

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 neelektronegativnější 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 elektrolýzér pro směs $KF:HF$ $1:1$, nízkoteplotní pro směs $KF:HF = 1:3$)

Výrobní zařízení -

- elektrolýzér 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 elektrolýzérech výše popsaným způsobem.

Chlor - příprava

v menších se chlor množstvích připravuje reakcemi se silnějšími oxidačními činidly než je samotný chlor:



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

Nejprve je vytěsněna slabší kyselina chlorná a následně proběhne reakce:



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.

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

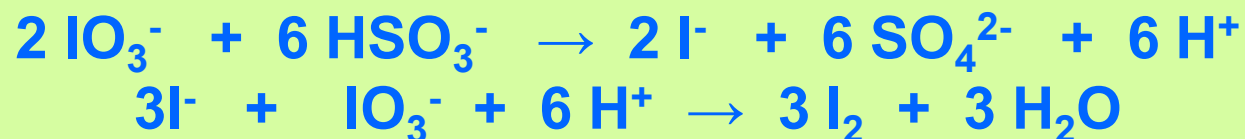
Jod se průmyslově vyrábí několika způsoby:

- Nejčastěji se ze solanky (obsahující jodidy) **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

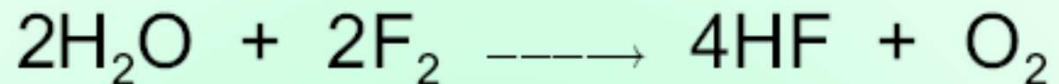


- Atomy prvků jsou v těchto molekulách vázány jednoduchou σ -vazbou, (viz MO diagram)
- U halogenů s vyšším atomovým číslem rozšířena o příspěvek π_d -vazby, vznikající částečným překryvem p a d orbitalů.
- Všechny halogeny jsou barevné \Rightarrow absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti spektra.
- Zbarvení se prohlubuje s rostoucím atomovým číslem v důsledku posunu absorpčního pásu k delším vlnovým délkám.
- Tato vlastnost vysvětluje, proč jsou mnohé 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

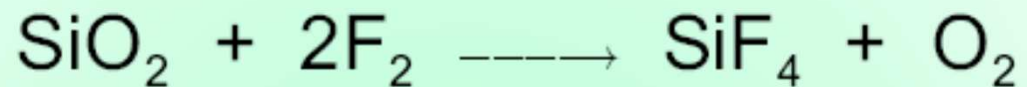
(**sirouhlík, diethylether, chloroform, chlorid uhličitý, ethanol** aj.)

Halogeny – reaktivita fluoru

Všechny halogeny jsou velmi reaktivní

Fluor reaguje velmi prudce s většinou prvků.

- S vodíkem reaguje za výbuchu 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:

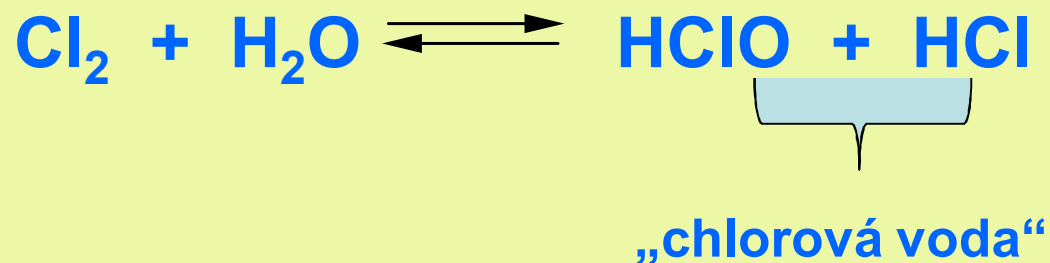


- S kyslíkem reaguje fluor v doutnavém elektrickém výboji, za nízkých teplot, za vzniku nestálého difluoridu dikyslíku O_2F_2 .

Halogeny – reaktivita chloru

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 bromu a jodu

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 **-I**.

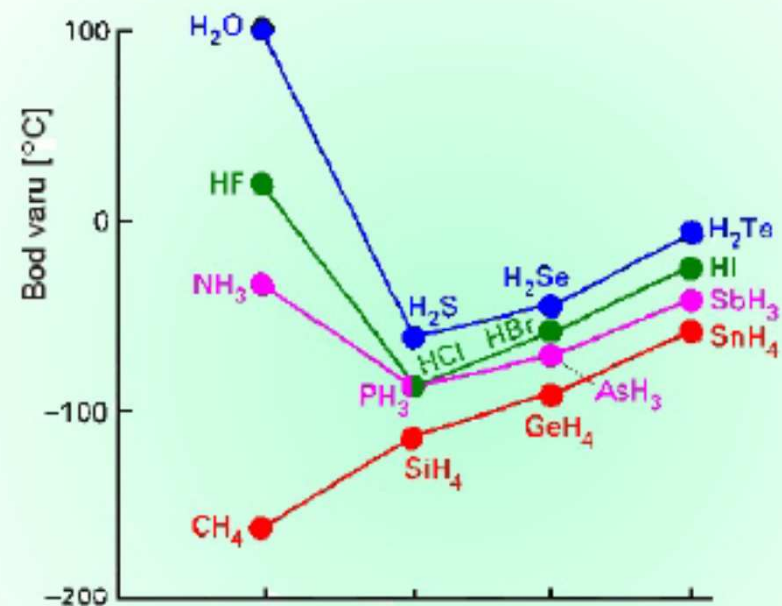
	HF	HCl	HBr	HI
teplota tání °C	-83,4	-114,7	-88,6	-51,0
teplota varu °C	19,5	-84,2	-67,1	-35,1
$\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ (při 298,15 K) [kJ mol ⁻¹]	-271,12	-92,31	-36,4	26,48
dipólový moment $\mu \cdot 10^{30}$ [C m]	5,79	3,56	2,62	1,27

⇒ molekuly HX jsou polární

Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

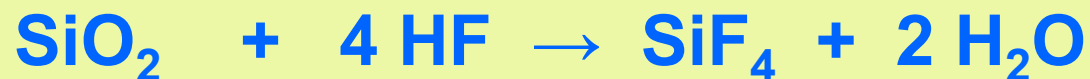


$\text{PCl}_3, \text{PBr}_3$



Vliv vodíkových můstků na t.v.

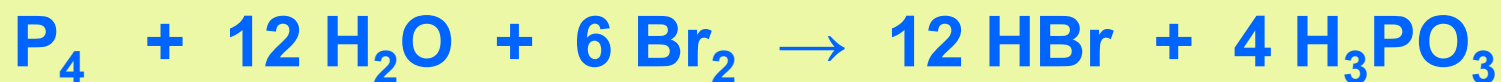
HF (g) a kyselina fluorovodíková reaguje s oxidem křemičitým (a tedy i se sklem) za vzniku fluoridu křemičitého:



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), její síla roste s koncentrací.

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 %.

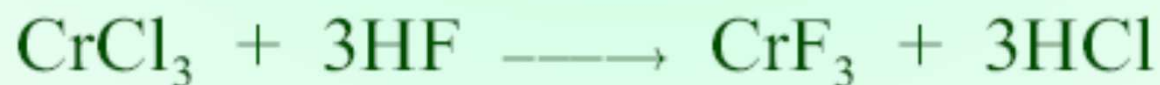
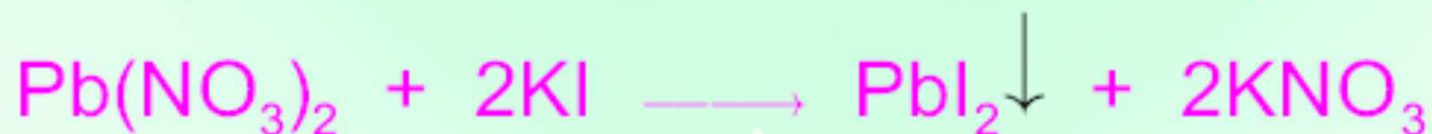
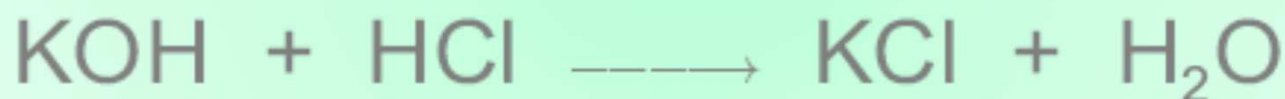
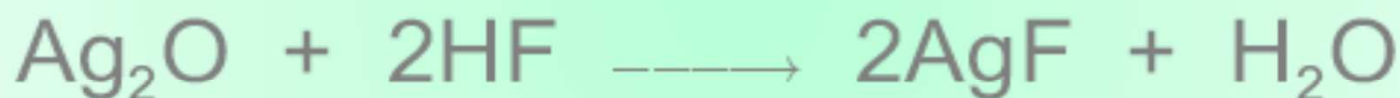
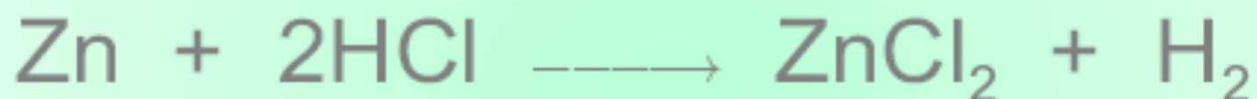
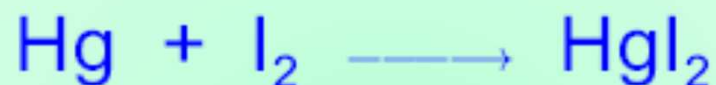
Posledně jmenovaná kyselina má značný praktický význam a je vyráběna pro průmyslové účely ve velkých množstvích.

Sloučeniny halogenů – halogenidy

Iontové

Polymerní

Molekulové



Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

- Iontové halogenidy jako soli halogenovodíkových kyselin - **halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin i halogenidy některých přechodných kovů (prvků vzácných zemin a thoria.**
- vazba má do značné míry iontový charakter
- 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 vedou elektrický proud.**
- Pokud jsou rozpustné ve vodě, chovají se většinou jako **silné elektrolyty.**

Sloučeniny halogenů – iontové 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:

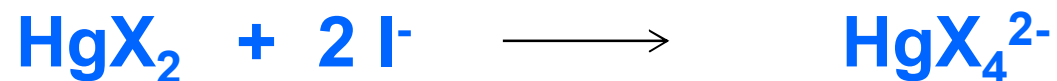


Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

- 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 – kovalentní halogenidy

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 kapalně, případně snadno sublimující látky

Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

Jde o vysoce kondenzované systémy s nekonečnými atomovými strukturami, vytvářejícími řetězce, vrstvy, případně prostorové systémy.

Patří sem:

- 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.).

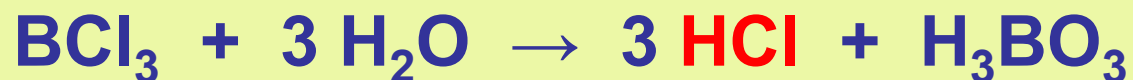
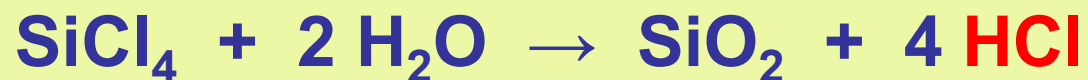
Ve srovnání s iontovými halogenidy mají rovněž nižší teploty tání a varu, případně snáze sublimují.

Některé z nich zachovávají dimerní uspořádání i v plynném stavu.

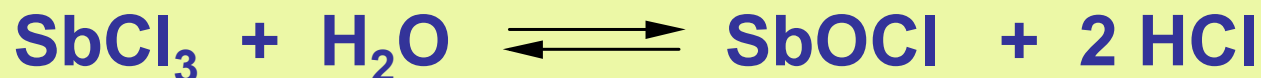


Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

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 rovnováh a hydrolýza může být značně potlačena přidávkem příslušné kyseliny do reakční směsi a tím posunutí rovnováhy ve prospěch výchozích reaktantů.

Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

SF_6 , CF_4 , NF_3 , CCl_4 apod.

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

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

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:



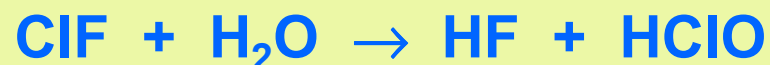
Tuhé polyhalogenidy alkalických kovů se snadno rozkládají na volný halogen a halogenid.

Interhalogeny

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

Interhalogenové sloučeniny jsou těkavé nízkomolekulární látky.

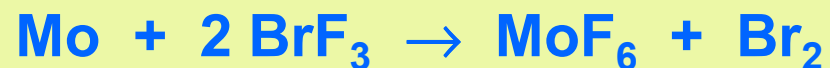
- Jsou velmi reaktivní a svou reaktivitou velmi připomínají volné halogeny.
- Mají žlutou, červenou nebo hnědočervenou barvu a vznikají nejčastěji přímou syntézou.
- S vodou reagují za vzniku HY a kyslíkaté kyseliny elektropozitivnějšího halogenu s odpovídající oxidačním stavem halogenu X:



- 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	ClF	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	ClF 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	ClF 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

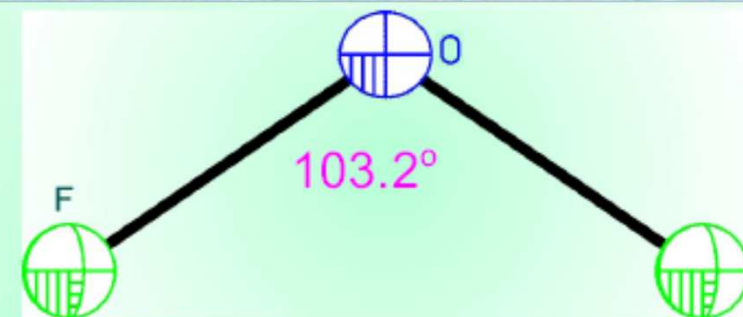


Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

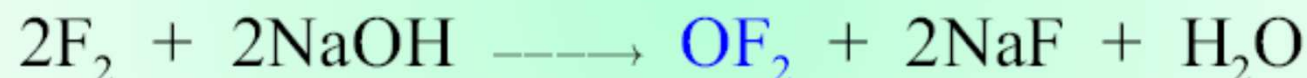
Fluoridy kyslíku

Difluorid kyslíku OF_2

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



2 % roztok



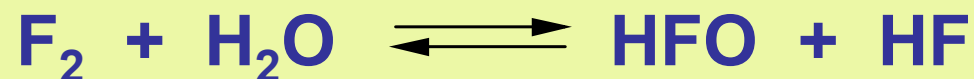
Difluorid dikyslíku O_2F_2

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“:



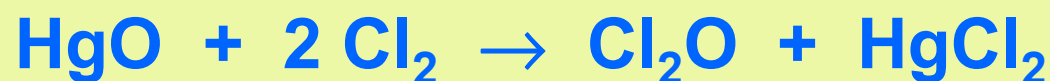
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

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.

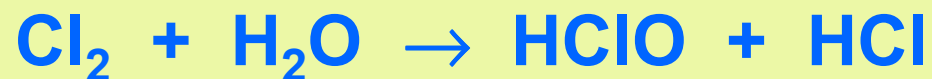
Je *anhydridem* kyseliny chlorné:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chlorná

vzniká při reakci chloru s vodou



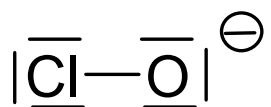
- nestálá slabá kyselina ($pK_a = 7,47$ při 25 °C)
- postupně se rozkládá za vzniku kyslíku, chloru a kyseliny chlorečné.
- má silné oxidační účinky



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

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chlornany



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:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chloritá a chloritany

- volná **kyselina chloritá** je velmi nestálá a je možno připravit její zředěné roztoky, například vytěsněním z jejich 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.

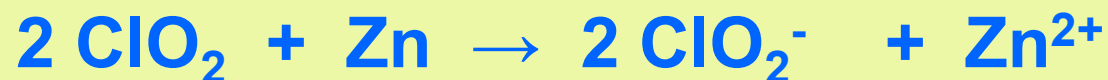
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chloritany

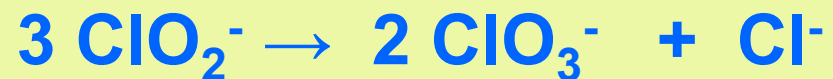
- lze připravit reakcí oxidu chloričitého s roztoky peroxidů:



- nebo reakcí se zinkovým prachem



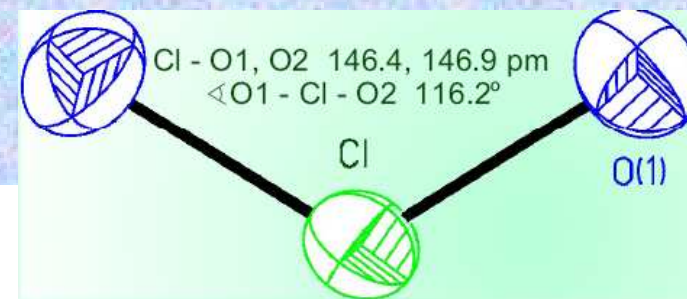
- zahříváním vodných roztoků se chloritany disproportionují:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

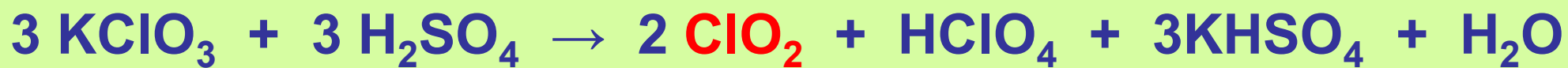
Oxid chloričitý

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 ClO_2



nebo lépe (bezpečněji) s kyselinou šťavelovou:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

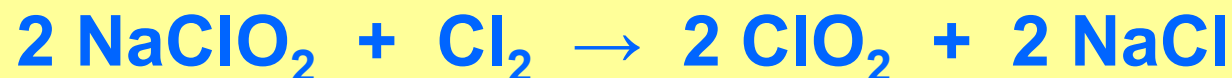
Pozor!

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:

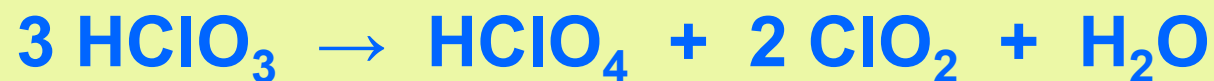
- zejména v bělicím procesu při výrobě celulózy, neboť ji nepoškozuje
- jako dezinfekční prostředek v ochraně předmětů kulturního dědictví
- **desinfekční činidlo pro přípravu pitné vody**

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

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.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chlorečnany

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



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

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

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!

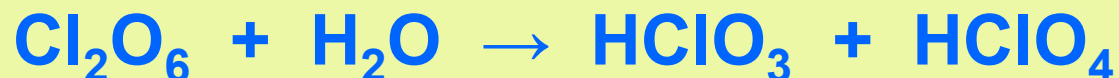
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid chlorový t. v. 4 °C

Tmavočervená kapalina, vzniká působením ozonu na oxid chloričitý



Hydrolyza vede k disproportionaci

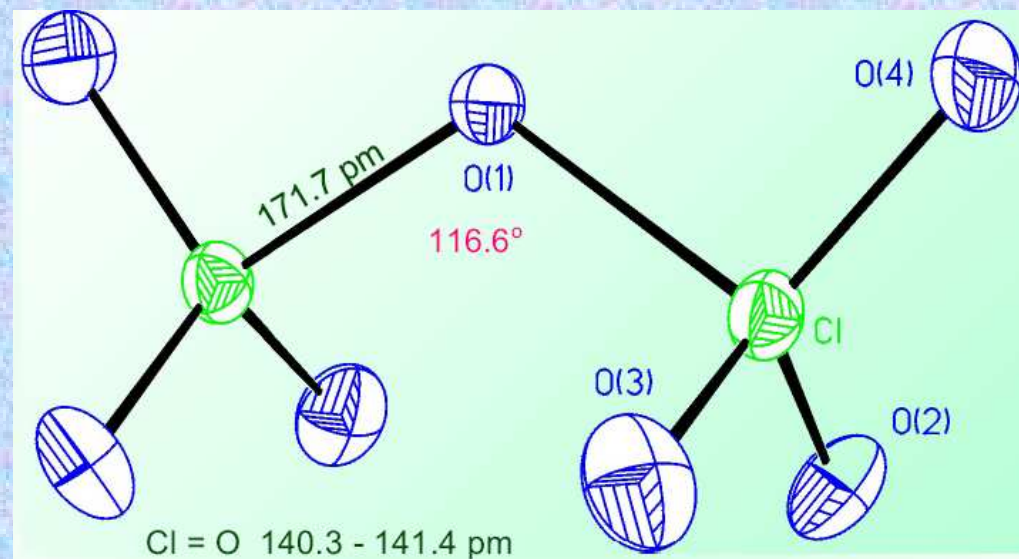


S roztoky hydroxidů reaguje oxid chlorový za vzniku **ekvimolární směsi chlorečnanu a chloristanu**.

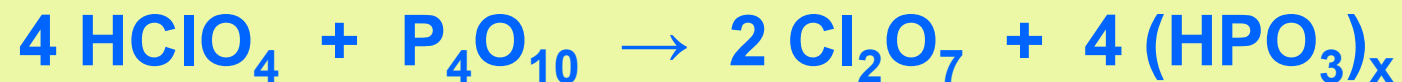
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid chloristý t. v. 83 °C

bezbarvá olejovitá kapalina



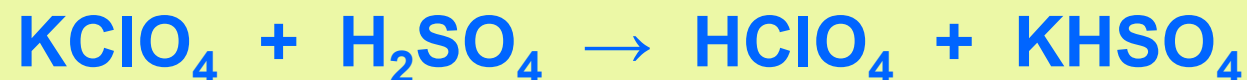
- Snadno vybuchuje prudkým zahřátím nebo stykem s organickými látkami
- Vzniká dehydratací bezv. kyseliny chloristé pomocí P_4O_{10} při teplotě -10 °C



- 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 nejsilnější známá anorganická 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.

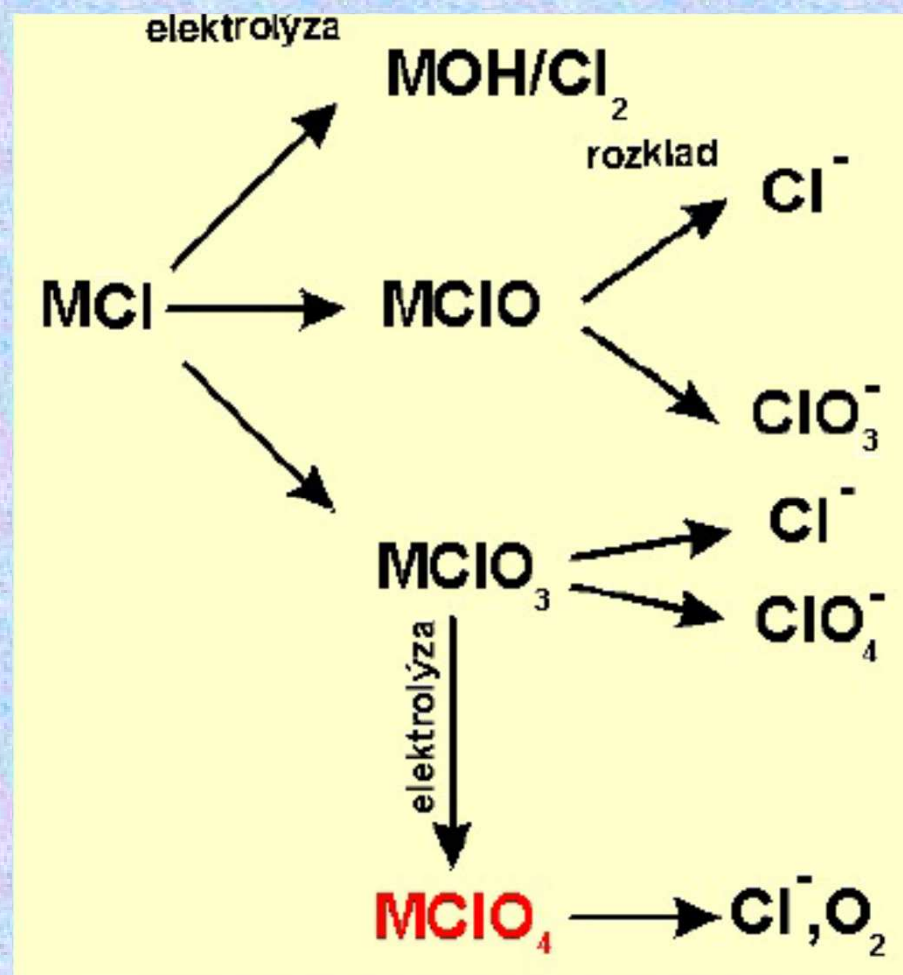
Pozor !

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

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

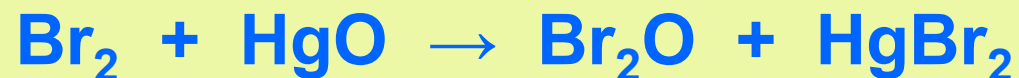
Chloristany

- **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 člancích.



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid bromný

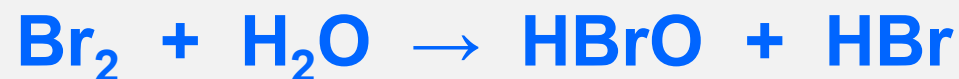


S vodou reaguje oxid bromný za vzniku kyseliny bromné



Kyselina bromná

vzniká disproportionační hydrolyzou bromu (podobně jako u chloru)



„bromová voda“

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



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid bromičitý

je produktem reakce ozonu s bromem při teplotě - 78 °C v CF₃Cl jako rozpouštědle:

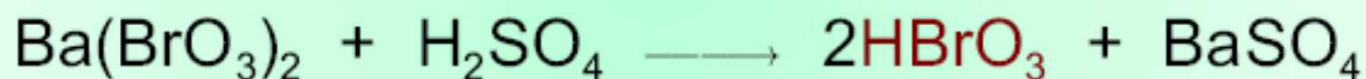
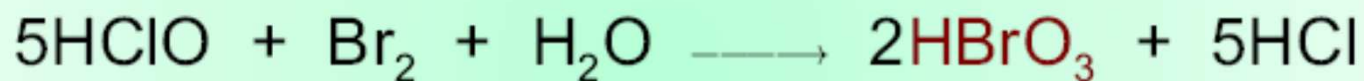


Oxid bromičitý se disproportionuje v roztocích alkalických hydroxidů:



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



Bromičnany se používají v bromatometrii – volumetrická metoda

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina bromistá

Větší množství bylo poprvé připraveno oxidací bromičnanu vodným roztokem XeF₂:

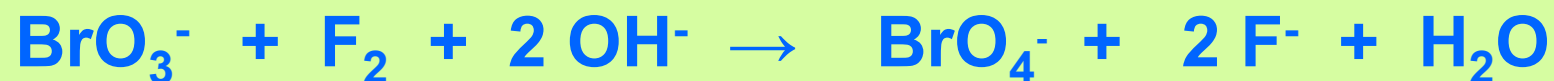


Kyselinu bromistou lze bez rizika zahustit na koncentraci asi 55 %.

Volná, koncentrovaná bromistá je silné oxidační činidlo, které rychle rozpouští i korozivzdorné 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

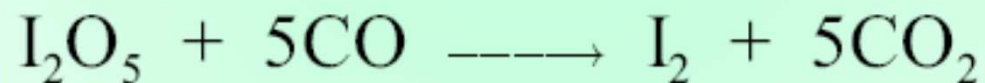
Oxid jodičný

- 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

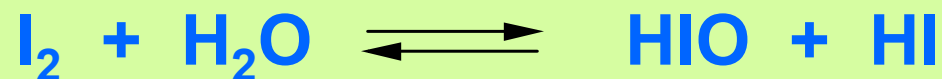
$\text{I}_2\text{O}_4 \approx$ jodičnan jodosylu $\text{I}^{\text{III}}\text{O}^+ \text{I}^{\text{V}}\text{O}_3^-$

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

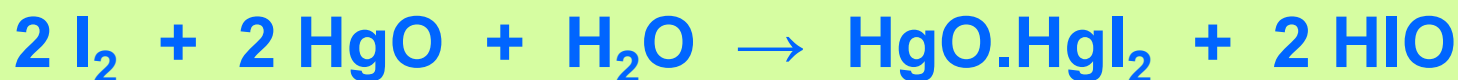
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodná - nestabilní, velmi slabá kyselina

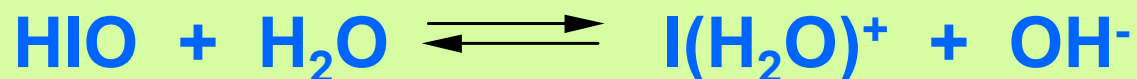
Vzniká podobně jako chloru a bromu reakcí prvku s vodou



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

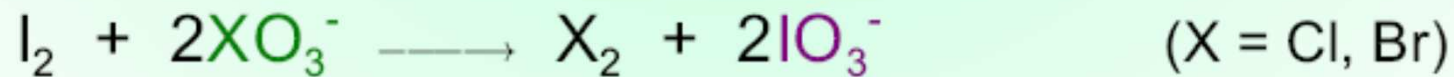


Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodičná



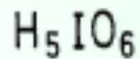
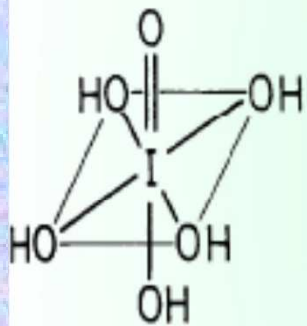
Jodičnany



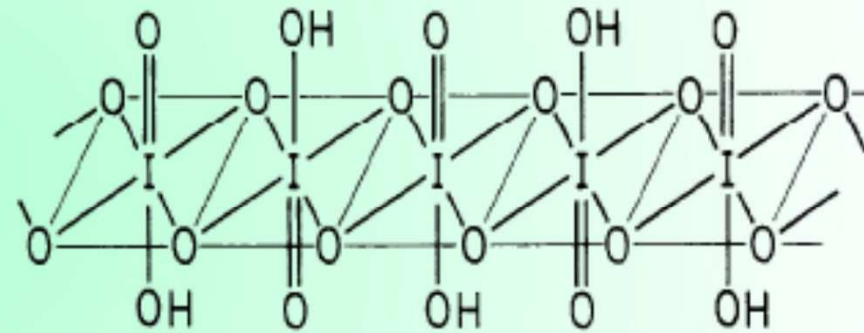
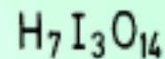
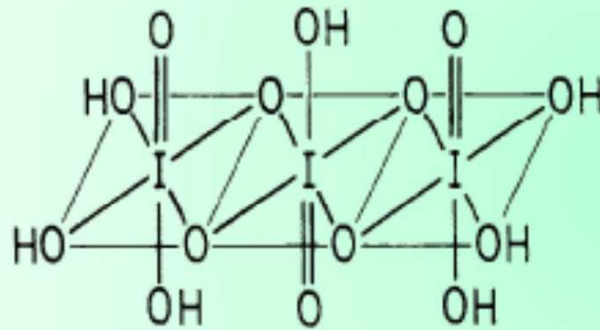
Kyselina i soli mají silné oxidační účinky.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyseliny jodisté



kyselina
orthojodistá



kyselina metajodistá

Tetraoxojodistany je možno připravit také oxidací jodičnanu chlornanem



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina pentahydrogenjodistá (orthoiodistá)

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.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

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.