dusíkem.

Reakcí s vodou vzniká pomalu kyselina chlorná a chlorovodíková:



Halogeny – reaktivita

Brom a jod se chemicky podobají chloru avšak jejich reaktivita je podstatně nižší.

Oxidační účinky volných halogenů klesají s rostoucím atomovým číslem.

Z halogenidů je tedy možno vytěsnit volný halogen halogenem s nižším atomovým číslem.

Užití volných halogenů

Všechny halogeny v elementárním stavu jsou silná oxidační činidla, což vede k řadě praktických aplikací (chlorování vody, jodová tinktura).

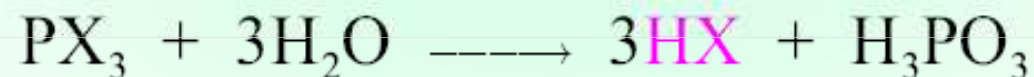
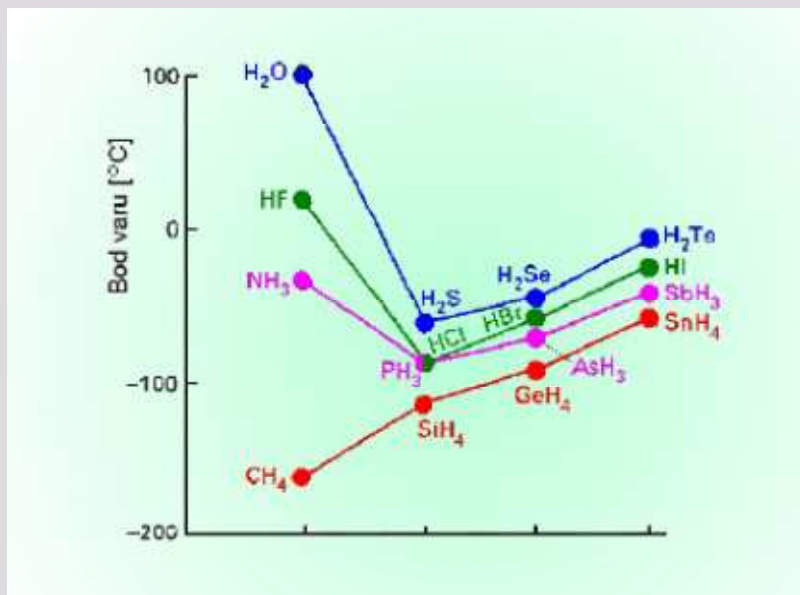
Velmi rozsáhlá je chemie halogenderivátů organických sloučenin, používaných jako rozpouštědla, v průmyslu plastických hmot apod.

Sloučeniny halogenů – Halogenovodíky a halogenidy

Halogenovodíky jsou binární sloučeniny vodíku s halogeny a oxidační číslo halogenu v nich je **-1**.

	HF	HCl	HBr	HI
teplota tání °C	-83,4	-114,7	-88,6	-51,0
teplota varu °C	19,5	-84,2	-67,1	-35,1
$\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ (při 298,15 K) [kJ/mol]	-271,12	-92,31	-36,4	26,48
dipólový moment $\mu \cdot 10^{30}$ [C.m]	5,79	3,56	2,62	1,27

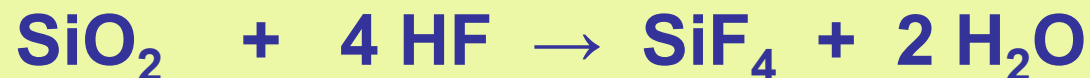
Sloučeniny halogenů – Halogenovodíky a halogenidy



PCl₃, PBr₃

Vliv vodíkových můstků na t.v.

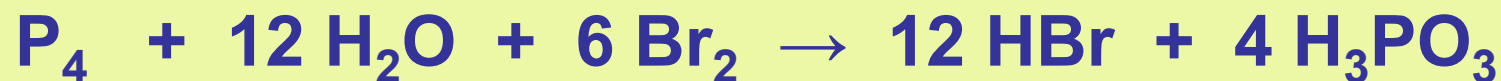
HF (g) a kyselina fluorovodíková reaguje s oxidem křemičitým (a tedy i se sklem) za vzniku fluoridu křemičitého:



Sloučeniny halogenů – Halogenovodíky a halogenidy

Kyselina jodovodíková a bromovodíková podléhají při styku se vzduchem oxidaci a uvolňuje se halogen.

K vytěsnění těchto halogenovodíků nelze použít kyselinu sírovou pro její oxidační účinky \Rightarrow



Menší množství kyseliny jodovodíkové je možno připravit např. reakcemi jodu se sulfanem:



nebo s hydrazinem ve vodě:



Sloučeniny halogenů – Halogenovodíky a halogenidy

Volné halogenovodíky tvoří s vodou definované hydráty



Vodné roztoky halogenovodíků

označujeme jako **kyseliny halogenovodíkové**.

Síla těchto kyselin roste s rostoucím atomovým číslem halogenu.

Kyselina fluorovodíková se chová jako slabá kyselina s $pK_a = 3,14$ při $25\text{ }^\circ\text{C}$ (důsledek tvorby vodíkových můstků),

Následující kyseliny halogenovodíkové jsou silné kyseliny, které jsou ve vodných roztocích zcela disociovány.

Všechny halogenovodíky tvoří s vodou **azeotropní směsi**:

HF 35 %

HCl 20 %

HBr 48 %

HI 57 %

Koncentrovaná **kyselina fluorovodíková** přichází na trh nejčastěji o koncentraci 40 %, koncentrovaná **kyselina chlorovodíková** 36 %.

Posledně jmenovaná kyselina má značný praktický význam a je vyráběna pro průmyslové účely ve velkých množstvích.

Sloučeniny halogenů – Halogenovodíky a halogenidy

Iontové

Polymerní

Molekulové



Sloučeniny halogenů – Iontové halogenidy

- Iontové halogenidy, vazba má do značné míry iontový charakter
- Je možno chápat jako soli halogenovodíkových kyselin.
- Patří sem kromě **halogenidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin i halogenidy** některých přechodných kovů (**prvků vzácných zemin a thoria**).
- S rostoucím poměrem náboje iontu k jeho poloměru **se zvyšuje kovalentní charakter vazby.**
- S rostoucím poloměrem halogenidového aniontu **se zvyšuje jeho polarizovatelnost** a tím rovněž kovalentní charakter vazby.
- **Halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin představují základní strukturní typy iontových sloučenin (typ NaCl, CsCl, CaF₂ apod.)**
- Většina těchto halogenidů se vyznačuje **vysokými teplotami tání a v roztaveném stavu vede elektrický proud.**
- Pokud jsou rozpustné ve vodě, chovají se většinou jako **silné elektrolyty.**

Strukturně velmi pestrá skupina látek

Jednoduché molekuly

zachovávají si molekulovou strukturu i v pevném stavu



halogenidy nekovů – S, N, P, ale i polokovů, jako např. Si, Te, Se, As, Sb.

- vesměs kapaliny, které vedou velmi špatně elektrický proud.
- mají relativně nízké teploty tání a varu,
- většinou plynné, nebo kapalné, případně snadno sublimující látky

Vysoce kondenzované systémy

s nekonečnými atomovými strukturami, vytvářejícími řetězce, vrstvy, případně prostorové systémy.

⇒ halogenidy kovů s elektronegativitami v intervalu asi 1,5 – 2,2 v oxidačních stupních III a II (výjimečně I).

Řada chloridů s vrstevnatou strukturou typu CdCl_2

(bezvodý CrCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 aj.).

Ve srovnání s iontovými halogenidy mají rovněž nižší teploty tání a varu, případně snáze sublimují.

Některé z nich zachovávají dimerní uspořádání i v plynném stavu.



Sloučeniny halogenů – Halogenidy

Ve vodě rozpustné halogenidy se z roztoků vylučují často jako krystalohydráty



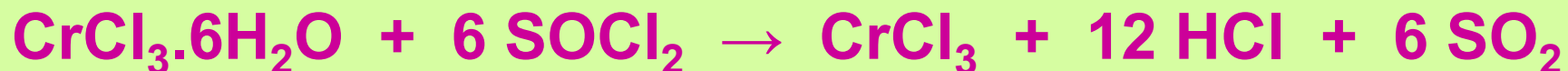
Některé z nich lze dehydratovat prostým zahříváním hydrátu



jiné se při tomto procesu hydrolyzují



V některých případech je možno získat bezvodé soli zahříváním jejich hydrátů v proudu suchého halogenovodíku nebo odstraněním vody vhodným dehydratačním činidlem:



Sloučeniny halogenů – Halogenidy

➤ Ve vodě špatně rozpustné chloridy, bromidy a jodidy jsou :



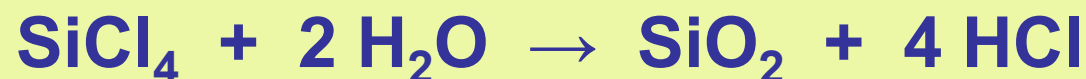
➤ Velmi špatně jsou ve vodě rozpustné **fluoridy kovů alkalických a vzácných zemin.**

➤ **Chlorid a bromid rtuťnatý** nejsou ve vodných roztocích prakticky vůbec disociovány,

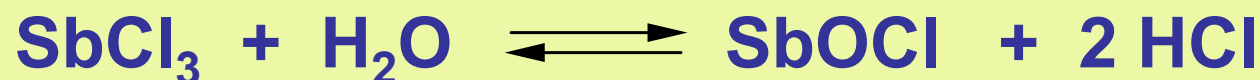
➤ Rozpouštějí se jako ve formě nedisociovaných elektroneutrálních molekul **HgX₂**.

Sloučeniny halogenů – Halogenidy

Některé halogenidy se vodou prudce hydrolyzují za vzniku příslušného halogenovodíku. Těchto reakcí se využívá k jejich přípravě.



V některých případech, např. použijeme-li k hydrolýze vodný roztok příslušné kyseliny, dochází jen k částečné hydrolýze, která vede ke vzniku halogenoxidů:



Pozn.:

Tyto reakce mají charakter rovnovah a hydrolýza může být značně potlačena přidávkem příslušné kyseliny do reakční směsi a tím posunutí rovnováhy ve prospěch výchozích reaktantů.

SF₆, CF₄, NF₃, CCl₄ apod.

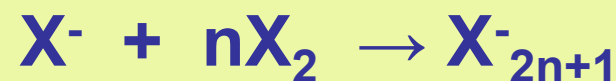
jsou značně inertní, nereagují s vodou, ani se s ní nemísí.

Tuto skutečnost vysvětlujeme nepřítomností vhodných orbitalů (vakantních *d* orbitalů) na centrálním atomu.

Pravděpodobný mechanismus hydrolýzy je založen na přijetí volného elektronového páru lokalizovaném na atomu kyslíku v molekule vody vhodným vakantním orbitalem na centrálním atomu těchto halogenidů.

Sloučeniny halogenů – Polyhalogenidy

Halogenidové anionty, které vznikají disociací halogenidů v roztocích mají schopnost vytvářet s molekulami volných halogenů dukty,



Schopnost tvořit polyhalogenidy roste s rostoucím atomovým číslem



U jodu jsou známy polyhalogenidy až do



Adovat se mohou i molekuly nestejných halogenů a interhalogenových sloučenin:



Tuhé polyhalogenidy alkalických kovů se snadno rozkládají na volný halogen a halogenid.

Interhalogeny

Chemická podobnost halogenů je jednou z příčin, proč jsou schopny vytvářet sloučeniny označované jako *interhalogeny*.

Interhalogenové sloučeniny jsou těkavé nízkomolekulární látky.

- Jsou velmi reaktivní a svou reaktivitou velmi připomínají volné halogeny.
- Mají žlutou, červenou nebo hnědočervenou barvu a vznikají nejčastěji přímou syntézou.
- S vodou reagují za vzniku HY a kyslíkaté kyseliny elektropozitivnějšího halogenu s odpovídající oxidačním stavem halogenu X:



- V bezvodém prostředí tvoří v některých případech s halogenidovými ionty komplexní iontové interhalogenové sloučeniny, např.:



- Některé z interhalogenů nalézají využití jako halogenační činidla:



typ	vzorec	vlastnosti	Struktura
XY	CIF	bezbarvý plyn teplota tání $-156\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>sp</i> lineární
	BrF	světle hnědý plyn teplota tání $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	IF	nestálý při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	
XY ₃	CIF ₃	bezbarvý plyn teplota tání $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $12\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>sp³d</i> tvar „T“
	BrF ₃	žl. zelená kapalina teplota tání $8,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $126\text{ }^{\circ}\text{C}$	
XY ₅	CIF ₅	plyn	<i>sp³d²</i> tetragonální pyramida
	IF ₅	bezbarvá kapalina teplota tání $9,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $97\text{ }^{\circ}\text{C}$	
XY ₇	IF ₇	bezbarvý plyn teplota tání $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimuje $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>fsp³d²</i> pentagonální bipyramida

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

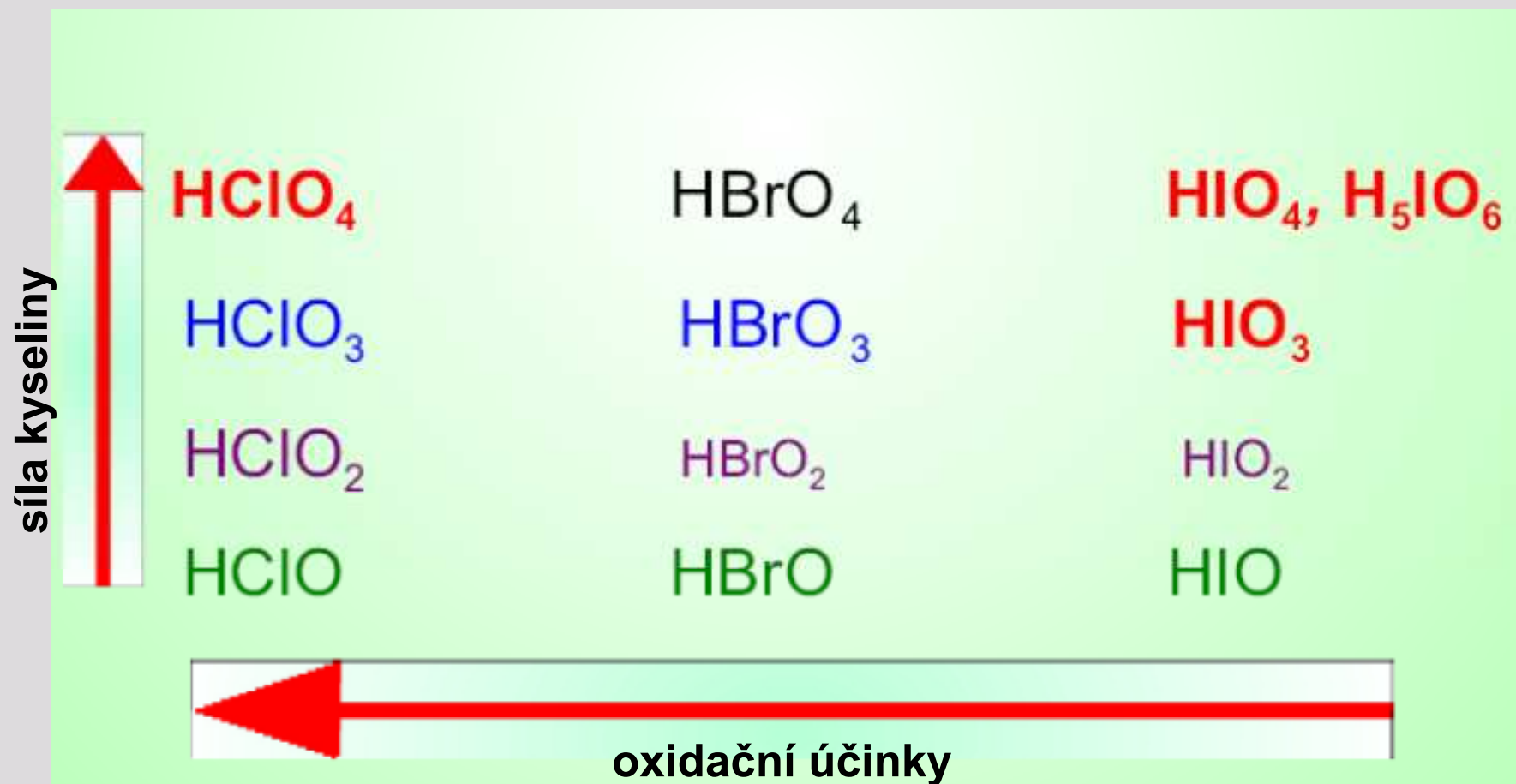
Oxidy

Cl_2O – chlorný ClO_2 – chloričitý Cl_2O_6 – chlorový Cl_2O_7 – chloristý

Br_2O – bromný a BrO_2 – bromičitý

I_2O_5 - jodičný

Oxokyseliny halogenů

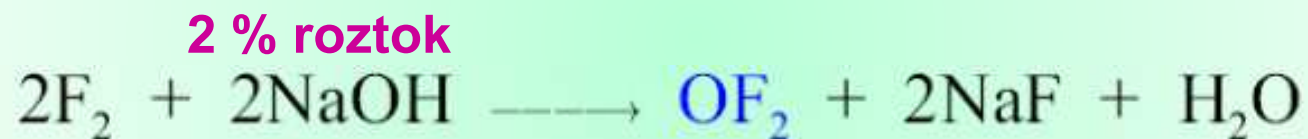
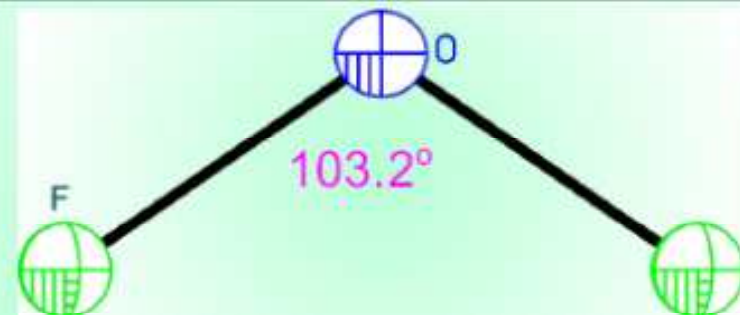


Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Fluoridy kyslíku

Difluorid kyslíku OF_2

b.v. $-145\text{ }^\circ\text{C}$



Difluorid dikyslíku O_2F_2

Difluorid tetrakyslíku O_4F_2

Oproti například oxidům chloru, je tento fluorid neexplozivní a poměrně stálý.

Chová se však jako velmi silné oxidační činidlo.

Fluorací ledu při nižších teplotách vzniká velmi nestálá „**kyselina fluorná**“:



Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Oxidy chloru - poměrně nestálé endotermní látky, které se rozkládají za výbuchu na kyslík a chlor.

Oxid chlorný Cl_2O b.v. 2 °C

Příprava reakcí chloru s oxidem rtuťnatým za chlazení vzniká Cl_2O :



Průmyslově se získává oxid chlorný reakcí chloru s vlhkým uhličitanem sodným:



Jde o žlutohnědý plyn, který se po zahřátí explozivně rozkládá.

Je *anhydridem* kyseliny chlorné:



Kyselina chlorná

vzniká při reakci chloru s vodou



- nestálá slabá kyselina ($pK_a = 7,47$ při 25 °C)
- postupně se rozkládá za vzniku kyslíku, chloru a kyseliny chlorečné.
- má silné oxidační účinky



- ⇒ oxiduje soli chromité na chromany,
- ⇒ hydroxid olovnatý na oxid olovičitý.

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny



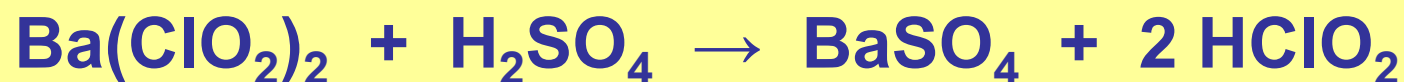
mimo σ -vazbu Cl – O se uplatňuje slabá interakce π_d mezi d orbitaly na atomu chloru a vhodně orientovaným p orbitalem na atomu kyslíku

- ve vodných roztocích značně hydrolyzují.
- Připravit se dají reakcí chloru se silně chlazenými roztoky alkalických hydroxidů, nebo elektrolýzou roztoků chloridu sodného při neoddělených elektrodových prostorech opět za silného chlazení.
- Roztoky chlornanů mají bělicí a desinfekční účinky.
- Roztokem chlornanu sodného je například čisticí a desinfekční prostředek známý jako **SAVO**.
- Ve velkých množstvích se rovněž vyrábí tzv. **chlorové vápno**, které má složení nejbližší vzorci **Ca(ClO)Cl** (chlorid-chlornan vápenatý), které slouží jako účinné desinfekční činidlo.
- Při vyšších teplotách se chlornany disproportionují za vzniku chlorečnanu a chloridu:



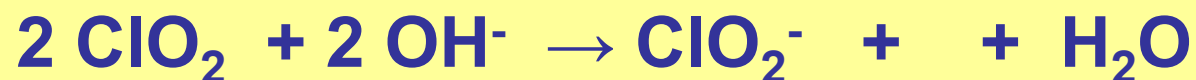
Kyselina chloritá a chloritany

- volná **kyselina chloritá** je velmi nestálá a je možno připravit její zředěné roztoky, například vytěsněním z jejích solí:



- středně silná kyselina s hodnotou $pK \approx 2$.
- má silné oxidační účinky

Chloritany vznikají vedle chlorečnanu reakcí oxidu chloričitého s roztoky alkalických hydroxidů:



Chloritany mají rovněž silné oxidační a dezinfekční účinky.

Anion má lomený tvar s úhlem O—Cl—O $110,5^\circ$ což je v souladu s předpokladem hybridizace sp^3 centrálního atomu.

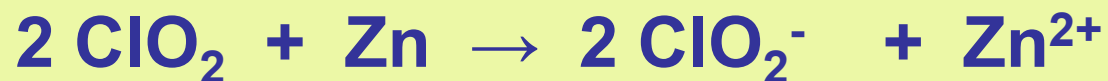
Vazby Cl—O mají z důvodů interakce π_d částečně násobný charakter.

Chloritany

- lze připravit reakcí oxidu chloričitého s roztoky peroxidů:



- nebo reakcí se zinkovým prachem



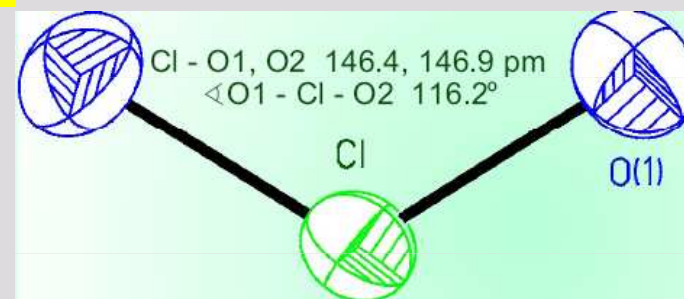
- zahříváním vodných roztoků se chloritany disproportionují:



Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Oxid chloričitý

b.v. 11°C



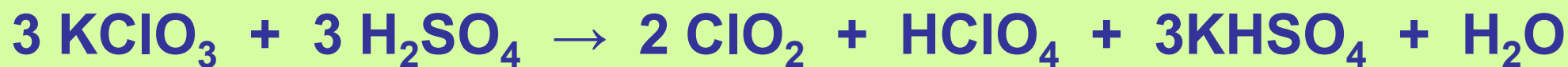
Žlutohnědý plyn, který lze snadno zkapalnit.

V kapalném stavu a ve vysokých koncentracích je značně nestálý a snadno exploduje.

Rozpouští se za vývoje tepla velmi dobře ve vodě, roztok je tmavozelený a obsahuje až 8 g oxidu na 1000 g vody.

Z tohoto roztoku lze získat hydrát oxidu chloričitého s proměnlivým složením

Vznik ClO₂



nebo lépe (bezpečněji) s kyselinou šťavelovou:



Pozor!

Přelití pevného chlorečnanu koncentrovanou kyselinou sírovou je velmi nebezpečné. V případě přítomnosti organických látek v takové směsi, dojde k okamžitému výbuchu. Pokud nejsou organické látky přítomny může explodovat samotný oxid chloričitý.

Ve velmi čisté podobě vzniká rovněž reakcí:



Laboratorně a průmyslově se získává reakcí:



Oxid chloričitý se uplatňuje:

- zejména v bělicím procesu při výrobě celulózy, neboť ji nepoškozuje
- jako dezinfekční prostředek v ochraně předmětů kulturního dědictví

Kyselina chlorečná



➤ v čisté podobě ji nelze připravit

➤ samovolně se rozkládá při koncentracích nad 30 % za vzniku chloru, kyseliny chloristé a kyslíku a při vyšších koncentracích vzniká ještě oxid chloričitý.



➤ Roztoky kyseliny chlorečné mají velmi silné oxidační účinky.

Chlorečnany

Chlorečnany vznikají disproportionací chloru v horkých roztocích hydroxidů alkalických kovů nebo alkalických zemin



Výroba chlorečnanu draselného Liebigovou metodou



Obě soli se rozdělují následnou krystalizací, založenou na velkých rozdílech v rozpustnosti obou solí ve vodě.

Dnes se však vyrábějí chlorečnany výhradně elektrolýzou téměř nasycených roztoků chloridu sodného při neoddělených elektrodových prostorech a za horka.

Vlastnosti chlorečnanů

Čisté chlorečnany alkalických kovů se termicky rozkládají za vzniku chloristanu:



ale současně také v přítomnosti nečistot, nebo katalytickým účinkem např. oxidu manganického již za nižších teplot.



Chlorečnan draselný je součástí pyrotechnických výrobků jako například směsi na výrobu zápalkových hlaviček.

Chlorečnan sodný – TRAVEX (herbucid)

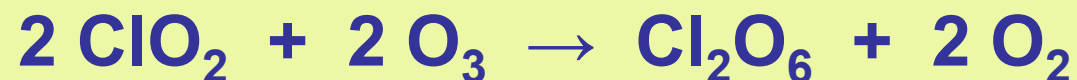
Pozor !

Směsi chlorečnanů s organickými látkami velmi snadno vybuchují!

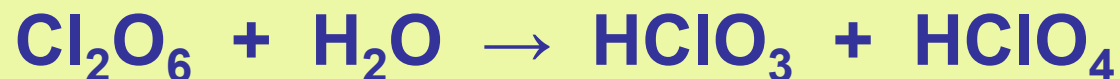
Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Oxid chlorový t. varu 4 °C

Tmavočervená kapalina, vzniká působením ozonu na oxid chloričitý



Hydrolyza vede k disproportionaci



S roztoky hydroxidů reaguje oxid chlorový za vzniku **ekvimolární směsi chlorečnanu a chloristanu**.

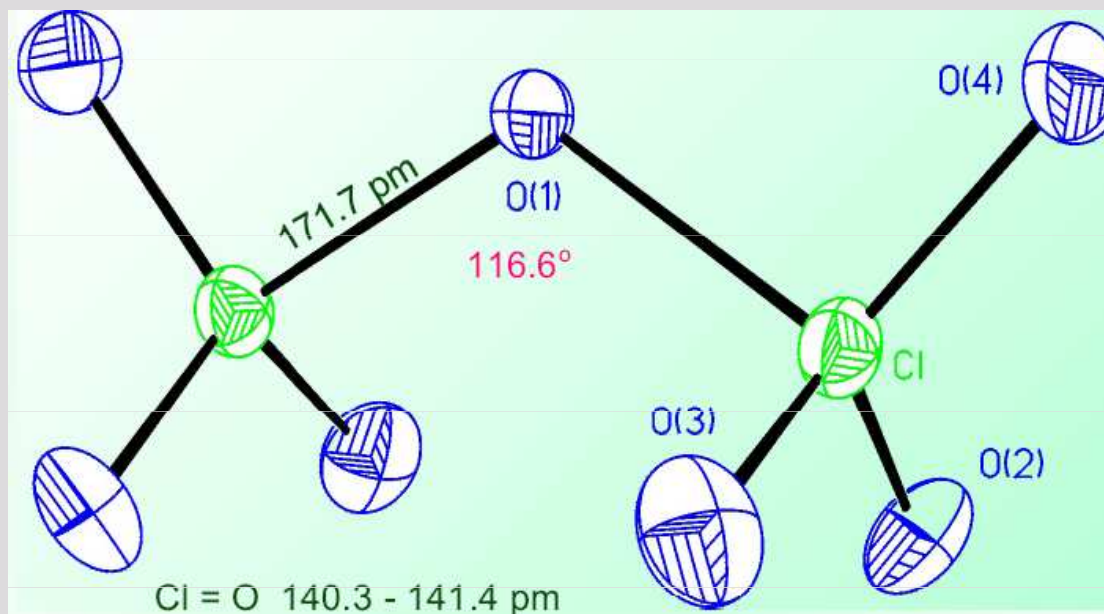
Reakce s chloridem nitrosylu



Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

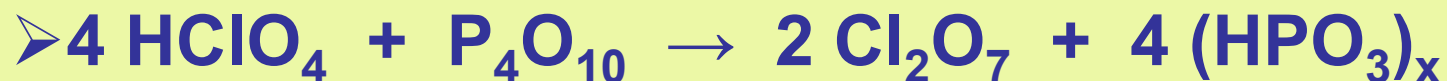
Oxid chloristý t. varu 83 °C

bezbarvá olejovitá kapalina



➤ Snadno vybuchuje prudkým zahřátím nebo stykem s organickými látkami

➤ Vzniká dehydratací bezv. kyseliny chloristé P_4O_{10} při teplotě -10 °C

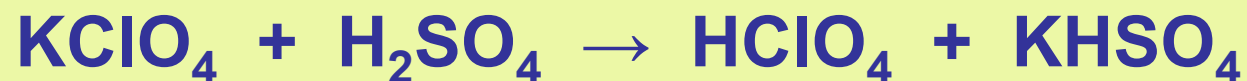


➤ Z reakční směsi ho lze získat snadno opatrnou vakuovou destilací

➤ Jeho reakcí s vodou vzniká zpět kyselina chloristá, je tedy jejím anhydridem

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chloristá



- Z reakční směsi se izoluje vakuovou destilací jako bezvodá.
- V prodeji je 72 % kyselina (azeotropní směs s teplotou varu 203 °C)
- Tato velmi silná kyselina (prakticky nesilnější známá kyselina) se s vodou mísí v každém poměru a její roztoky jsou stálé.
- S vodou tvoří pevný monohydrát, který je možno formulovat jako chloristan hydroxonia $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$

I tato kyslíkatá kyselina chloru má silné oxidační účinky, ale je kineticky značně inertní a ve zředěných roztocích probíhají její reakce velmi pomalu.

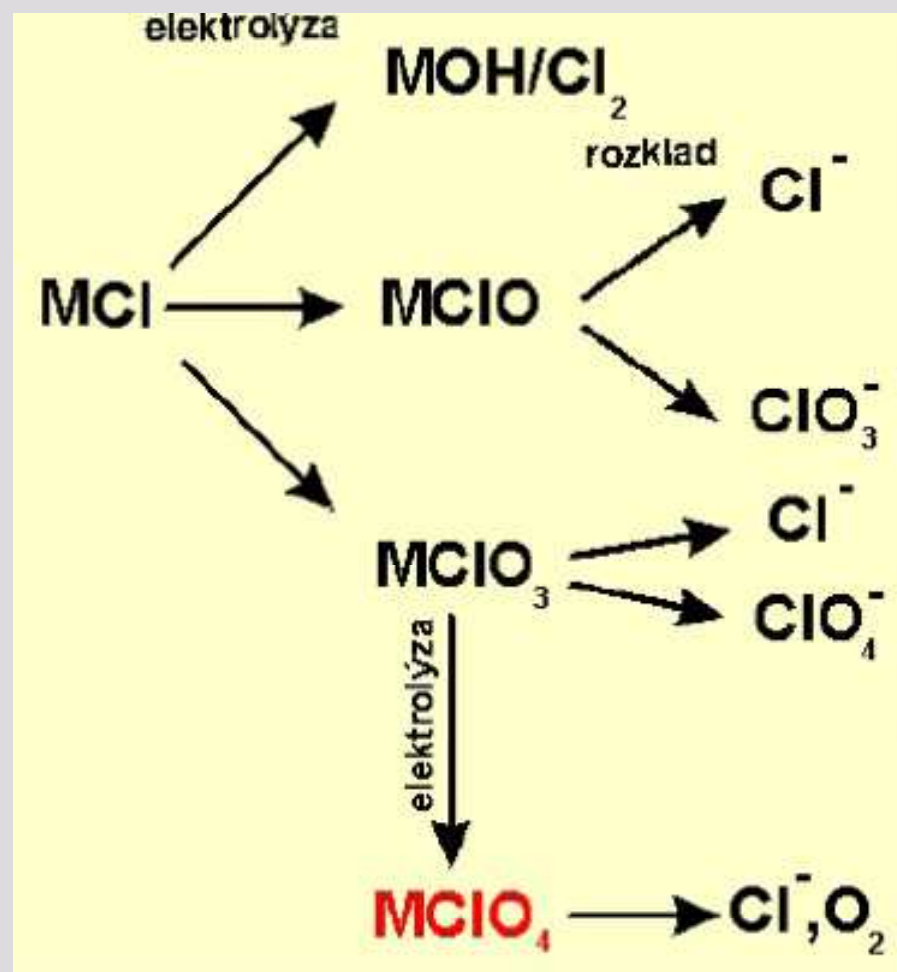
Pozor !

V koncentrovaném stavu již při koncentracích kolem 70 % však při styku s oxidovatelnými látkami, zejména organickými, vybuchuje.

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Chloristany

- **Chloristany** se průmyslově vyrábějí elektrolytickou oxidací chlorečnanů (ocelová katoda, anoda z platiny nebo oxidu olovičitého)
- Využití nacházejí zejména jako zdroj pro výrobu kyseliny chloristé a při výrobě **chloristanu amonného**, který slouží v současnosti k výrobě tuhých paliv pro pohonné systémy raket.
- **Chloristan draselný** je rovněž využíván jako součást pyrotechnických složí.
- **Chloristan hořečnatý** je silně hygroskopický a má využití jako sušidlo pod označením *anhydron*.
- **Chloristan hořečnatý** slouží rovněž jako pevný elektrolyt v tzv. suchých článcích.



Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Oxid bromný



S vodou reaguje oxid bromný za vzniku kyseliny bromné



Kyselina bromná

vzniká disproportionační hydrolyzou bromu (podobně jako u chloru)



Její soli vznikají rovněž obdobně jako je tomu u chloru, reakcí bromu s roztoky alkalických hydroxidů za silného chlazení:



Oxid bromičitý

je produktem reakce ozonu s bromem při teplotě $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ v CF_3Cl jako rozpouštědla:



Oxid bromičitý se disproportionuje v roztocích alkalických hydroxidů:



Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Kyselina bromičná



Chemicky se vodné roztoky kyseliny bromičné podobají kyselině chlorečné, mají silné oxidační účinky.

Volný brom se disproportionuje v horkých roztocích alkalických hydroxidů obdobně jako chlor:



Bromičnany

jsou termicky nestálé a při žíhání se rozkládají



Kyselina bromistá

Větší množství bylo poprvé připraveno oxidací bromičnanu vodným roztokem XeF₂:



Kyselinu bromistou lze bez rizika zahustit na koncentraci asi 55%.

Volná, koncentrovaná bromistá je silné oxidační činidlo, které rychle rozpouští i korozi vzdorné oceli.

Bromistany

V současnosti se však připravují bromistany výhradně reakcí:



Zředěné roztoky bromistanů se chovají jako mírná oxidační činidla.

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Oxidy jodu

Jediným pravým oxidem jodu je I_2O_5 +

I_4O_{12} oxid jodično-jodistý

Oxid jodičný

➤ lze získat termickou dehydratací kyseliny jodičné při 240 °C



➤ Dalším zahříváním nad 300 °C dochází k rozkladu oxidu na prvky.

➤ Oxid jodičný je anhydridem kyseliny jodičné.

Detekce
CO



Ostatní binární sloučeniny
jodu s kyslíkem

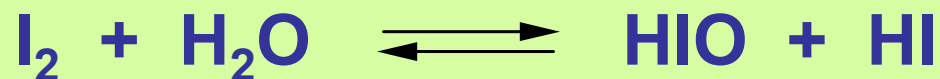
$\text{I}_2\text{O}_4 \approx$ jodičnan jodosylu $\text{I}^{\text{III}}\text{O}^+ \text{I}^{\text{V}}\text{O}_3^-$

$\text{I}_4\text{O}_9 \approx$ jodičnan joditý $\text{I}^{\text{III}}(\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3)_3$

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodná - nestabilní, velmi slabá kyselina

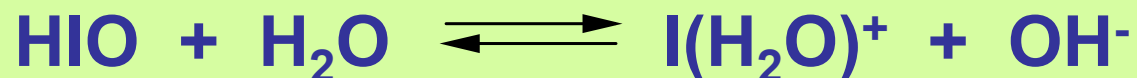
Vzniká podobně jako chloru a bromu reakcí prvku s vodou



nebo reakcí jodu s oxidem rtuťnatým



➤ Ve vodných roztocích se může ionizovat i jako zásada:

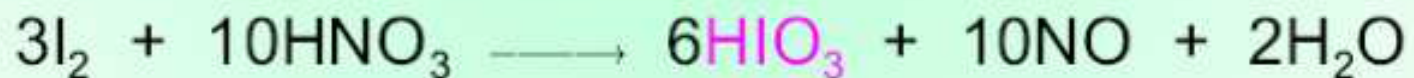


- Má oxidační účinky a rozkládá se disproportionačně na jodičnan a jodid.
- Její soli vznikají obdobně jako chlornany a bromnany reakcí volného jodu s chlazenými roztoky alkalických hydroxidů

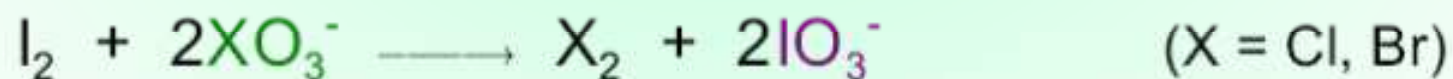


Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodičná



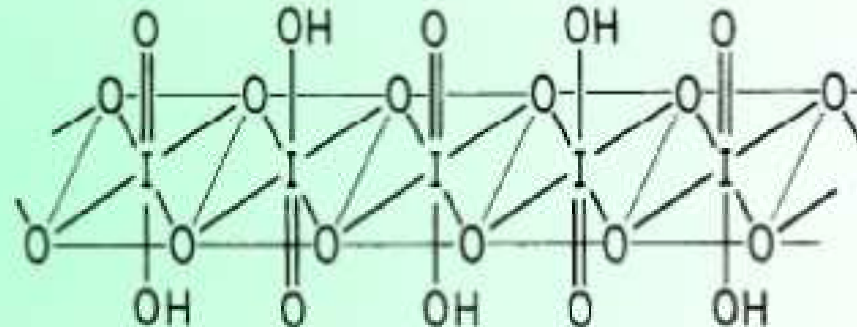
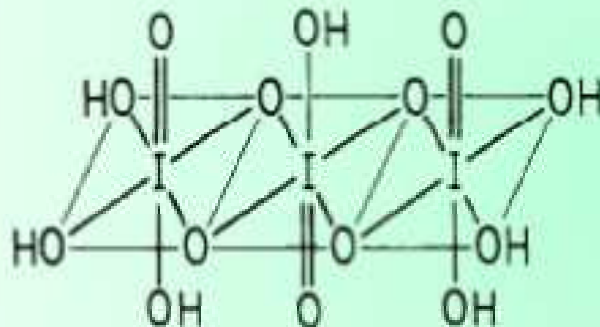
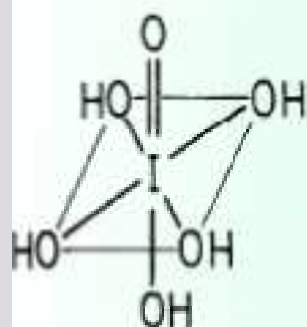
Jodičnany



Kyselina i soli mají silné oxidační účinky

Sloučeniny halogenů – Kyslíkaté sloučeniny

Kyseliny jodisté



kyselina
orthojodistá

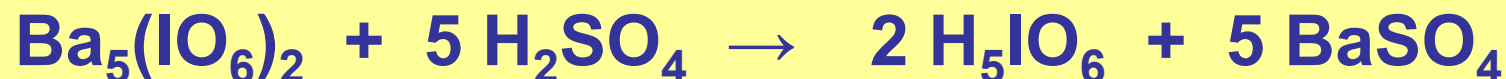
kyselina metajodistá

Tetraoxojodistany je možno připravit také oxidací jodičnanu chlornanem

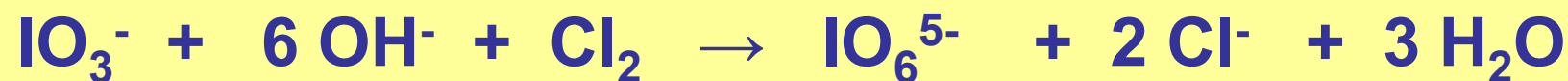


Kyselina pentahydrogenjodistá

Vzniká termickým rozkladem některých jodičnanů



Soli této kyseliny vznikají rovněž oxidací jodičnanů chlorem v alkalickém prostředí



Termický rozklad kyseliny probíhá na oxid jodičný, kyslík a vodu.

Vlastnosti kyseliny jodisté

- **Silné oxidační účinky,**
- **Oxiduje například ionty Mn(II) ve vodném prostředí kvantitativně až na manganistany.**
- **Na rozdíl od chloristanů, vystupuje anion ochotně jako ligand v komplexních sloučeninách**
- **Oktaedrické anionty hexaoxojodistanové mohou vázat bidentátně za vzniku chelátového kruhu**
- **Uplatňuje se jako jeden z ligandů stabilizujících centrální atomy ve vysokých oxidačních stupních.**

ASTAT

- Chemie astatu je málo prozkoumána (radioaktivní prvek s velmi krátkým poločasem přeměny)
- ^{211}At má poločas rozpadu 7,21 hodin, bez praktického významu.
- Astat může existovat v oxidačních stupních 0, -I, V a možná I (nebo III) a VII.
- Je jediným halogenem, který v oxidačním stupni 0 až V nepodléhá disproportionačním reakcím.
- Astat poskytuje interhalogenové sloučeniny typu AtX , extrahovatelné do chloridu uhličitého.
- Jediné praktické využití by mohlo být v lékařství, kde jeho použití k ničení nemocných tkání štítné žlázy by bylo vhodnější, než v současnosti praktikované aplikace radioaktivního jodu.