

HALOGENY

- prvky 17. skupiny : fluor (*Fluorum*), chlor (*Chlorum*), brom (*Bromum*), jod (*Iodum*), astat (*Astatium*)
- původně použil název *halogeny* J. S. Schweigger (1881) k označení chloru (solitvorný, jeho přímým působením na kovy se tvořily soli), později byl rozšířen na celou 17. skupinu
- sloučeniny halogenů jsou využívány již od nejstarších dob, význam chloridu sodného v lidské výživě byl znám už ve starověku
- prvním halogenem připraveným v elementární formě byl chlor (C. W. Scheele, 1779), jako poslední byl získán fluor (H. Moissan, 1886)
- astat nemá stabilní izotopy (nejstabilnější je ^{210}At) a všechny informace o tomto prvku a jeho sloučeninách byly získány radiochemickými metodami

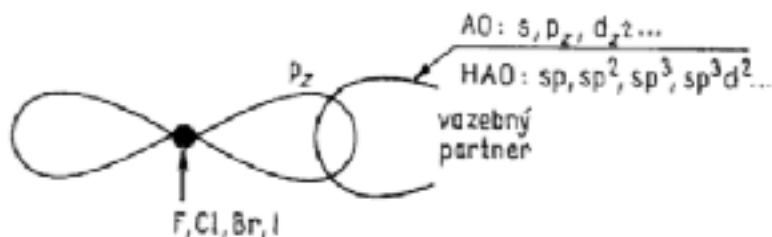
VLASTNOSTI:

- tvoří biatomické molekuly X_2 ve všech skupenských stavech
- všechny absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti
- fluor a jod jsou monoizotopické, brom a chlor mají po dvou izotopech
- malá disociační energie F_2 (o třetinu nižší než u Cl_2)
- teplota tání a varu ve skupině směrem dolů roste
- rozpouští se dobře v nepolárních rozpouštědlech, hůře v polárních rozpouštědlech (v 1 litru vody se rozpustí 2,3 litru chloru za vzniku chlorové vody)
- rozpustnost jodu ve vodě je velmi malá, podstatně větší je v roztoku jodidu draselného (v důsledku tvorby dobře rozpustného trijodidu draselného KI_3 ; jod má ze všech halogenů nejlepší katenační schopnosti pro tvorbu polyantiontů)
- oxidační stupně se s výjimkou fluoru (pouze -I a 0) pohybují v intervalu -I až +VII
- kladné oxidační stupně uplatňují pouze vůči kyslíku a elektronegativnějším halogenům

VAZEBNÉ MOŽNOSTI:

- elektronová konfigurace ns^2np^5 dva principálně rozdílné způsoby stabilizace při vytváření vazeb s jinými ionty
 - první způsob: do prostoru atomu halogenu je **přijímán elektron**, elektronová hustota na atomu nabývá konfigurace vzácného plynu ns^2np^6 a atom halogenu nabývá oxidačního čísla -I
 - druhý způsob: dochází k **odtržení elektronů**, elektronová hustota se zmenšuje, atom halogenu nabývá kladného oxidačního čísla
- **oxidační stav -I:**

- jestliže se atom halogenu váže s atomem elektroaktivního prvku, je vznik vazby obvykle podmíněn prostým překryvem orbitalu p_z halogenu a vhodného atomového orbitalu nebo hybridizovaného atomového orbitalu vazebného partnera:



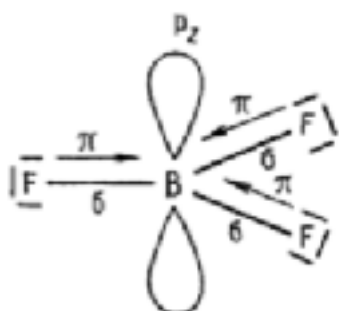
rozhodující vliv na charakter vazby má rozdíl elektronegativit zúčastněných atomů, je-li rozdíl malý, vazba má kovalentní charakter a malou polaritu; sdílený elektronový pár vzniklé vazby σ je jen mírně přetažen do prostoru atomu halogenu, vzniklou vazbu označuje vzorec $M^{\delta+} - Y^{\delta-}$, kde m je atom vazebného partnera a Y je halogen, typickými příklady látek s takovýmto typem vazby jsou např.: halogenidy nekovů (SF_6, TeI_4, CCl_4), halogenidy s halogenokomplexy nepřilíš elektroaktivních kovů ($TiCl_4, CdBr_4, HgCl_2$) a halogenovodíky (HF, HCl, HBr, HI)

- kladný oxidační stav:

- tvoří-li atomy halogenů vazbu s atomy kyslíku nebo s atomy jiného, elektronegativnějšího halogenu, mohou v takovém případě dosáhnout kladných oxidačních čísel, u většiny kyslíkatých sloučenin halogenů (kyslíkatých kyselin, jejich solí, oxidů halogenů aj.) předpokládáme hybridizaci sp^3 , vedoucí k obvyklé tetraedrické koordinaci středového atomu halogenu (např.: ClO_4^-, HIO_4 a Cl_2O_7); stejný typ hybridizace můžeme předpokládat i u níže koordinovaných atomů halogenů, rozdíl je v tom, že jeden, dva nebo tři hybridizované atomové orbitály středového atomu jsou obsazeny nevazebným elektronovým párem: 1 volný elektronový pár (BrO_3^- a HIO_3), 2 volné elektronové páry ($ClO_2^-, HClO_2$), 3 volné elektronové páry (ClO^-, HIO), v jiných případech předpokládáme: odlišnou hybridizaci, účast orbitalů d, hybridizaci sp^3d^2

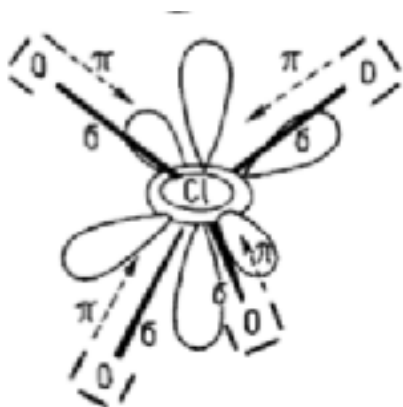
- ostatní způsoby vazby halogenů:

- u některých sloučenin halogenů pozorujeme zkrácení vazeb proti délkám, které bychom očekávali na základě předchozích představ; je to způsob existencí interakce π (tvorbou obvykle delokalizovaných vazeb π), proto např. předpokládáme, že krátká a pevná vazba B-F v molekule BF_3 je vedle interakce σ hybridizovaných orbitalů sp^2 středového atomu s orbitály p_z atomů fluoru podmíněna i delokalizací interakcí π dalšího orbitalu p fluoru s

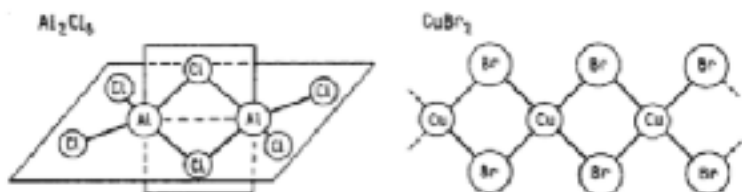


nehybridizovaným orbitalem p_z , středového atomu

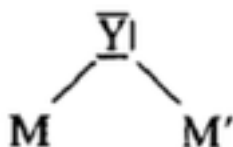
- obdobně je třeba chápat velmi kompaktní tetraedrický chloristanový anion s krátkými vazbami Cl-O jako útvar, který vedle interakce σ čtyř orbitalů sp^3 středového atomu chloru s orbitaly p_z čtyř atomů kyslíku vykazuje i interakci π , do níž jsou zapojeny vhodně orientované orbitaly p všech čtyř atomů kyslíku a prázdné orbitaly chloru:



- interakce π je běžným způsobem vazby halogenů v jejich sloučeninách
- atomy halogenů v oxidačním stavu -I jsou schopné vytvořit ještě další typ vazby a mohou ve funkci můstkových atomů dosáhnout i dvouvalznosti (např. dimerní molekula plynného chloridu hlinitého nebo lineární strukturní motiv v mřížce $CuBr_2$):



obě vazby vytvářené můstkovým atomem halogenu mají charakter interakce σ , druhá vazba vzniká tak, že původně nevazebný elektronový pár atomu halogenu projeví své nukleofilní vlastnosti a vytvoří donor-akceptorovou vazbu s elektrofílním atomem M' :



schopnost vytvářet můstkové atomy mají všechny halogeny

- posledním typem vazebné interakce, které se mohou účastnit atomy fluoru a chloru je vazba vodíkovým můstkem u fluorovodíku a chlorovodíku

VÝSKYT

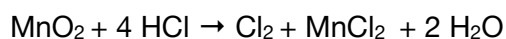
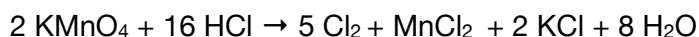
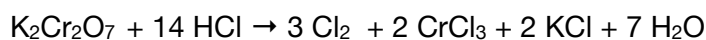
- v přírodě se halogeny vyskytují pouze ve sloučeninách: CaF₂ (kazivec), NaCl (sůl kamenná), KCl (sylvín)
- všechny halogeny jsou biogenními prvky
- obsah fluoru v zemské kůře je 0,03%, chloru 0,2%, bromu 0,001% a jodu 0,0001%
- izotopy astatu, které jsou součástí přirozených radioaktivních řad, mají velmi krátké poločasy rozpadu a v přírodě se mohou vyskytovat jen ve stopových množstvích

CHEMICKÁ REAKTIVITA

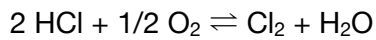
- reaktivita vysoká
- fluor je nejreaktivnějším prvkem, s vodíkem exploduje i při -250°C, s řadou prvků (bromem, jodem, sírou, fosforem, křemíkem a některými kovy) se slučuje za vzniku plamene
- některé kovy (měď, nikl) jsou vůči působení fluoru pasivovány vrstvičkou fluoridu
- fluor s kyslíkem reaguje v elektrickém výboji, s dusíkem se přímo neslučuje; prvky, s nimiž reaguje převádí zpravidla do nejvyšších možných kladných oxidačních stavů
- fluor oxiduje elektronegativní složky většiny sloučenin, příčinou je snadná disociace vazeb v molekulách F₂ a poměrně velká pevnost nově vytvořených vazeb fluoru s jinými prvky
- chlor se slučuje přímo s většinou prvků mimo kyslík a dusík, řada prvků se v chloru spaluje
- reaktivita bromu a jodu je poněkud nižší než u chloru
- chlor a brom tvoří s vodou krystalické klathráty
- jedinou známou oxokyselinou fluoru je kyselina fluorná, těžší halogeny tvoří větší počet sloučenin tohoto typu, řada z nich je však známa pouze v roztoku a ve formě solí, v čisté formě byly izolovány pouze kyselina chloristá, jodičná, hydrogen jodistá a pentahydrogenjodistá
- síla jednosytných oxokyselin halogenů významně vzrůstá se zvyšujícím se oxidačním číslem halogenu, v závislosti na halogenu se síla oxokyselin zvyšuje v pořadí I < Br < Cl

VÝROBA A VYUŽITÍ:

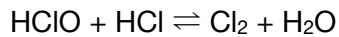
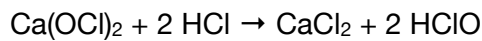
- fluor se vyrábí výhradně elektrolýzou taveniny KF.xHF (x = 1 až 3) v ocelových reaktorech vyložených Monelovým kovem (68 % niklu, 32 % mědi, stopy manganu a železa); katodou je nádoba reaktoru, anoda je grafitová, katodický a anodický prostor jsou odděleny přepážkou z Monelova kovu nebo diafragmou
- chlor je možno připravit elektrolyticky ve vodném roztoku, možná je i oxidace chlorovodíku silnými oxidovadly v kyselém prostředí



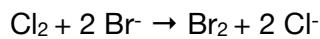
- oxidace chlorovodíku vzdušným kyslíkem (Deaconův proces používající chlorid měďnatý jako katalyzátor)



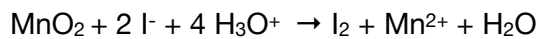
nebo rozklad chlorového vápna kyselinou chlorovodíkovou



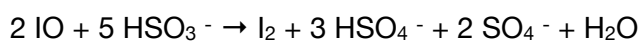
- brom a jod lze získat oxidací bromidů resp. jodidů chlorem



nebo oxidem manganičitým v kyselém prostředí



- v přípravě jodu je možno využít i redukce jodičnanů hydrogensířičitanem alkalického kovu

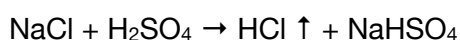
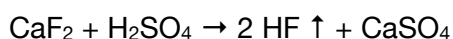


- v průmyslu slouží elementární fluor k přípravě fluoridu uraničitého UF_4 (meziprodukt při výrobě uranu) a fluoridu uranového UF_6 (využívá se pro separaci izotopů uranu)
- nejvíce chloru, bromu a jodu se spotřebuje k průmyslové syntéze anorganických i organických sloučenin, chlor navíc k bělení a k úpravě vody, sloučeniny bromu slouží jako retardéry hoření, jod k dezinfekci a jako katalyzátor

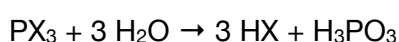
SLOUČENINY

- HALOGENVODÍKY HX

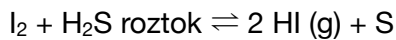
- všechny jsou bezbarvé, ostře páchnoucí, snadno zkapalnitelné plyny
- polarita a pevnost vazby se od flourovodíku k jodovodíku snižuje
- bod varu fluorovodíku je vzhledem k jeho malé molekulové hmotnosti relativně vysoký, příčinou je existence velmi pevných vodíkových můstků F-H...F v této látce
- molekuly fluorovodíku jsou asociovány ve všech skupenstvích, u ostatních halogenvodíků v plynné a kapalně fázi k asociaci nedochází
- kapalný flourovodík he výborným rozpouštědlem mnoha fluoridů, rozpouštění jiných látek je zpravidla spojeno s jejich solvolýzou a představuje často používanou metodu přípravy bezvodných fluoridů kovů
- ostatní halogenvodíky se pro takové účely používají zřídka
- halogenvodíky se připravují přímou syntézou z prvků, reakcí netěkavých kyselin s některými halogenidy kovů za zvýšené teploty



nebo hydrolýzou halogenidů fosforitých



- jodovodík se tvoří i reakcí sulfánu s vodnou suspenzí jodu (v plynné fázi reakce probíhá obráceně)



- vodné roztoky halogenvodíků se označují jako kyseliny halogenvodíkové, do prodeje přicházejí roztoky o koncentracích 40 % HF, 36 % HCl, 48 % HBr a 57 % HI
- všechny s vodou tvoří azeotropické směsi
- fluorovodík se s vodou prakticky neomezeně mísí a tvoří s ní tři krystalické sloučeniny

- KYSELINA FLUOROVODÍKOVÁ

- je slabou kyselinou v důsledku existence iontových párů snižujících aktivitu oxoniových kationtů v roztoku
- ostatní halogenvodíkové kyseliny jsou silné a jejich síla se zvyšuje od kyseliny chlorovodíkové k jodovodíkové, kyselina bromovodíková a jodovodíková jsou ve styku se vzduchem nestálé a uvolňují elementární halogen

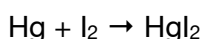
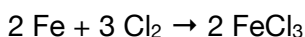
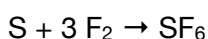
- HALOGENIDY

- jsou sloučeniny halogenů s elektropozitivnějšími prvky
- fluoridy se od ostatních halogenidů odlišují jak strukturou, tak i charakterem vazby
- jsou známy fluoridy všech prvků mimo helia, neonu a argonu
- některé fluoridy nekovů jsou vysoce inertní (uhlíčitý, dusitý, sírový), jiné naopak extrémně reaktivní (chloritý)
- halogenidy (především iontové) jsou většinou rozpustné ve vodě a z roztoku krystalují obvykle ve formě hydrátů, které se často barvou liší od bezvodých solí, některé z nich lze termicky dehydratovat, protože přitom podléhají hydrolyze, také některé halogenidy nekovů se snadno hydralyzují (chloridy boritý, křemičitý), jiné jsou naopak vůči působení vody inertní (chlorid uhlíčitý, fluorid sírový)
- soli některých polyatomických aniontů (CN^- , OCN^- , SCN^- , N) se halogenidům blíže podobají a tyto ionty se proto označují jako pseudohalogenidy, anionty halogenidové se často uplatňují jako terminální nebo můstkové ligandy v komplexech
- podle struktury se halogenidy dělí do tří skupin
 - iontové halogenidy - mezi které patří většina fluoridů kovů, ostatní halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin a některých přechodných kovů (chlorid skanditý, bromid lanthanitý), mají vysoké body tání a varu, se stoupající hodnotou poměru náboje k iontovému poloměru kovu se zvyšuje podíl kovalence ve vazbě ($\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{ScCl}_3$; TiCl_4 je již typicky kovalentní sloučenina), halogenidy alkalických kovů mají strukturu chloridu sodného nebo cesného, fluoridy větších kationtů M^{II} krystalují v mřížce fluoridu vápenatého, je-li kovový kation menší, uplatňuje se rutilová struktura
 - polymerní halogenidy - jsou atomy halogenů a kationty kovů spojeny kovalentními vazbami do řetězců (Cu^{2+} , Pd^{2+}) nebo vrstev (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), tvoří je chloridy, bromidy a jodidy kovů (M^{II} a M^{III}) se střední a vyšší elektronegativitou (1,5 až 2,2), mají

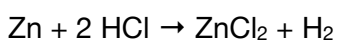
relativně nízké body tání a varu, jsou špatnými vodiči elektřiny, v plynné fázi obvykle tvoří monomerní nebo malé oligomerní molekuly (CdCl_2 , Al_2Cl_6)

- molekulové halogenidy - tvoří některé kovy ve vyšších oxidačních stupních (titan, cín, olovo, vanad, niob, molybden, wolfram, osmium), nekovy (uhlík, dusík, fosfor, síra) a polokovy (bor, křemík, arsen, antimon, selen, tellur), atomy halogenů a kovu jsou spojeny kovalentními vazbami do malých molekul s charakterem daltonidů, jsou špatnými vodiči elektřiny a obvykle snadno těkají

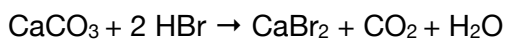
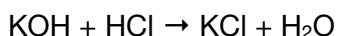
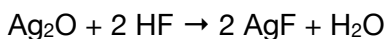
- k přípravě halogenidů se využívá reakcí prvků s elementárním halogenem



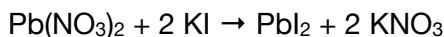
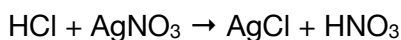
- rozpuštění neušlechtilých kovů v halogenvodíkových kyselinách



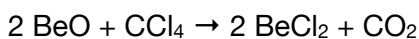
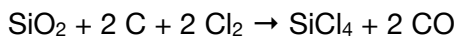
- reakcí oxidů a hydroxidů kovů nebo solí slabých kyselin s halogenvodíky



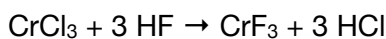
- působení halogenovodíkových kyselin nebo halogenidů alkalických kovů na roztoky solí kovů, jejichž halogenidy jsou rozpustné



- zahřívání některých oxidů s uhlíkem v atmosféře chloru nebo par chloridu uhličitého



- fluoridy lze připravit elektrolyticky nebo působením fluorovodíku na chloridy



- **DIFLUORID TETRAKYSLÍKU O_4F_2**

- připravený analogicky je velmi nestabilní a rozkládá se už při -183°C

- všechny oxidy chloru jsou nestálé, endotermické, často explozivní látky, které nelze připravit přímo z prvků

- některé z nich mají charakter krátce existujících radikálů (ClO), jiné nejsou zatím dostatečně charakterizovány (Cl_2O_3 , ClO_4)

- **OXID CHLORNÝ Cl_2O**

- b. v. 2°C , nad bodem varu se rozkládá

- je žlutohnědý plyn, který se velmi dobře rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny chlorné (je jejím anhydridem)

- jeho molekula je lomená

- je velmi silným oxidovadlem, které se připravuje reakcí chloru s oxidem rtuťnatým
$$2 \text{Cl}_2 + 2 \text{HgO} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$$

- **OXID CHLORIČITÝ ClO_2**

- je žlutozelený plyn kondenzující na hnědočervenou explozivní kapalinu
- lomená molekula, má charakter radikálu, ale snahu tvořit dimer nejeví
- je silným oxidovadlem, ve vodě se rozpouští na tmavozelený roztok, z něhož lze získat jeho krystalické hydráty $\text{ClO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ až 10)
- v alkalických vodných roztocích rychle hydrolyzuje na chloritan a chlorečnan, v neutrálních roztocích fotochemicky disproportionuje na směs kyseliny chlorovodíkové a chlorečné
- připravuje se reakcí chlorečnanu draselného s kyselinou šťavelovou
$$2 \text{KClO}_3 + 2 (\text{COOH})_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{CO}_2 + (\text{COOK})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

- **OXID CHLOROVÝ Cl_2O_6**

- tmavočervený kapalný
- je méně explozivní než oxid chlorný
- v krystalickém stavu je tvořen ionty ClO_2^+ a ClO_4^- (chloristan chlorylu), v plynném skupenství existuje zřejmě rovnováha mezi monomerm ClO_3 a dimerem Cl_2O_6
- hydrolyzou poskytuje ekvimolární směs kyselin chlorečné a chloristé
- připravuje se působením ozonu na oxid chloričitý

- **OXID CHLORISTÝ Cl_2O_7**

- je bezbarvá olejovitá kapalina
- molekula je symetrická s můstkem Cl-O-Cl
- je anhydridem kyseliny chloristé, jejíž dehydratací oxidem fosforečným při nízké teplotě vzniká
- je nejstálějším z oxidů chloru, přesto při zahřátí nebo nárazu vybuchuje

- **OXID BROMNÝ Br_2O A BROMIČITÝ BrO_2**

- oba jsou stálé jen při nízkých teplotách
- alkalickou hydrolyzou poskytuje oxid bromný bromnany, oxid bromičitý bromidy a bromičnany (na rozdíl od oxidu chloričitého, který tímto způsobem disproportionuje na chloritany a chlorečnany)
- oxid bromný vzniká působením par bromu na oxid rtuťnatý, oxid bromičitý se připravuje reakcí bromu s ozonem

- **OXID JODIČNÝ I_2O_5**

- jediný oxid halogenů vznikající exotermickou reakcí

- je znám již téměř 200 let (J. L. Gay-Lussac a H. Davy, 1813), avšak předpokládaná symetrická struktura jeho molekuly $O_2I-O-IO_2$ byla spolehlivě potvrzena poměrně nedávno (1970)
- termicky (nad $300\text{ }^\circ\text{C}$) se oxid jodičný rozkládá na jod a kyslík, s koncentrovanými kyselinami poskytuje soli jodosylu IO^+
- připravuje se dehydratací kyseliny jodičné, kterou reakcí s vodou opět poskytuje
- je silným oxidovadlem, které lze použít pro kvantitativní stanovení oxidu uhelnatého

- KYSELINA FLUORNÁ HOF

- byla ve važitelném množství připravena fluorací ledu (1971)
- její molekula je lomená
- těkavostí se podobná fluorovodíku, který často obsahuje jako příměs
- je nestálá, už za laboratorní teploty se rozkládá na fluorovodík a dikyslík ($\tau_{1/2} = 30\text{ min.}$)
- s vodou rychle reaguje za tvorby peroxidu vodíku, fluorovodíku a dikyslíku

- KYSELINA CHLORNÁ HClO

- vzniká spolu s kyselinou chlorovodíkovou reakcí chloru s vodou
- je silným oxidačním činidlem oxidujícím chlorovodík na chlor, sirouhlík na oxidy uhličitý a sírový, sulfidy na sírany a soli chromité na chromany
- z roztoku ji nelze izolovat, rozkládá se zahřátím nebo fotolyticky na kyslík, chlor a kyselinu chlorečnou
- je velmi slabou kyselinou ($pK_a = 7,47$)
- chlornany $M^I ClO$ a $M^{II}(ClO)_2$ vznikají zaváděním chloru do vodných roztoků příslušných hydroxidů nebo elektrolýzou roztoků chloridů (nejstálejší jsou chlornany lithný, vápenatý, strontnatý a barnatý)
- patří k nejsilnějším oxidovadlům, při zvýšené teplotě disproportionují na chloridy a chlorečnany. Používají se jako bělicí a desinfekční prostředky

- KYSELINA BROMNÁ HBrO

- vzniká spolu s kyselinou bromovodíkovou reakcí bromu s vodou, rovnováha této reakce je však posunuta více vlevo než při analogické reakci chloru
- je slabší kyselinou než kyselina chlorná ($pK_a = 8,69$)
- bromnany $M^I BrO$ vznikají zaváděním bromu do vodných roztoků hydroxidů nebo elektrolýzou roztoků bromidů
- z roztoku krystalují hydratované soli stálé pouze do teploty $0\text{ }^\circ\text{C}$
- jsou silnými oxidovadly, při zvýšené teplotě disproportionují na bromidy a bromičnany

- KYSELINA JODNÁ HIO

- se tvoří analogicky jako kyseliny chlorná a bromná a je v této trojici nejslabší kyselinou ($pK_a = 10,64$) schopnou ionizace i jako velmi slabá zásada ($pK_b = 9,49$)
- působí oxidačně, je nestálá a snadno disproportionuje na kyselinu jodičnou a jod
- analogicky se chovají i její soli jodnany MIO

- KYSELINA CHLORITÁ HClO₂

- je nejméně stálou oxokyselinou chloru existující jen ve zředěných vodných roztocích (kyselina bromitá a joditá, pokud vůbec existují, pak jen krátce ve zředěných vodných roztocích)
- připravuje se rozkladem chloritanu barnatého kyselinou sírovou
- má silnější oxidační vlastnosti než kyselina chlorná a je i silnější kyselinou ($pK_a \approx 2$).
- chloritany $MClO_2$ se připravují redukcí alkalického roztoku oxidu chloričitého peroxidem vodíku
- chloritany těžkých kovů jsou explozivní
- bromitany jsou velmi nestálé a možnost existence joditanů dosud nebyla spolehlivě potvrzena

- KYSELINA CHLOREČNÁ HClO₃

- vzniká rozkladem chlorečnanu barnatého kyselinou sírovou.
- její koncentrace v roztoku může dosáhnout nejvýše 40 %, je silným oxidačním činidlem i silnou kyselinou
- chlorečnany $MClO_3$ se připravují disproportionací chlornanů za tepla (zaváděním chloru do horkých roztoků hydroxidů alkalických kovů) nebo elektrolyzou horké solanky v elektrolyzérch bez diafragmy
- anion ClO_3^- má tvar trigonální pyramidy
- chlorečnany jsou slabšími oxidovadly než chlornany a chloritany (přesto s hořlavými látkami tvoří výbušné směsi), zahříváním disproportionují na chloridy a chloristany

- KYSELINA BROMIČNÁ HBrO₃

- vzniká oxidací bromu ve vodném roztoku kyselinou chlornou nebo rozkladem bromičnanu vápenatého kyselinou sírovou
- podobá se kyselině chlorečné, její roztok lze zahustit na $\approx 50\%$ koncentraci (při vyšších koncentracích nastává rozklad na brom a kyslík)
- bromičnany $MBrO_3$ jsou blízce příbuzné chlorečnanům, průběh jejich termického rozkladu je ovlivněn kationtem (vedle kyslíku vzniká buď brom a oxid kovu anebo bromid kovu), disproportionace na bromidy a bromistany je termodynamicky nevýhodná a proto neprobíhá

- KYSELINA JODIČNÁ HIO_3

- je nejstálější z oxokyselin jodu, kterou lze získat i v krystalickém stavu
- připravuje se oxidací jodu ve vodném prostředí
- dobře se rozpouští ve vodě, má slabší oxidační účinky než kyselina bromičná
- je silnou kyselinou ($\text{pK}_a = 0,77$), ale slabší než kyseliny chlorečná a bromičná
- jodičnany MIO_3 lze připravit analogicky jako bromičnany, jejich krystalizací z roztoků s nadbytkem kyseliny jodičné mohou vznikat i hydrogenjodičnany $\text{MH}(\text{IO}_3)_2$ a $\text{MH}_2(\text{IO}_3)_3$
- disproportionace na jodidy a jodistany je termodynamicky nevýhodná a proto neprobíhá, průběh a produkty termického rozkladu jsou analogické jako u bromičnanů
- vysoká stálost jodičnanů umožňuje vytěsnění lehčích halogenů z aniontů XO_3^- jodem

- KYSELINA CHLORISTÁ HClO_4

- je bezbarvá olejovitá kapalina, která se připravuje působením kyseliny sírové na chloristan draselný
- je nejstálější oxokyselinou chloru, vakuovou destilací ji lze získat bezvodou (v tomto stavu s organickými látkami prudce exploduje)
- monohydrát kyseliny chloristé $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ je za laboratorní teploty krystalická látka
- jde o silné, ale ve vodném roztoku nepříliš razantní (vzhledem k vysoké kinetické aktivační bariéře) oxidovadlo a současně o jednu z nejsilnějších anorganických kyselin ($\text{pK}_a = -11$)
- chloristany MClO_4 vznikají termickým rozkladem chlorečnanů, k jejich přípravě se však výlučně využívá elektrolytická oxidace chlorečnanů
- většina nepříliš reaktivních chloristanů je dobře rozpustná ve vodě (poměrně málo se rozpouštějí chloristany alkalických kovů a chloristan amonný)
- žháním se rozkládají na chloridy a kyslík
- aniont chloristanový se zřídka uplatňuje jako ligand v komplexech

- KYSELINA BROMISTÁ HBrO_4

- byla připravena z bromistanu sodného pomocí ionexu
- Je schopna existence pouze v roztocích (rozkládat se začíná, překročí-li její koncentrace 55 %). Ve zředěném vodném roztoku je nepříliš účinným oxidovadlem a silnou kyselinou
- bromistany MBrO_4 lze připravit elektrolýzou bromičnanů nebo účinkem fluoridu xenonátého či elementárního fluoru na roztok bromičnanu (1969; předchozí neúspěchy pokusů o jejich přípravu byly dány faktem, že ozon a peroxidisírany zřejmě z kinetických důvodů nejsou schopny bromičnany na bromistany oxidovat, přestože podle hodnot redoxních potenciálů by tyto reakce měly probíhat)
- bromistany jsou méně stálé než bromičnany, zatímco chloristany jsou naopak stálější než chlorečnany

- KYSELINA HYDROGENJODISTÁ HIO_4

- lze připravit opatrnou vakuovou dehydratací ($100\text{ }^\circ\text{C}$) kyseliny pentahydrogenjodisté (další dehydratací nevzniká I_2O_7 , ale uvolňuje se kyslík a tvoří se oxid jodičný)
- v roztoku přechází opět na $\text{H}_4\text{IO}_6^{4-}$
- její soli vznikají oxidací jodičnanů alkalických kovů v zásaditém prostředí chlornany