

Halogeny (F,Cl)

Nekovové prvky (${}_9\text{F}$, ${}_{17}\text{Cl}$), skupina 17.

Elektronové konfigurace $ns^2 np^5$

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 p_z halogenu a vhodného AO nebo HAO vazebního 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 dvouvalnosti. 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 přecházet do kladného ox. stavu.

Binární sloučeniny halogenů

Halogenovodíky:

- Binární sloučeniny HF, HCl, (HBr, HI)
- Plynné látky, nízkomolekulární charakter (HF bod varu $19,5^\circ\text{C}$ 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:

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$$

$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$$
- Příprava HF termickým rozkladem hydrogenfluoridů

$$\text{KHF}_2 = \text{KF} + \text{HF}$$
- Všechny halogenovodíky lze získat syntézou z prvků:

$$\text{H}_2 + \text{Y}_2 = 2\text{HY} \quad (\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$$
- 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 a 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

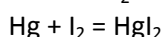
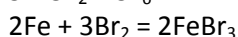
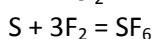
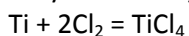
Iontové halogenidy:

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

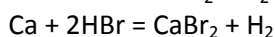
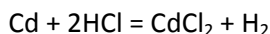
Kovalentní halogenidy:

- Některé ušlechtilější 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:

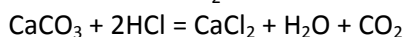
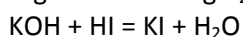
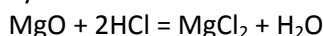
1. syntetizovat je přímým sloučením prvků:



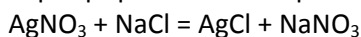
2. reakce málo ušlechtilých kovů s halogenovodíky:



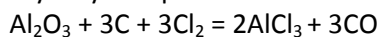
Nebo běžněji rozpuštěním oxidů, hydroxidů či uhličitánů kovů v halogenovodíkových kyselinách:



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



4. technicky významná je příprava halogenidů z oxidů kovů -> redukční halogenace při zvýšených teplotách.



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

Halogenidy podle chování k vodě:

- Halogenidy silně elektro pozitivních kovů, výrazně iontové, podléhají pouze elektrolytické disociaci
- Halogenidy hydrolyzující, elektro pozitivní 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 vykazuje elektro pozitivní 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, světležlutá barva, stálá, oxidační vlastnosti
- Příprava reakcí elementárního fluoru s 2% vodným roztokem NaOH:
$$2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 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.
$$\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$$
- Molekula má lomenou strukturu s jednoduchými vazbami σ
- Těkává látka endotermické povahy, snadno exploduje při zahřátí.

ClO₂ – oxid chloričitý

- Těkává látka, žlutozelené barvy (plyn) nebo červenohnědé (kapalina)
- Příprava vytěsněním kyseliny chlorečné z chlorečnanu draselného kyselinou sírovou a její disproportionací:
$$3\text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + 3\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Bezpečnější je příprava reakcí chlorečnanu draselného se šťavelovou kyselinou za přítomnosti zředěné kyseliny sírové (jinak explozivní)
$$2\text{KClO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{ClO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- Nízkomolekulární endotermická látka, molekula je lomená, obsahuje jeden nepárový elektron
- Obě vazby σ jsou provázány delokalizovanou 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:
$$2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$$

- (s vodou poskytuje kyselinu chloristou: $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$) -> 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 HClO_4 , (nejslabší je HIO)
- Nejvýraznější oxidační účinky pozorujeme u kyseliny chlorné a chlornanů

Kyselina chlorná a chlornany:

- Mezi atomy kyslíku a chloru existuje vedle vazby σ i slabá interakce podmíněná přítomností prázdných orbitalů d na atomu chloru.
- Kyselinu chlornou lze připravit v roztoku nejlépe reakcí chloru s vodou:
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$
- 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:

- Jejich alkalické soli
- Nejlépe se připravují tak, že do zředěných a vychlazených roztoků hydroxidů alkalických kovů se zavádí elementární chlor -> dochází k disproportionační reakci:
 $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
- Silné oxidační účinky, nestálé
- Připravíme-li je v tuhém stavu snadno se rozkládají působením světla a vzdušné vlhkosti, zahřátím disproportionují na chlorečnan a chlorid:
 $3\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$

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:
 $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- Tvoří se chloritan a chlorečnan
- Kyselina chloritá a chloritany jsou silná oxidovadla

Kyselina chlorečná a chlorečnany:

- Atomová skupina ClO_3 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:
 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_3$
 $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2[\text{SiF}_6] = \text{K}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{HClO}_3$
- Kyselina chlorečná je silná kyselina, výrazné oxidační účinky

Chlorečnany:

- Lze připravit disproportionací chlornanů, výhodnou cestou k jejich přípravě je zavádění elementárního chloru do horkého a dostatečně koncentrovaného (20%) vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu:
 $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- Tuhé chlorečnany jsou relativně stálé, ale mají silné oxidační účinky. Jejich rozklad nebo oxidační působení může někdy probíhat explozivně.

Při zahřátí chlorečnany alkalických kovů disproportionují, 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 vytěsňena koncentrovanou kyselinou sírovou:
 $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$
- 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:

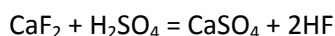
- Příprava reakcí hydroxidů, oxidů nebo uhličitánů kovů s volnou kyselinou chloristou:
 $\text{LiOH} + \text{HClO}_4 = \text{LiClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{MgO} + 2\text{HClO}_4 = \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CuCO}_3 + 2\text{HClO}_4 = \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Výroba a použití technicky významných sloučenin fluoru:

Minerál kazivec (fluorit) CaF_2 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:

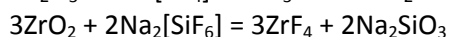
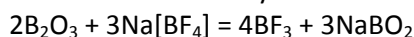


- Nejčastěji se vyrábí a transportuje ve formě 40% vodného roztoku.
- Surovina pro výrobu fluorovaných organických sloučenin, fluoroplastů, freonů, ve sklářství, v metalurgii, při výrobě některých velmi čistých anorganických sloučenin.

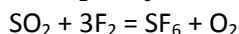
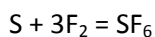
Výroba fluoridů:

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

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



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



- 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, chladiřenská technika, výroba elementárního chloru, hydroxidu sodného, sodných solí, ...

Výroba chlorovodíku:

- Přímou syntézou z prvků
 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
- Vodný roztok chlorovodíku, koncentrace 36% = „koncentrovaná kyselina solná“
- Těžký chemický průmysl, farmaceutický průmysl, metalurgie, potravinářství

Výroba oxidu chloričitého:

- Výchozí látka chlorečnan sodný (nebo vápenatý), redukuje se účinkem SO_2 , HCl , methanolem
 $2ClO_3^- + SO_2 + H_2SO_4 = 2HSO_4^- + 2ClO_2$
- 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
 $Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$
- Proces může být uskutečněn i v elektrolyzáru
- 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 přidávkem HCl slabě kyselý, probíhá v celém objemu elektrolyzáru disproportionační reakce:
 $3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$
- Výroba zápalek, složka tuhých raketových paliv, některých bezpečnostních trhavin, herbicidní vlastnosti

Výroba kyseliny chloristé a chloristanů:

- Anodickou oxidací roztoku chlorečnanu sodného se tvoří chloristan:
 $ClO_3^- + 2OH^- = ClO_4^- + H_2O + 2e^-$ (anoda)
- Z roztoku se izoluje krystalizací. Účinkem H_2SO_4 nebo kyseliny hexafluorokřemičité $H_2[SiF_6]$ na $NaClO_4$ se uvolní kyselina chloristá:
 $2NaClO_4 + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6] + 2HClO_4$ -> za sníženého tlaku se oddestiluje
- Chloristany jsou významnou složkou tuhých raketových paliv