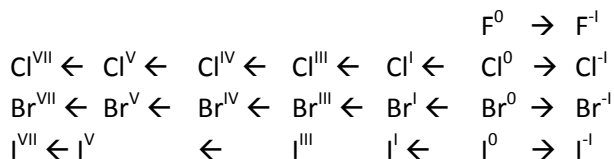


Halogeny

- fluor ${}_9\text{F}$, chlor ${}_{17}\text{Cl}$, brom ${}_{35}\text{Br}$, jod ${}_{53}\text{I}$ a astat ${}_{85}\text{At}$
- nekovové prvky
- elektronová konfigurace $ns^2 np^5$
- mimořádně reaktivní
- reakce jsou vysoce exotermické, někdy probíhají explozivně

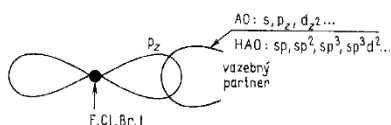
Vazebné možnosti halogenů

- existují dva typy:

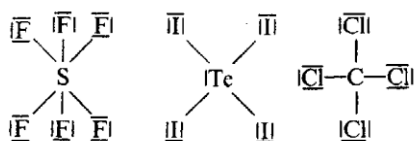


- o oxidační stav $-I$ (vlevo)
 - je přijímán elektron
 - elektronová konfigurace se mění na $ns^2 np^6$ a zvětšuje se
 - nové elektronové konfigurace:
 $ns^0 np^0, ns^2 np^0, ns^2 np^1, ns^2 np^2, ns^2 np^4, ns^2 np^5, ns^2 np^6$
- o oxidační stav $+I$ (vpravo)
 - je odebírán elektron
 - elektronová hustota se zmenšuje

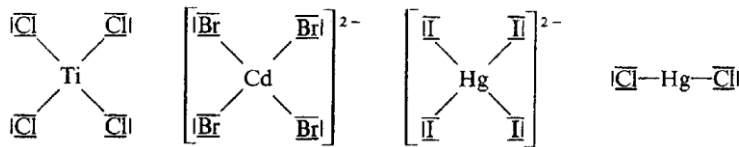
Záporný oxidační stav



- pokud se atom halogenu váže s atomem elektropozitivního prvku, je vznik vazby podmíněn prostým překryvem orbitalu p_z halogenu a vhodného AO nebo HAO vazebného partnera
- rozhodující vliv na charakter vazby má rozdíl elektronegativit atomů
- malý rozdíl \rightarrow vazba má kovalentní charakter a malou polaritu
- sklon tvorbě takových vazeb vzrůstá s elektronegativitou
- sdílený elektronový pár sdílené σ je nevýrazně přetažen do prostoru atomu halogenu $M^{\delta+} - Y^{\delta-}$
- uspořádání vzorce vyjadřuje, že nevazebné el. páry ns^2, np_x^2 a np_z^2 zůstávají lokalizovány v prostoru atomu halogenu
- halogenidy nekovů ($\text{SF}_6, \text{TeI}_4, \text{CCl}_4$):



- halogenidy a halogenkomplexy nepříliš elektropozitivních kovů ($\text{TiCl}_4, [\text{CdBr}_4]^{2-}, [\text{HgI}_4]^{2-}$ a HgCl_2):

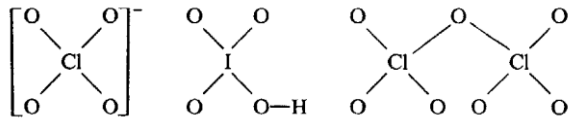


- halogenovodíky



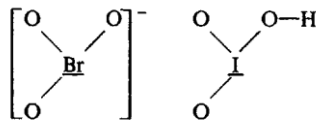
Kladný oxidační stav

- tvorba vazby mezi halogenem (Cl, Br, I) s elektronegativnějším halogenem nebo s kyslíkem
- vznik vazby vysvětlujeme představou hybridizace orbitalů s , p popřípadě i d atomů halogenů a překryvem vzniklých HAO s orbitaly atomů obklopujících halogen
- u většiny kyslíkatých sloučenin halogenů předpokládáme hybridizaci SP^3 , vedoucí k obvyklé tetraedrické koordinaci středového halogenu (ClO_4^- , HIO_4 a Cl_2O_7):

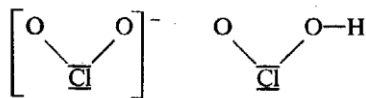


- stejný typ hybridizace můžeme předpokládat i u níže koordinovaných atomů halogenů
- rozdíl je v tom, že jeden, dva nebo i tři HAO středového atomu jsou obsazeny nevazebným elektronovým párem:

- o 1 volný pár (BrO_3^- a HIO_3):



- o 2 volné páry (ClO_2^- a HClO_2):

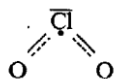


- o 3 volné páry (ClO^- a HIO):

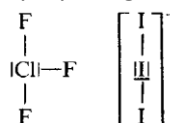


- v jiných případech předpokládáme:

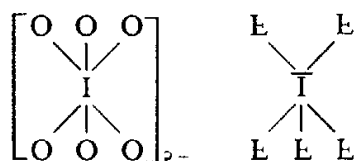
- o odlišnou hybridizaci, např. SP^2 u lomené molekuly ClO_2 (zbylý orbital p_z na atomu chloru se zapojuje do tvorby delokalizované vazby π)



- o účast orbitalů d , např. hybridizace SP^3d v molekulách interhalogenů typu YZ_3 , v polyhalogenidových iontech typu Y_3^-

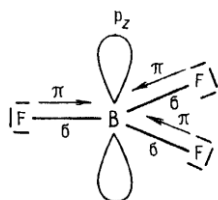


- o hybridizaci sp^3d^2 , např. u jodistanového aniontu a interhalogenových sloučenin typu YZ_5 :

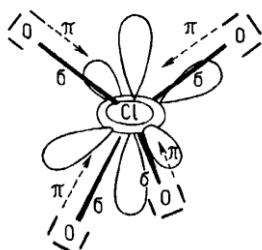


Ostatní způsoby vazby halogenů

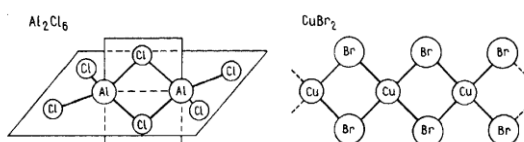
- u některých sloučenin halogenů pozorujeme zkrácení vazeb proti délkám, které bychom očekávali na základě předchozích představ; je to způsob interakcí π (tvorbou vazeb π)
- interakce π je běžným způsobem vazby halogenů
- např. předpoklad, že krátká a pevná vazba B – F v molekule BF_3 je vedle interakce σ hybridizovaných orbitalů sp^2 středového atomu s orbitaly s orbitaly p_z atomu fluoru podmíněna i delokalizovanou interakcí π dalšího orbitalu p fluoru s nehybridizovaným orbitalem p_z středového atomu B



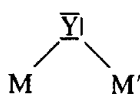
- obdobnou stavbu má i tetraedrický chloristanový anion ClO_4^- s krátkými vazbami Cl – O



- interakce π je běžným způsobem vazby halogenů v jejich sloučeninách
- atomy halogenů v oxidačním čísle $-I$ jsou schopné také ve funkci můstkových atomů dosáhnout dvouvalnosti (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 nevázaný el. pár atomu halogenu projeví své nukleofilní vlastnosti a vytvoří donor-akceptorovou vazbu s elektrofilním atomem M' :



- schopnost vytvářet můstkové atomy mají všechny halogeny
- fluor a chlor mohou navíc vytvářet vodíkový můstek

Chemické vlastnosti halogenů

- elementární halogeny jsou mimořádně reaktivní; fluor lze označit za nejreaktivnější prvek
- mnohé reakce fluoru s jinými prvky nebo i sloučeninami jsou vysoce exotermické a mají povahu hoření, někdy probíhají explozivně
- s fluorem se neslučuje pouze dusík
- reakce fluoru s kyslíkem nastává až vlivem elektrického výboje
- reakce fluoru s uhlíkem se realizuje až za červeného žáru
- elektro pozitivní prvky reagují s fluorem velmi ochotně, avšak některé kovy (měď, nikl) se při reakce pokrývají vrstvou fluoridu, která brání dalšímu průběhu reakce
- fluor působí při všech svých reakcích oxidačně → je to nejsilnější oxidační činidlo
- fluor sám přechází do oxidačního stavu -1
- oxidační schopnosti (avšak ne tak výrazné) jsou typické i pro zbytek halogenů
- reaktivita a oxidační schopnosti klesají v řadě $F > Cl > Br > I$
- mnohé prvky s těžšími halogeny nereagují (uhlík s chlorem, síra s jodem atd.)
- ušlechtilé kovy mají malý sklon k reakci s těžšími halogeny
- méně ušlechtilé kovy se na svém povrchu během reakce s halogeny pasivují
- např. pasivace železa umožňuje uchovávat bezvodý kapalný chlor v ocelových tlakových nádobách
- při reakci s binárními sloučeninami obvykle
 - o vytěsňují elektronegativnější složku sloučeniny jako prvek:
$$\text{SiO}_2 + 2 \text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$$
$$\text{H}_2\text{S} + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr} + \text{S}$$
 - o reagují s oběma prvky:
$$\text{H}_2\text{S} + 4 \text{F}_2 = 2 \text{HF} + \text{SF}_6$$
 - o adují se na molekulu sloučeniny:
$$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$$
$$\text{SO}_2 + \text{Br}_2 = \text{SO}_2\text{Br}_2$$
$$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$$
- chlor, brom a jod mohou při reakci s některými sloučeninami přecházet do kladného oxidačního stavu
 - o jsou oxidovány danou sloučeninou (silné oxidační činidlo):
$$3 \text{I}_2 + 10 \text{HNO}_3 = 6 \text{HIO}_3 + 10 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 - o disproportionací halogenu
$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$$
- čím je halogen těžší, tím neochotněji reaguje takto s vodou → rovnice posunuta doleva

Binární sloučeniny halogenů

Halogenovodíky:

- binární sloučeniny s vodíkem (HF, HCl, HBr a HI)
- plynné látky
- nízkomolekulární charakter

- body varu
 - o HF = 19,5°C
 - o HCl = -85°C
 - o HBr = -67°C
 - o HI = -36°C
- těkavost HF v poměru k ostatním halogenovodíkům je poměrně malá
- jsou to silné kyseliny (HF nejslabší, HI nejsilnější)
- lze je snadno připravit (nejsnazší je vytěsnit je jako těkavé látky z halogenidů působením silných minerálních kyselin):

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

$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$$
- pro HBr a HI musíme použít minerální kyselinu, která nemá téměř žádné oxidační účinky (např. H_3PO_4)
- dalším způsobem, jak připravit halogenovodíky je redukce elementárních halogenů sulfanem:

$$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HI} + \text{S}$$
- HF lze získat i termickým rozkladem hydrogenfluoridů:

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

$$\text{H}_2 + \text{Y}_2 = 2\text{HY} \quad (\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$$
- reakce fluoru s vodíkem probíhá explozivně
- vodné roztoky (kyselina fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková a jodovodíková) jsou významné a používají se v chemické a technické praxi
- zejména ve vodném roztoku mohou působit oxidačně:

$$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$$
- jodovodík, bromovodík i chlorovodík se mohou chovat též redukčně:

$$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$$

$$16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

Halogenidy

- binární sloučeniny halogenů se všemi prvky s výjimkou vodíku, kyslíku a dusíku
- rozlišujeme:
 - o halogenidy iontové
 - halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin, lanthanoidů a některých dalších elektropozitivních prvků
 - malá těkavost
 - křehkost krystalů
 - elektrická vodivost tavenin
 - o halogenidy kovalentní
 - halogenidy ušlechtilějších kovů a nekovů
 - nízko- i vysokomolekulární
 - zastávají funkci můstkových atomů
- halogeny se v halogenidech vyskytují v oxidačním stavu -I

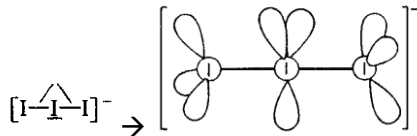
- iontovost klesá v řadě: NaF > NaCl > NaBr > NaI
- bezvodé binární halogenidy lze připravit:
 - o přímým sloučením prvků:
 - $\text{Ti} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4$
 - $\text{S} + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$
 - o reakcí málo ušlechtilých kovů s halogenovodíky:
 - $\text{Cd} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{H}_2$
 - $\text{Ca} + 2 \text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{H}_2$
 - o rozpuštěním oxidů, hydroxidů či uhličitánů kovů v halogenovodíkových kyselinách:
 - $\text{MgO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KOH} + \text{HI} \rightarrow \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 - o srážecí reakcí (výroba málo rozpustných halogenidů):
 - $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaI} \rightarrow \text{PbI}_2 + 2 \text{NaNO}_3$
 - $\text{HgCl}_2 + 2 \text{NaI} \rightarrow \text{HgI}_2 + 2 \text{NaCl}$
 - o redukční halogenací při zvýšených teplotách z oxidů kovů (redukovadlo je uhlí, halogenační činidlo bývá většinou sám elementární halogen):
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 3 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}$
 - $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2 \text{CO}$
 - o rozpuštěním kovů, jejich oxidů, hydroxidů a uhličitánů v halogenovodíkových kyselinách pouze v hydratované formě
 - o bezvodé halogenidy lze připravit dehydratací hydrátů zahřátím v proudu halogenovodíku nebo chloridu thionylu
 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 + 6 \text{SO}_2 + 12 \text{HCl}$
 - $\text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CuBr}_2 + 2 \text{SO}_2 + 4 \text{HCl}$
- podle chování k vodě dělíme halogenidy do tří skupin:
 - o halogenidy podléhající pouze elektrolytické disociaci
 - halogenidy silně elektro pozitivních kovů, které jsou výrazně iontové
 - např. NaCl, KI, TlBr, CaCl₂ aj.
 - o hydrolyzující halogenidy
 - halogenidy nekovů, polokovů a některých kovů
 - elektro pozitivní část je málo bazická (nebo dokonce kyselá)
 - např.
 - $\text{TiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4 \text{HCl}$
 - $\text{BBr}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HBr}$
 - o halogenidy, které se rozpouštějí bez disociace nebo nereagují vůbec
 - příčinou je velká aktivační energie

Polyhalogenidy

- vznikají disociací halogenidů ve vodném roztoku
- mají schopnost vytvářet s molekulami halogenů polyhalogenidový anion

$$\text{Y}^- + n \text{Y}_2 = \text{Y}_{2n+1}^-$$
- tendence k tvorbě polyhalogenidových iontů vzrůstá v řadě $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$
- praktické uplatnění má tvorba polyjodidů v analytické chemii

- trihalogenidové ioty mají lineární tvar



- tmavé polyhalogenidy alkalických kovů jsou snadno rozložitelné iontové sloučeniny tmavé barvy

Interhalogeny

- nízkomolekulární látky
- velmi těkavé
- zbarvené žlutě, červeně nebo hnědočerveně, některé jsou bezbarvé
- mají schopnost tvořit binární sloučeniny
- existují čtyři typy těchto sloučenin: YZ, YZ₃, YZ₅ a YZ₇
- největší zastoupení mají sloučeniny s centrálním atomem (Y) I
- koordinující atom (Z) nejčastěji F
- značně reaktivní
- s vodou reagují za vzniku halogenovodíku a kyslíkaté kyseliny:
 $\text{ClF} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HF}$
- s halogenidy některé tvoří komplexní ionty:
 $\text{BrF}_3 + \text{F}^- \rightarrow [\text{BrF}_4]^-$

Binární sloučeniny halogenů s kyslíkem

- o OF₂
 - fluorid kyslíku
 - plynná látka
 - světle žlutá barva
 - stálá
 - výrazné oxidační vlastnosti
 - příprava:
 - reakce elementárního fluoru s 2% vodným roztokem NaOH:
 $2 \text{F}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - přímou syntézou z kyslíku a fluoru při působení elektrického výboje při nízké teplotě
- o Cl₂O
 - oxid chlorný
 - molekula Cl₂O má lomenou strukturu s jednoduchými vazbami σ
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$
 - těkavá látka endotermické povahy
 - při zahřátí snadno exploduje
 - reakcí s vodou poskytuje kyselinu chlornou:
 $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HClO}$
 - příprava:

- působením elementárního chloru na oxid rtuťnatý za snížené teploty:

$$\text{HgO} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$$

○ ClO_2

- oxid chloričitý
- těžká látka
- žlutozelená (plyn) nebo červenohnědá (kapalina) barva
- nízkomolekulární endotermická látka
- molekula je lomená
- obsahuje jeden nepárový elektron
- obě vazby σ jsou provázány delokalizovanou vazbou typu π
- dobře se rozpouští ve vodě, ale nereaguje s ní; vytváří pouze žlutý krystalický hydrát $\text{ClO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- příprava:
 - vytěsněním kyseliny chlorečné z chlorečnanu draselného kyselinou sírovou:

$$3 \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4 + 3 \text{KHSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 - reakcí chlorečnanu draselného s kyselinou šťavelovou za přítomnosti zředěné kyseliny sírové:

$$3 \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{KHSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 - působením elementárního chloru na chlorečnan stříbrný při zvýšené teplotě:

$$2 \text{AgClO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{AgCl} + 2 \text{ClO}_2 + \text{O}_2$$
 - oxidací chloritanu sodného chlorem zředěným dusíkem nebo vzduchem:

$$2 \text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$$

○ Cl_2O_6

- oxid chlorový
- lze jej získat působením ozonu na oxid chloričitý
- tvoří dimerní molekuly
- struktura nebyla doposud podrobně objasněna

○ Cl_2O_7

- relativně stálá látka
- působí oxidačně
- s vodou poskytuje kyselinu chloristou:

$$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HClO}_4$$
- příprava:
 - dehydratací kyseliny chloristé účinkem P_2O_5 při nízké teplotě:

$$2 \text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2 \text{HPO}_3$$

○ Br_2O

- oxid bromný
- stálý pouze při nízkých teplotách

○ BrO_2

- oxid bromičitý
- mimořádně nestálý
- struktura nebyla popsána

- I₂O₅
 - oxid jodičný
 - nejstálější ze všech oxidů halogenů
 - exotermická sloučenina
 - bílá krystalická látka
 - rozkládá se na prvky při teplotách nad 350°C
 - má výrazné oxidační vlastnosti
 - silně kyselá látka
 - molekula je lomená v místě můstkového atomu O
 - na atomu jodu jsou koordinovány tři atomy kyslíku
 - významná je reakce s oxidem uhelnatým:

$$\text{I}_2\text{O}_5 + 5 \text{CO} \rightarrow \text{I}_2 + 5 \text{CO}_2$$
 - příprava:
 - termická dehydratace kyseliny jodičné:

$$2 \text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

Ternární kyslíkaté sloučeniny halogenů

- patří sem především kyslíkaté kyseliny halogenů a jejich soli

Oxidační stav halogenu	F	Cl	Br	I
VII	–	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆
VI	–	–	–	–
V	–	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
IV	–	–	–	–
III	–	HClO ₂	–	–
II	–	–	–	–
I	–	HClO	HBrO	HIO

- neexistuje žádná oxokyselina fluoru
- síla kyselin se mění podle šipek
- nejsilnější kyselina je HClO₄, nejslabší pak HIO
 - Kyselina chlorná a chlornany
 - vazebné uspořádání kyseliny chlorné a chlornanového aniontu:

$$\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}} \quad [\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}]^-$$
 - mezi atomy kyslíku a chloru existuje vedle vazby σ i slabá interakce podmíněná přítomností prázdných orbitalů d na atomu chloru
 - kyselina se rozkládá zahříváním, působením světla i zvyšováním koncentrace jejích vodných roztoků
 - kyselina chlorná má silné oxidační účinky
 - velmi slabá kyselina
 - příprava kyseliny chlorné:
 - reakcí chloru s vodou

$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$$
 - chlornany mají velmi silné oxidační účinky a jsou nestálé
 - chlornany se snadno rozkládají působením světla a vzdušné vlhkosti

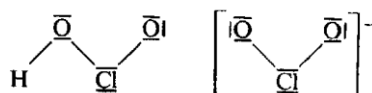
- zahřátím chlornany disproportionují na chlorečnan a chlorid:

$$3 \text{NaClO} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{NaClO}_3$$
- příprava chlornanů:
 - zavádění elementárního chloru do zředěných a vychlazených roztoků hydroxidů alkalických kovů:

$$\text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$$

○ kyselina chloritá a chloritany

- vazebné uspořádání kyseliny chlorité a chloritanového iontu



- jsou to oxovadla
- kyselina chloritá je nestálá
- příprava kyseliny chlorité:
 - lze připravit pouze její zředěné vodné roztoky

$$\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HClO}_2$$
- chloritany jsou poněkud stálejší
- příprava chloritanů:
 - reakce oxidu chloričitého s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu:

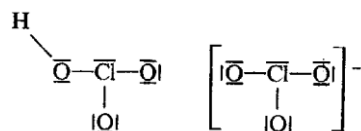
$$2 \text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$
 - redukce oxidu chloričitého peroxidem vodíku nebo zinkovým prachem:

$$2 \text{ClO}_2 + \text{O}_2^{2-} \rightarrow 2 \text{ClO}_2^- + \text{O}_2$$

$$2 \text{ClO}_2 + \text{Zn} \rightarrow 2 \text{ClO}_2^- + \text{Zn}^{2+}$$

○ kyselina chlorečná a chlorečnany

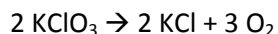
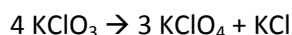
- vazebné uspořádání kyseliny chlorečné a chlorečnanů



- všechny vazby Cl – O jsou výrazně zesíleny a zkráceny interakcí π zúčastněných atomů
- kyselina chlorečná je nestálá
- kyselina chlorečná je silná kyselina s výraznými oxidačními účinky
- příprava kyseliny chlorečné (pouze vodné roztoky v koncentraci menší než 40%):

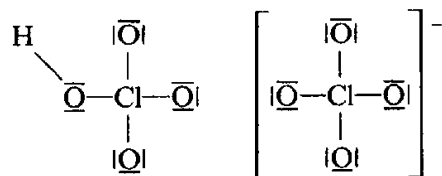
$$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{HClO}_3$$

$$2 \text{KClO}_3 + \text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow \text{K}_2[\text{SiF}_6] + 2 \text{HClO}_3$$
- tuhé chlorečnany jsou poměrně stálé a mají silné oxidační účinky
- rozpad tuhých chlorečnanů může v některých případech proběhnout explozivně
- při zahřátí chlorečnany alkalických kovů disproportionují; poskytují chloristany a chloridy, popř. při vyšší teplotě chlorid a kyslík:



o kyselina chloristá a chloristany

- kyselina chloristá a chloristanový ion jsou tvořeny tetraedrickým pětiatomovým skeletem ClO_4 :



- řád vazeb Cl – O zvýšen poměrně velkou interakcí π
- kyselina chloristá je jednou z nejsilnějších anorganických kyselin
- koncentrovaná kyselina sírová má schopnost vytěsnit kyselinu chloristou z jejích solí:

$$\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$$
- kyseliny chloristá je bezbarvá viskózní kapalina
- při styku s organickými látkami se může koncentrovaná kyselina chloristá explozivně rozkládat
- koncentrovaná kyselina chloristá má silné oxidační vlastnosti, které po zředění téměř zanikají
- roztoky kyseliny i jejích solí lze redukovat jen nejsilnějšími redukčními činidly
- příprava chloristanů:
 - reakcí hydroxidů, oxidů nebo uhličitánů kovů s volnou kyselinou

$$\text{LiOH} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{LiClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{MgO} + 2 \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CuCO}_3 + 2 \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

o kyselina bromná, kyselina jodná, bromnany a jodnany

- mají stejnou strukturu jako kyselina chlorná
- velice slabé kyseliny s poměrně silnými oxidačními účinky
- vznikají reakcí bromu / jodu s vodou (rovnováha posunuta výrazně doleva)
- bromnany a jodnany lze získat zaváděním elementárních halogenů do roztoků hydroxidů alkalických kovů
- bromnany a jodnany jsou nestálé, působí oxidačně a snadno disproportionují

o kyselina bromičná a bromičnany

- kyselina bromičná má vlastnosti i strukturu podobnou kyselině chlorečné
- příprava kyseliny bromičné:
 - oxidací bromu účinkem HClO :

$$\text{Br}_2 + 5 \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HBrO}_3 + 5 \text{HCl}$$
- bromičnany působí jako silná oxidovadla a používají se zejména při některých analytických stanoveních:

$$3 \text{AsO}_3^{2-} + \text{BrO}_3^- \rightarrow 3 \text{AsO}_4^{2-} + \text{Br}^-$$
- příprava bromičnanů:
 - reakcí Br_2 s horkým a dostatečně koncentrovaným roztokem hydroxidu alkalického kovu:

$$3 \text{Br}_2 + 6 \text{KOH} \rightarrow 5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

- kyselina jodičná a jodičnany
 - kyselina jodičná je bílá krystalická látka
 - silná kyselina s oxidačními účinky
 - příprava kyseliny jodičné:
 - oxidací jodu kyselinou dusičnou nebo jiným oxidovadlem:

$$3 \text{I}_2 + 10 \text{HNO}_3 \rightarrow 6 \text{HIO}_3 + 10 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 - příprava jodičnanů:
 - disproportionací jodu v roztocích hydroxidů
- kyselina bromistá a bromistany
 - připraveny teprve nedávno působením extrémně silných oxidačních činidel na elementární brom v alkalickém prostředí
 - relativně stálé sloučeniny
 - bromistany lze připravit jako tuhé látky, které nepodléhají rozkladu ani při zvýšení teploty na 200 až 300°C
 - oxidační působení kyseliny bromisté a bromistanů je velmi slabé

Výroba a použití technicky významných sloučenin fluoru

- kazivec (fluorit) CaF_2 je základna pro výrobu elementárního fluoru a jeho sloučenin
- elementární fluor se uplatňuje v menší míře v metalurgii na výrobu některých fluoridů
 - výroba fluorovodíku:
 - fluorovodík se vyrábí a transportuje nejčastěji ve formě 40% vodného roztoku
 - je surovinou pro výrobu fluorovaných organických sloučenin, fluoroplastů, freonů, má použití ve sklářství (k leptání a matování skla), v metalurgii a při výrobě některých velmi čistých anorganických sloučenin
 - příprava:
 - zahříváním kazivce s koncentrovanou kyselinou sírovou za současného uvolňování plynného fluorovodíku:

$$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{HF}$$
 - výroba fluoridů
 - uplatňují se při organických syntézách (katalytické působení BF_3 při iontových polymeracích alkenů...), v elektrometalurgii hliníku a dalších kovů, při výrobě mléčného skla, smaltů a v elektrotechnice
 - příprava:
 - úplnou nebo částečnou neutralizací kyseliny fluorovodíkové oxidy, hydroxidy nebo uhličitany příslušných kovů
 - zahříváním oxidů a hydroxidů kovů s fluorokřemičitany fluorohlinitany nebo fluoroborinaty:

$$2 \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}[\text{BF}_4] \rightarrow 4 \text{BF}_3 + \text{NaBO}_2$$

$$3 \text{ZrO}_2 + 2 \text{Na}_2[\text{SiF}_6] \rightarrow 3 \text{ZrF}_4 + 2 \text{NaSiO}_3$$
 - syntézou z prvků nebo působením elementárního fluoru na oxid prvku:

$$\text{S} + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$$

$$\text{SO}_2 + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + \text{O}_2$$

Výroba a použití technicky významných sloučenin chloru

- surovinovou základnou pro výrobu chloru a jeho sloučenin tvoří ložiska halitu a mořská voda
- elementární chlor se využívá při výrobě chlorového vápna, bromu a jodu, při syntéze kyseliny chlorovodíkové, užívá se na sterilizaci pitné vody, chlor má využití v metalurgii a zejména v organické syntéze
- technicky významnými sloučeninami chloru jsou chlorid sodný, chlorovodík, oxid chloričitý, chloritany, kyselina chloritá a chloristany
 - o výroba chloridu sodného
 - jde o nejsnáze dostupnou sloučeninu chloru
 - má využití v potravinářském průmyslu, v chladírenské technice a zejména při výrobě elementárního chloru, hydroxidu sodného, sodných solí a dalších sloučenin chloru
 - průmyslově se vyrábí čištěním minerálu halitu nebo odparu mořské vody
 - o výroba chlorovodíku
 - vodní roztok chlorovodíku v koncentraci asi 36 % je známý pod názvem „koncentrovaná kyselina solná“
 - má významné uplatnění v těžkém chemickém průmyslu (výroba chloridů, chlorovaných organických látek, plastů aj.), v průmyslu farmaceutickém, metalurgii a též v potravinářství
 - příprava
 - reakcí chloridu sodného s kyselinou sírovou
$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$$
$$2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$$
 - přímou syntézou prvků za zvýšené teploty
$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$$
 - přípravou chlorovaných uhlovodíků při syntéze chloridu uhličitého
$$\text{CH}_4 + 4 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4 \text{HCl}$$
 - o výroba oxidu chloričitého
 - uplatňuje se především jako výtečný bělicí prostředek v textilním průmyslu a v papírenství
 - má fungicidní vlastnosti, které se využívají v potravinářství a při úpravě pitné vody
 - při průmyslových postupech výroby oxidu chloričitého se jako výchozí látka používá chlorečnan sodný nebo chlorečnan vápenatý a redukuje se nejčastěji účinkem SO_2 , HCl nebo methanolem
$$2 \text{ClO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{HSO}_4^- + 2 \text{ClO}_2$$
 - o výroba chlornanů a chloritanů
 - mají využití v papírenském a textilním průmyslu (bělení), v těžké anorganické technologii (oxidační a chlorační činidla), v technologii vody (dezinfekce, odstraňování fenolů) aj.
 - chlornan sodný se vyrábí reakcí elementárního chloru s vodným roztokem NaOH za normální teploty:
$$\text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$$

- proces může probíhat též přímo v elektrolyzáru (elektrolýza solanky), zajistí-li se kontakt roztoku z prostoru katody (obsahuje NaOH) s chlorem vyvíjejícím se na anodě
- chloritany se vyrábějí disproportionací ClO₂ v roztocích hydroxidů alkalických kovů
 - při použití sazí jako redukovadla:

$$4 \text{ClO}_2 + \text{C} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} \rightarrow 4 \text{NaClO}_2 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- výroba chlorečnanů
 - mají významné uplatnění při výrobě zápalek (KClO₃), jsou složkou některých bezpečnostních trhavin a tuhých raketových paliv, v chemickém průmyslu slouží k výrobě ClO₂, chloritanů a chloristanů
 - mají herbicidní vlastnosti
 - příprava:
 - elektrolýzou horkého (o teplotě 70°C) vodného roztoku NaCl
 - udržováním slabě kyselého HCl, probíhá v celém objemu elektrolyzáru reakce:

$$3 \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$$

Výroba a použití technicky významných sloučenin bromu a jodu

- hlavními zdroji bromu jsou odpadní louhy po zpracování (krystalizaci) karnalitu a sylvínu, mořská voda a voda z některých ropných ložisek
- elementární brom se používá jako přímé bromační činidlo v organické chemii
- elementární jod má významné použití v metalurgii, v lékařství a průmyslu léčiv, při výrobě barviv a spolu
- elementární brom a jod se využívají ve fotografickém průmyslu
 - výroba bromovodíku a bromidů
 - bromovodík má využití v některých organických technologiích (příprava bromovaných derivátů ve farmaceutickém a v barvářském průmyslu)
 - bromidy se uplatňují ve fotografickém průmyslu, mnohé kovalentní bromidy se užívají jako bromační činidla při organických syntézách
 - příprava:
 - bromovodík je připravován jednak přímým slučováním prvků při teplotě 300 až 400°C za přítomnosti látek o velkém povrchu (keramických materiálů, křemeliny) nebo bromací uhlovodíků
 - bromidy se připravují stejnými postupy jako fluoridy nebo chloridy
 - výroba jodovodíku a jodidů
 - jodovodík a jodidy mají stejné využití jako obdobné sloučeniny bromu
 - příprava:
 - jodovodíky se vyrábí přímou syntézou z prvků, hydrolýzou intermediálně vznikajících jodidů kovů a též reakcí se sulfanem
 - jodidy lze připravit přímou syntézou z prvků a též neutralizací vodného roztoku jodovodíků
 - výroba ostatních sloučenin bromu a jodu

- oxosloučeniny bromu a jodu mají v technické praxi mnohem menší význam, než obdobné sloučeniny chloru
- bromnany, jodnany, bromičnany a jodičnany se získávají stejnými postupy jako analogické sloučeniny chloru
- další způsoby přípravy:
 - z prvků oxidací chlorem ve vodném roztoku
$$\text{I}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$$
 - z bromidů a jodidů (v tavenině) např. působením chlorečnanů
$$\text{KBr} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KBrO}_3 + \text{KCl}$$
 - jodistany se vyrábějí oxidací jodičnanů chlorem
$$\text{NaIO}_3 + \text{Cl}_2 + 4 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$
 - anodickou oxidací jodičnanů