Kristýna Dostalová (407014)

**Halogeny (F,Cl)**

Nekovové prvky (9F, 17Cl), skupina 17.

Elektronové konfigurace ns2 np5

Fluor má specifické chemické vlastnosti (díky elektronegativitě a nepřítomnosti d orbitalů)

Konfigurace umožňuje dva rozdílné způsoby stabilizace při vytváření vazeb s jinými atomy.

Oxidační stav –I

Pokud se atom halogenu váže s atomem elektropozitivního prvku, je vznik vazby podmíněn prostým překryvem orbitalu pZ halogenu a vhodného AO nebo HAO vazebného partnera

* Rozhodující vliv na charakter vazby má rozdíl elektronegativit atomů
* Malý rozdíl -> vazba má kovalentní charakter a malou polaritu

Sklon k tvorbě takových vazeb vzrůstá s elektronegativitou. U fluoru představuje dosažení –I.

Kladné oxidační stavy:

Tvoří-li atomy halogenů vazbu s atomy kyslíku nebo jiného elektronegativnějšího halogenu, mohou dosáhnout kladného oxidačního čísla. (vznik vazby vysvětlujeme hybridizací s, p orbitalů, popř. i d atomů halogenů a překryvem vzniklých HAO s orbitaly atomů obklopujících halogen)

Ostatní způsoby vazby halogenů:

U některých sloučenin halogenů pozorujeme zkrácení vazeb proti délkám, které bychom očekávali na základě předchozích představ. Je to způsobeno interakcí π (tvorbou vazeb π).

Interakce π je běžným způsobem vazby halogenů. Atomy halogenů v oxidačním čísle –I jsou schopné vytvořit další typ vazby a mohou ve funkci můstkových atomů dosáhnout i dvouvaznosti. Obě vazby tvořené můstkovým atomem halogenu mají charakter interakce σ. Schopnost tvořit můstkové atomy mají všechny halogeny.

Chemické vlastnosti halogenů

* Elementární halogeny jsou mimořádně reaktivní, fluor zle označit za nejreaktivnější
* Reakce fluoru jsou vysoce exotermické a mají povahu hoření, někdy proběhnou explozivně.
* Z prvků se s ním neslučuje pouze dusík
* Elektropozitivní prvky reagují s fluorem ochotně, ale některé kovy se při reakci pokryjí vrstvou fluoridů, brání dalšímu průběhu reakce.
* Při všech reakcích působí fluor oxidačně a sám přechází do ox. stavu –I.
* Reaktivita i oxidační schopnosti klesají F > Cl > Br > I
* Mnohé méně ušlechtilé kovy reagují, ale na povrchu se pasivují.
* Chlor, (brom, jod) mohou při reakci s některými sloučeninami přecházek do kladného ox. stavu.

Binární sloučeniny halogenů

Halogenovodíky:

* Binární sloučeniny HF, HCl, (HBr, HI)
* Plynné látky, nízkomolekulární charakter (HF bod varu 19,5°Cm HCl -85°C)
* Těkavost HF je ve srovnání s těkavostí jiných halogenovodíků abnormálně malá (mezi molekulami fluorovodíku jsou velmi silné vazby vodíkovým můstkem)
* Kovalentní binární sloučeniny vodíku
* Lze je snadno připravit, nejlépe vytěsnit je jako těkavé látky z halogenidů působením silných minerálních kyselin:

CaF2 + H2SO4 = 2HF + CaSO4

NaCl + H2SO4 = HCl + NaHSO4

* Příprava HF termickým rozkladem hydrogenfluoridů

KHF2 = KF + HF

* Všechny halogenovodíky lze získat syntézou z prvků:

H2 + Y2 = 2HY (Y = F, Cl, Br, I)

* Ale reakce fluoru s vodíkem probíhá explozivně
* Halogenovodíky jsou silné kyseliny. Nejslabší je HF
* Vodné roztoky halogenovodíků (pod názvem kyselina fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková, jodovodíková) se používají v chemické s technické praxi.
* Chlorovodík (jodovodík, bromovodík) se mohou chovat také redukčně

Halogenidy:

* Binární sloučeniny halogenů se všemi prvky s výjimkou vodíku, kyslíku a dusíku
* Jsou buď skutečnými nebo (NaCl, CdBr2, BiI3 aj.) nebo pouze hypotetickými (SCl2, TeI4, SF6 aj.) solemi halogenovodíků.
* Podle charakteru vazby rozlišujeme halogenidy iontové a halogenidy kovalentní

Iontové halogenidy:

* Halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin, lanthanoidů, některých elektropozitivních kovů.
* Malá těkavost, křehkost krystalů, elektrická vodivost tavenin.

Kovalentní halogenidy:

* Některé ušlechtilejší kovy a nekovové prvky
* Některé jsou nízkomolekulární a jiné vysokomolekulární
* halogeny jsou v nich v oxidačním stavu –I, vazba je tím iontovější, čím větší je rozdíl elektronegativit prvků a čím nižší je oxidační stav elektropozitivního prvku ve sloučenině.
* Bezvodé binární halogenidy lze připravit chemickými reakcemi několikerého typu:

1. syntetizovat je přímým sloučením prvků:

Ti + 2Cl2 = TiCl4

S + 3F2 = SF6

2Fe + 3Br2 = 2FeBr3

Hg + I2 = HgI2

2. reakce málo ušlechtilých kovů s halogenovodíky:

Cd + 2HCl = CdCl2 + H2

Ca + 2HBr = CaBr2 + H2

Nebo běžněji rozpuštěním oxidů, hydroxidů či uhličitanů kovů v halogenovodíkových kyselinách:

MgO + 2HCl = MgCl2 + H2O

KOH + HI = KI + H2O

CaCO3 + 2HCl = CaCl2 + H2O + CO2

 3. pro přípravu málo rozpustných halogenidů lze využít srážecí reakce:

 AgNO3 + NaCl = AgCl + NaNO3

4. technicky významná je příprava halogenidů z oxidů kovů -> redukční halogenace při zvýšených teplotách.
Al2O3 + 3C + 3Cl2 = 2AlCl3 + 3CO

5. mnohé z halogenidů lze připravit rozpouštěním kovů, jejich oxidů, hydroxidů, uhličitanů v halogenovodíkových kyselinách pouze v hydratované formě. (k přípravě bezvodých halogenidů slouží dehydratace)

Halogenidy podle chování k vodě:

* Halogenidy silně elektropozitivních kovů, výrazně iontové, podléhají pouze elektrolytické disociaci
* Halogenidy hydrolyzující, elektropozitivní část molekuly je velmi málo bazická, podléhá hydrolytické reakci
* Některé se buď jen bez disociace rozpouštějí, nebo s vodou nereagují

Oxidačně-redukční vlastnosti jsou rozmanité, souvisejí se stabilitou oxidačního stavu, který vykazue elektropozitivní prvek.

Polyhalogenidy:

Halogenidové ionty vznikající disociací halogenidů ve vodném roztoku.

Interhalogeny:

Halogeny mají schopnost tvořit binární sloučeniny mezi sebou -> interhalogeny.

* Jsou značně reaktivní, halogenační činidla

Binární sloučeniny halogenů (F,Cl) s kyslíkem

OF2 – fluorid kyslíku

* Plynná látka, světložlutá barva, stálá, oxidační vlastnosti
* Příprava reakcí elementárního fluoru s 2% vodným roztokem NaOH:
2F2 + 2NaOH = 2NaF + OF2 + H2O
* Přímou syntézou z kyslíku a fluoru, vedle OF2 vznikají také další velmi nestálé sloučeniny

Cl2O – oxid chlorný

* Příprava působením elementárního chloru na oxid rtuťnatý za snížené teploty.

HgO + 2Cl2 = Cl2O + HgCl2

* Molekula má lomenou strukturu s jednoduchými vazbami σ
* Těkavá látka endotermické povahy, snadno exploduje při zahřátí.

ClO2 – oxid chloričitý

* Těkavá látka, žlutozelené barvy (plyn) nebo červenohnědé (kapalina)
* Příprava vytěsněním kyseliny chlorečné z chlorečnanu draselného kyselinou sírovou a její disproporcionací:

3KClO3 + 3H2SO4 = 2ClO2 + HClO4 + 3KHSO4 + H2O

* Bezpečnější je příprava reakcí chlorečnanu draselného se šťavelovou kyselinou za přítomnosti zředěné kyseliny sírové (jinak explozivní)

2KClO3 + 2H2SO4 + H2C2O4 = 2ClO2 + 2CO2 + 2KHSO4 + 2H2O

* Nízkomolekulární endotermická látka, molekula je lomená, obsahuje jeden nepárový elektron
* Obě vazby σ jsou provázeny delokalizovavou vazbou π.
* Dobře se rozpouští ve vodě, ale nereaguje s ní, tvoří pouze žlutý krystalický hydrát ClO2.6H2O.
* Silné oxidační účinky, je technicky významnou sloučeninou chloru.

Cl2O7 – oxid chloristý:

* Získává se dehydratací kyseliny chloristé účinkem P2O5 při nízké teplotě:
2HClO4 + P2O5 = Cl2O7 + 2HPO3
* (s vodou poskytuje kyselinu chloristou: Cl2O7 + H2O = 2HClO4) -> je jejím anhydridem
* Přesto, že je relativně stálý, může být iniciován jeho explozivní rozpad. Působí oxidačně.

Ternární kyslíkaté sloučeniny halogenů

* Především kyslíkaté kyseliny halogenů a jejich solí
* Oxokyselina fluoru neexistuje
* Nejsilnější kyselinou je HClO4, (nejslabší je HIO)
* Nejvýraznější oxidační účinky pozorujeme u kyseliny chlorné a chlornanů

Kyselina chlorná a chlornany:

* Mezi atomy kyslíku a chloru existuje vedle vazby σss i slabá interakce podmíněná přítomností prázdných orbitalů d na atomu chloru.
* Kyselinu chlornou lze připravit v roztoku nejlépe reakcí chloru s vodou:
Cl2 + H2O = HClO + HCl
* Koncentrovanější roztoky kyseliny chlorné nelze připravit, neboť kyselina je látka nestálá. Rozkládá se zahříváním, působením světla i zvyšováním koncentrace jejích vodných roztoků.
* Kyselina chlorná má silné oxidační účinky. Je kyselinou velmi slabou.

Chlornany:

* Její alkalické soli
* Nejlépe se připravují tak, že do zředěných a vychlazených roztoků hydroxidů alkalických kovů se zavádí elementární chlor -> dochází k disproporcionační reakci:

Cl2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H2O

* Silné oxidační účinky, nestálé
* Připravíme-li je v tuhém stavu snadno se rozkládají působením světla a vzdušné vlhkosti, zahřátím disproporcionují na chlorečnan a chlorid:
3NaClO = 2NaCl + NaClO3

Kyselina chloritá a chloritany:

* Velmi nestálá, lze připravit pouze její zředěné vodné roztoky
* Stálejší jsou její soli – chloritany
* Výchozí látkou pro přípravu chloritanů může být oxid chloričitý, který necháme reagovat s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu:
2ClO2 + 2OH– = ClO2– + ClO3– + H2O
* Tvoří se chloritan a chlorečnan
* Kyselina chloritá a chloritany jsou silná oxidovadla

Kyselina chlorečná a chlorečnany:

* Atomová skupina ClO3 má tvar pyramidy
* Vazby Cl-O jsou výrazně zesíleny a zkráceny interakcí π
* Kyselina chlorečná: nestálá, nelze připravit vodné roztoky v koncentraci větší než 40%.
* Vhodnou cestou k přípravě vodných roztoků kyseliny jsou reakce:

Ba(ClO3)2 + H2SO4 = BaSO4 + 2HClO3

2KClO3 + H2[SiF6] = K2[SiF6] + 2HClO3

* Kyselina chlorečná je silná kyselina, výrazné oxidační účinky

Chlorečnany:

* Lze připravit disproporcionací chlornanů, výhodnou cestou k jejich přípravě je zavádění elementárního chloru do horkého a dostatečně koncentrovaného (20%) vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu:
3Cl2 + 6KOH = KClO3 + 5KCl + 3H2O
* Tuhé chlorečnany jsou relativně stálé, ale mají silné oxidační účinky.

Jejich rozklad nebo oxidační působení může někdy probíhat explozivně.

Při zahřátí chlorečnany alkalických kovů disproporcionují, poskytují chloristany a chloridy, případně při vyšší teplotě chlorid a kyslík.

Kyselina chloristá a chloristany:

Kyselina chloristá:

* Jedna z nejsilnějších anorganických kyselin
* Ze solí může být vytěsněna koncentrovanou kyselinou sírovou:

KClO4 + H2SO4 = KHSO4 + HClO4

* Jediná oxokyselina chloru, kterou lze připravit jako chemické individuum
* Bezbarvá viskózní kapalina, nebezpečná (v koncentrovaném stavu se může při styku s organickými látkami explozivně rozkládat).
* Silné oxidační vlastnosti, po zředění vodou téměř zanikají
* Roztoky kyseliny i jejich solí lze redukovat jen nejsilnějšími redukčními činidly.

Chloristany:

* Příprava reakcí hydroxidů, oxidů nebo uhličitanů kovů s volnou kyselinou chloristou:

LiOH + HClO4 = LiClO4 + H2O

MgO + 2HClO4 = Mg(ClO4)2 + H2O

CuCO3 + 2HClO4 = Cu(ClO4)2 + H2O + CO2

Výroba a použití technicky významných sloučenin fluoru:

Minerál kazivec (fluorit) CaF2 je surovinovou základnou pro výrobu elementárního fluoru a sloučenin.

Elementární fluor se uplatňuje při výrobě fluoridů, v metalurgii.

Jeho technicky významnými sloučeninami jsou fluorovodík a fluoridy.

Výroba fluorovodíku:

Zahříváním kazivce s koncentrovanou kyselinou sírovou se uvolní plynný fluorovodík:
CaF2 + H2SO4 = CaSO4 + 2HF

* Nejčastěji se vyrábí a transportuje ve formě 40% vodného roztoku.
* Surovina pro výrobu fluorovaných organických sloučenin, fluoroplastů, freonů, ve sklářství, v metalurgii, při výrobě některých velmi čistých anorganických sloučenin.

Výroba fluoridů:

Úplnou nebo částečnou neutralizací kyseliny fluorovodíkové oxidy, hydroxidy nebo uhličitany příslušných kovů.

Zahříváním oxidů a hydroxidů kovů s fluorokřemičitany, fluorohlinitany, fluoroboritany:

2B2O3 + 3Na[BF4] = 4BF3 + 3NaBO2

3ZrO2 + 2Na2[SiF6] = 3ZrF4 + 2Na2SiO3

Další možnost je přímá syntéza z prvků nebo působení elementárního fluoru na oxid prvku:

S + 3F2 = SF6

SO2 + 3F2 = SF6 + O2

* Uplatnění fluoridů: organické syntézy, elektrometalurgie hliníku a dalších kovů, výroba mléčného skla, smaltů, elektrotechnika

Výroba a použití technicky významných sloučenin chloru:

Surovinovou základnou jsou ložiska halitu, některých dalších chloridů, mořská voda

* Elementární chlor má upotřebení při výrobě chlorového vápna, bromu, jodu, při syntéze kyseliny chlorovodíkové, sterilizaci pitné vody, v metalurgii, v organické syntéze.
* Technicky významné sloučeniny: chlorid sodný, chlorovodík, oxid chloričitý, chlornany, chloritany, chlorečnany, kyselina chloristá, chloristany

Výroba chloridu sodného:

* Nejsnáze dostupná sloučenina chloru
* Průmyslová příprava čištěním minerálu halitu nebo odparku mořské vody
* Vodný roztok = solanka
* Potravinářství, chladírenská technika, výroba elementárního chloru, hydroxidu sodného, sodných solí, …

Výroba chlorovodíku:

* Přímou syntézou z prvků

H2 + Cl2 = 2HCl

* Vodný roztok chlorovodíku, koncentrace 36% = „koncentrovaná kyselina solná“
* Těžký chemický průmysl, farmaceutický průmysl, metalurgie, potravinářství

Výroba oxidu chloričitého:

* Výchozí látka chlorečnan sodný (nebo vápenatý), redukují se účinkem SO2, HCl, methanolem

2ClO3– + SO2 + H2SO4 = 2HSO4– + 2ClO2

* Bělicí prostředek v textilním průmyslu, v papírenství, fungicidní vlastnosti -> potravinářství, úprava pitné vody

Výroba chlornanů a chloritanů:

* Reakcí elementárního chloru s vodným roztokem NaOH -> chlornan sodný

Cl2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H2O

* Proces může být uskutečněn i v elektrolyzéru
* Chlornany i chloritany mají využití v papírenském průmyslu, textilním průmyslu, těžká anorganická technologie, technologie vody

Výroba chlorečnanů:

* Při elektrolýze horkého vodného roztoku NaCl vzniká anodickou oxidací chlornanových iontů chlorečnan. Při jiném technologickém režimu, udržuje-li se roztok přídavkem HCl slabě kyselý, probíhá v celém objemu elektrolyzéru disproporcionací reakce:
3ClO– = ClO3– + 2Cl–
* Výroba zápalek, složka tuhých raketových paliv, některých bezpečnostních trhavin, herbicidní vlastnosti

Výroba kyseliny chloristé a chloristanů:

* Anodickou oxidací roztoku chlorečnanu sodného se tvoří chloristan:
ClO3– + 2OH-- = ClO4– + H2O + 2e– (anoda)
* Z roztoku se izoluje krystalizací. Účinkem H2SO4 nebo kyseliny hexafluorokřemičité H2[SiF6] na NaClO4 se uvolní kyselina chloristá:
2NaClO4 + H2[SiF6] = Na2[SiF6] + 2HClO4 -> za sníženého tlaku se oddestiluje
* Chloristany jsou významnou složkou tuhých raketových paliv