

# 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.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{IF}_7$ )
- s elektropozitivnějšími prvky - tvorba oxidačního stupně **-I**.
- **Fluor** je neelektronegativnější prvek vůbec, je nejsilnějším oxidačním činidlem a známe tedy pouze sloučeniny obsahující fluor v oxidačních stupních **0 a -I**.

# Vlastnosti prvků VII. sk. PS

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>	<b>At</b>
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	<b>113,6</b>	302
teplota varu °C	-188,1	-34,0	<b>59,50</b>	185,2	330
iont. poloměr pro X <sup>-</sup> [pm]	133	184	196	220	-
I. ionizační energie [kJ/mol]	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7	(926)
elektronegativita (Allred-Rochow)	<b>4,10</b>	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  $\sigma$  s výjimkou, kdy se uplatňuje jako můstek nebo v iontu  $\text{H}_2\text{F}^+$ .
- Ostatní halogeny tvoří běžně sloučeniny s větším počtem vazeb  $\sigma$ , 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  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

kazivec (fluorit)  $\text{CaF}_2$

**Br** 2.8 ppm

slané bažiny (až 0.5 %)

mořská voda (65 ppm)

**Cl** 126 ppm

halit  $\text{NaCl}$

.

.

.

**I** 0.46 ppm

$\text{NaIO}_3$  v chilském ledku  $\text{NaNO}_3$

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 elektrolýzérch 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

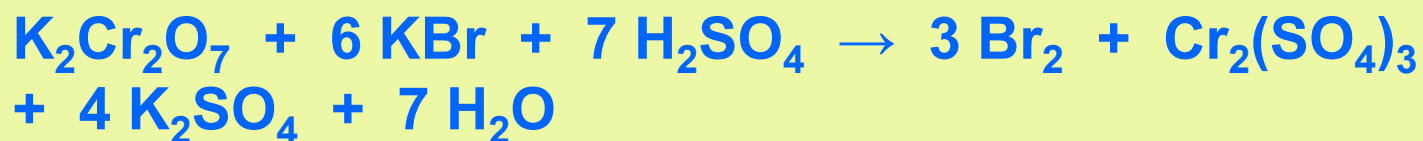
běžná teplota

- 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

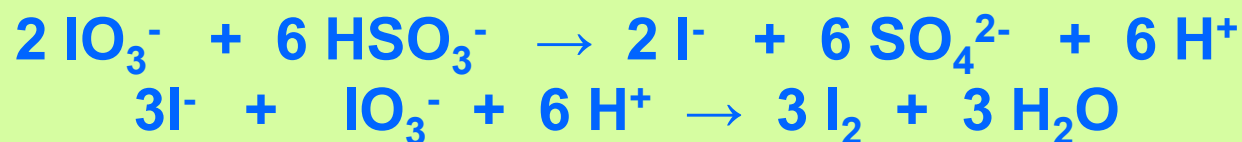
Jod se průmyslově vyrábí několika způsoby:

- 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

**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

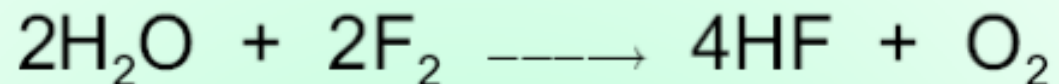


- Atomy prvků jsou v těchto molekulách vázány jednoduchou  $\sigma$ -vazbou, (viz MO diagram)
- U halogenů s vyšším atomovým číslem rozšířena o příspěvek  $\pi_d$ -vazby, vznikající částečným překryvem  $p$  a  $d$  orbitalů.
- Všechny halogeny jsou barevné  $\Rightarrow$  absorbují elektromagnetické 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  $-252\text{ °C}$ .
- 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:

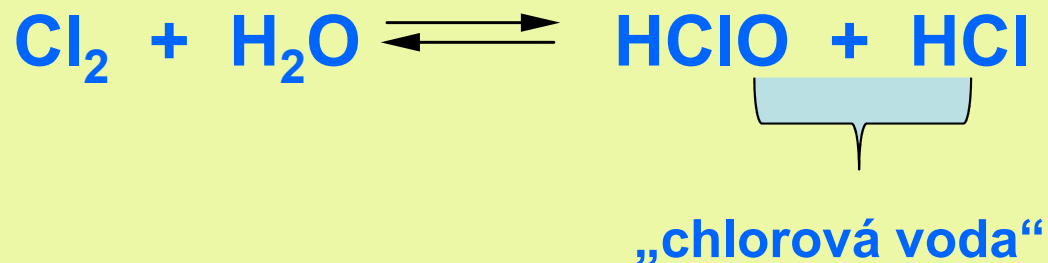


- S kyslíkem reaguje fluor v doutnavém elektrickém výboji, za nízkých teplot, za vzniku nestálého difluoridu dikyslíku  $\text{O}_2\text{F}_2$ .

# 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.

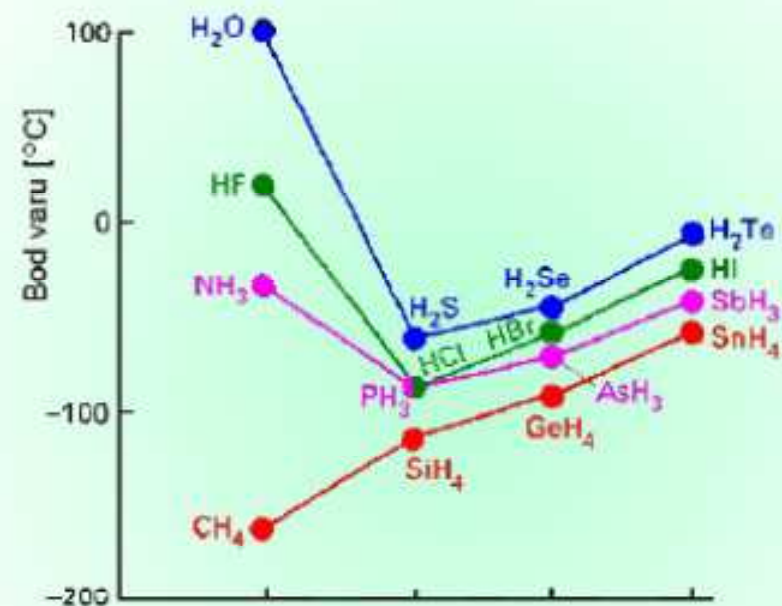
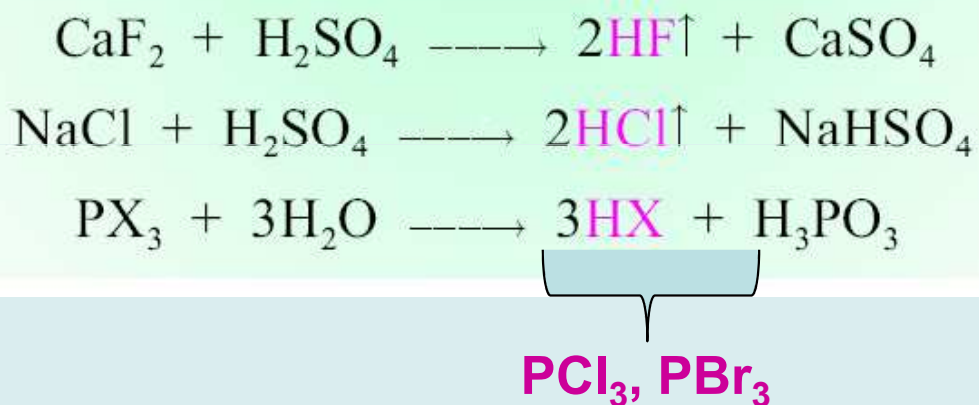
# Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

**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	<b>19,5</b>	-84,2	-67,1	-35,1
$\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ (při 298,15 K) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-271,12	-92,31	-36,4	26,48
dipólový moment $\mu \cdot 10^{30}$ [C m]	<b>5,79</b>	<b>3,56</b>	<b>2,62</b>	<b>1,27</b>

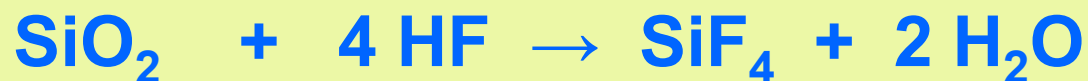
⇒ molekuly HX jsou polární

# Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy



Vliv vodíkových můstků na t.v.

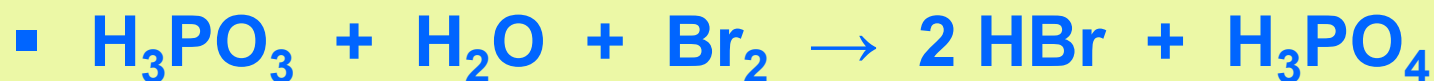
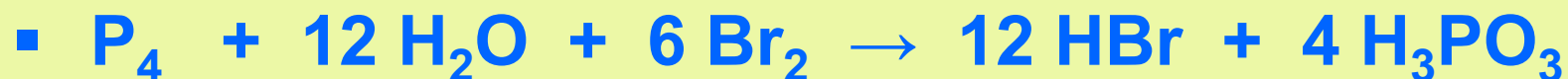
**HF (g) a kyselina fluorovodíková** reaguje s oxidem křemičitým (a tedy i se sklem) za vzniku fluoridu křemičitého:



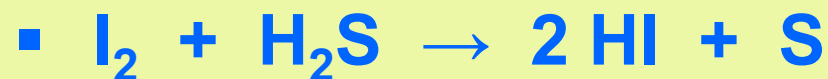


## Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

- **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 ⇒



- Menší množství kyseliny jodovodíkové je možno připravit např. reakcemi jodu se sulfanem:

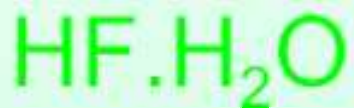


nebo s hydrazinem ve vodě:



# 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 °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 %**

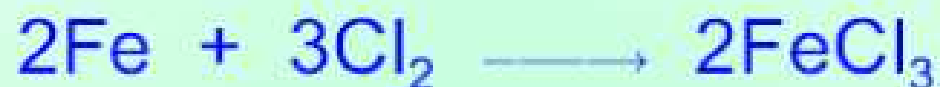
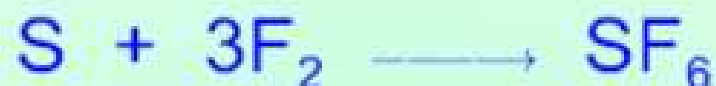
- Koncentrovaná **kyselina fluorovodíková** přichází na trh nejčastěji o koncentraci 40 %, koncentrovaná **kyselina chlorovodíková** 36 %.
- Posledně jmenovaná kyselina má značný praktický význam a je vyráběna pro průmyslové účely ve velkých množstvích.

# Sloučeniny halogenů – halogenidy

Iontové

Polymerní

Molekulové



# Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

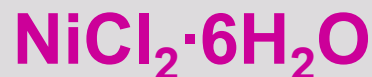
- Iontové halogenidy jako soli halogenovodíkových kyselin - **halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin i halogenidy některých přechodných kovů (prvků vzácných zemin a thoria.**
- vazba má do značné míry iontový charakter
- S rostoucím poměrem náboje iontu k jeho poloměru **se zvyšuje kovalentní 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, CaF<sub>2</sub> 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:

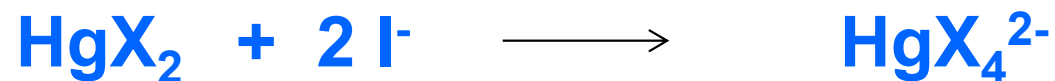


# Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

- 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 **HgX<sub>2</sub>**.



# 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 kapalné, 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  $\text{CdCl}_2$   
(bezvodý  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  aj.).

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

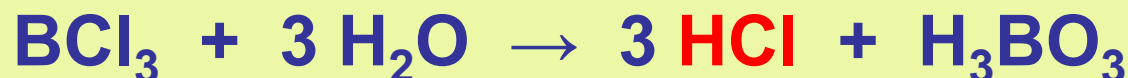
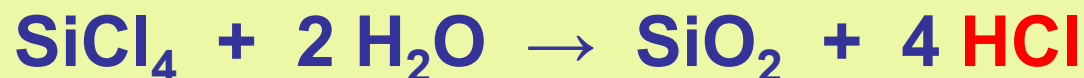
Některé z nich zachovávají dimerní uspořádání i v plynném stavu.



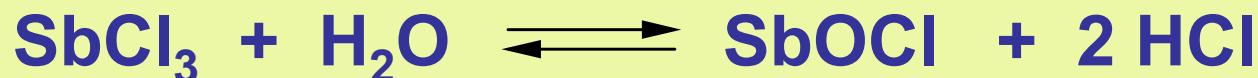


## Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

- 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

$\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  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  $I_9^-$
- Adovat se mohou i molekuly nestejných halogenů a interhalogenových sloučenin:



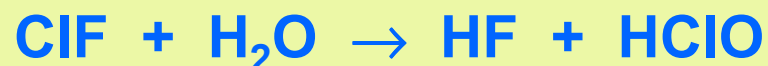
- Tuhé polyhalogenidy alkalických kovů se snadno rozkládají na volný halogen a halogenid.

# Interhalogeny

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

**Interhalogenové sloučeniny** jsou těkavé nízkomolekulární látky.

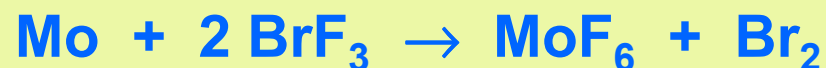
- Jsou velmi reaktivní a svou reaktivitou velmi připomínají volné halogeny.
- Mají žlutou, červenou nebo hnědočervenou barvu a vznikají nejčastěji přímou syntézou.
- S vodou reagují za vzniku HY a kyslíkaté kyseliny elektropozitivnějšího halogenu s odpovídající oxidačním stavem halogenu X:



- 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 <sub>3</sub>	ClF <sub>3</sub>	bezbarvý plyn teplota tání $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $12\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>sp<sup>3</sup>d</i>  tvar „T“
	BrF <sub>3</sub>	žl. zelená kapalina teplota tání $8,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $126\text{ }^{\circ}\text{C}$	
XY <sub>5</sub>	ClF <sub>5</sub>	plyn	<i>sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup></i>  tetragonální pyramida
	IF <sub>5</sub>	bezbarvá kapalina teplota tání $9,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplota varu $97\text{ }^{\circ}\text{C}$	
XY <sub>7</sub>	IF <sub>7</sub>	bezbarvý plyn teplota tání $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimuje $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>fsp<sup>3</sup>d<sup>2</sup></i> pentagonální bipyramida

# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

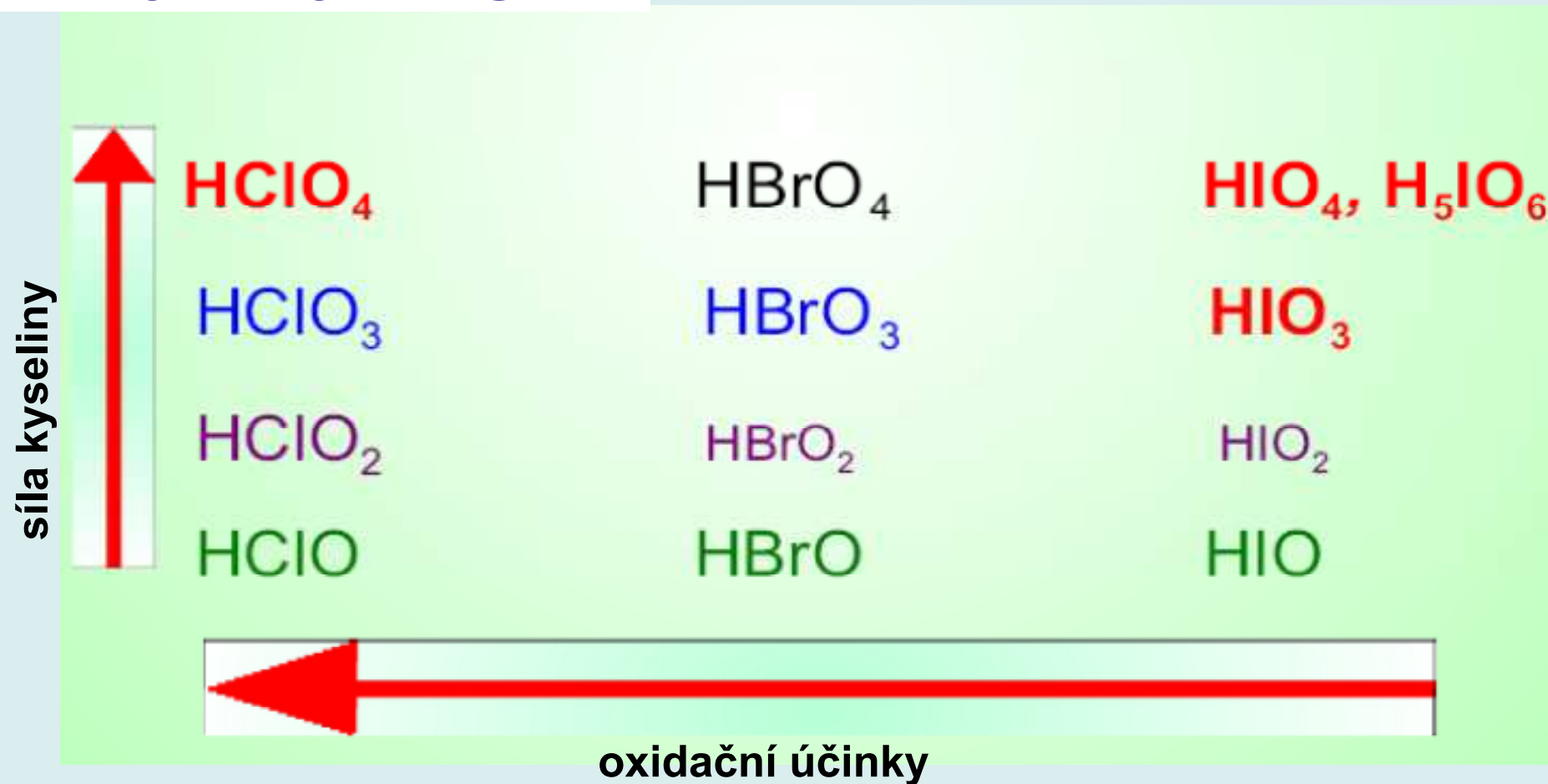
## Oxidy

$\text{Cl}_2\text{O}$  – chlorný       $\text{ClO}_2$  – chloričitý       $\text{Cl}_2\text{O}_6$  – chlorový       $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – chloristý

$\text{Br}_2\text{O}$  – bromný a  $\text{BrO}_2$  – bromičitý

$\text{I}_2\text{O}_5$  - jodičný

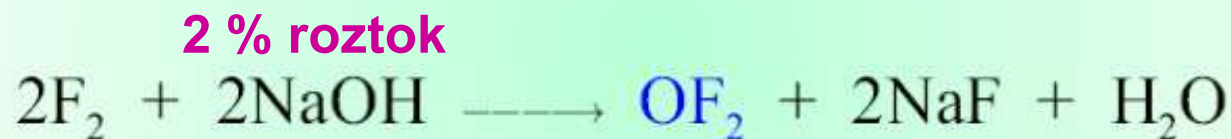
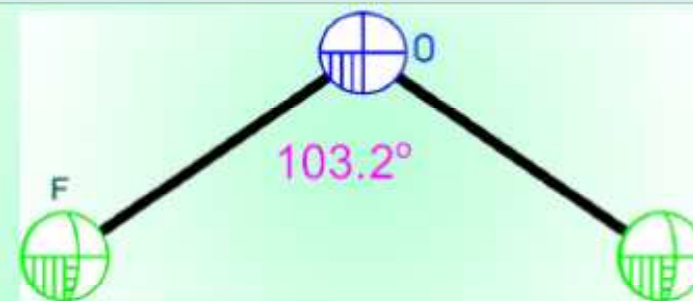
## Oxokyseliny halogenů



# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Fluoridy kyslíku

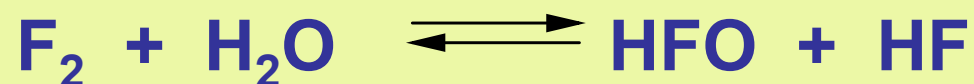
Difluorid kyslíku  $\text{OF}_2$   
b.v.  $-145\text{ }^\circ\text{C}$



Difluorid dikyslíku  $\text{O}_2\text{F}_2$

Difluorid tetrakyslíku  $\text{O}_4\text{F}_2$

- 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**“:



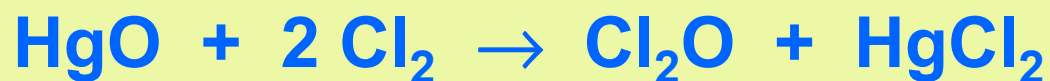
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

**Oxidy chloru** - poměrně nestálé endotermní látky, které se rozkládají za výbuchu na kyslík a chlor.

**Oxid chlorný**  $\text{Cl}_2\text{O}$

b.v. 2 °C

- Příprava reakcí chloru s oxidem rtuťnatým za chlazení vzniká  $\text{Cl}_2\text{O}$ :



- 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:

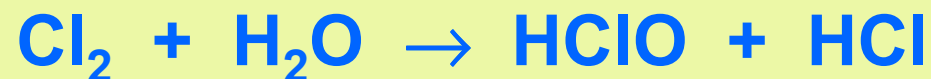




# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Kyselina chlorná

vzniká při reakci chloru s vodou



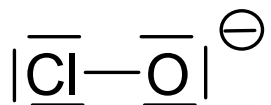
- nestálá slabá kyselina ( $pK_a = 7,47$  při  $25\text{ °C}$ )
- postupně se rozkládá za vzniku kyslíku, chloru a kyseliny chlorečné.
- má silné oxidační účinky



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

# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Chlornany



*mimo  $\sigma$ -vazbu Cl – O se uplatňuje slabá interakce  $\pi_d$  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  $\pi_d$  částečně násobný charakter.

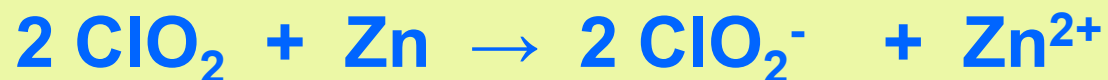
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Chloritany

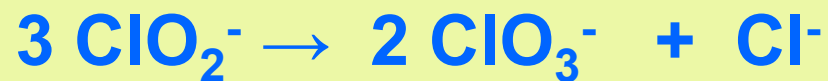
- lze připravit reakcí oxidu chloričitého s roztoky peroxidů:



- nebo reakcí se zinkovým prachem



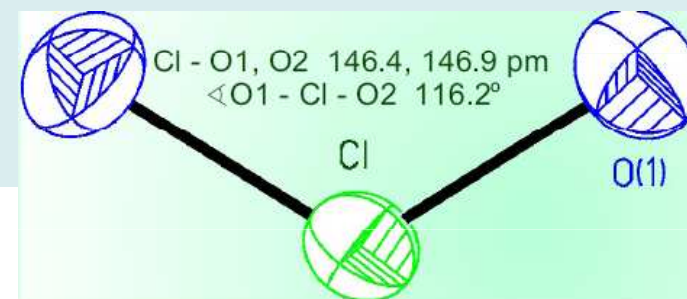
- zahříváním vodných roztoků se chloritany disproportionují:



# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

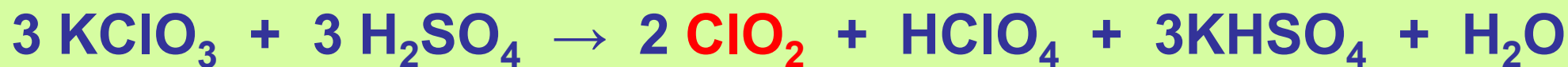
## Oxid chloričitý

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<sub>2</sub>



nebo lépe (bezpečněji) s kyselinou šťavelovou:



## Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

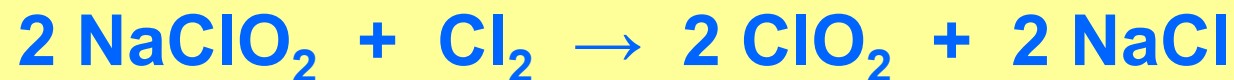
### **Pozor!**

*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:

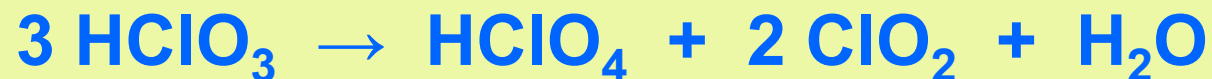
- zejména v bělicím procesu při výrobě celulózy, neboť ji nepoškozuje
- jako dezinfekční prostředek v ochraně předmětů kulturního dědictví
- **desinfekční činidlo pro přípravu pitné vody**

# 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



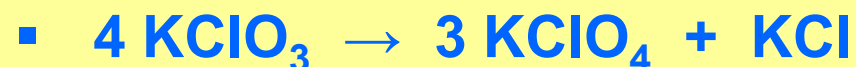
Dnes se vyrábějí chlorečnany výhradně elektrolýzou téměř nasycených roztoků chloridu sodného při neoddělených elektrodových prostorech a za horka.



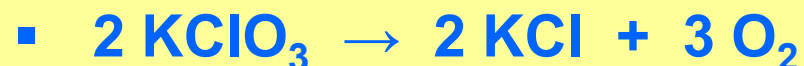
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## 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 (herbicide)

***Pozor !***

***Směsi chlorečnanů s organickými látkami velmi snadno vybuchují!***

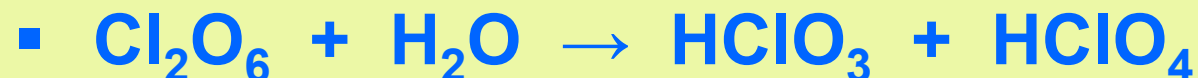
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Oxid chlorový t. v. 4 °C

- Tmavočervená kapalina, vzniká působením ozonu na oxid chloričitý



- **Hydrolýza** vede k disproportionaci

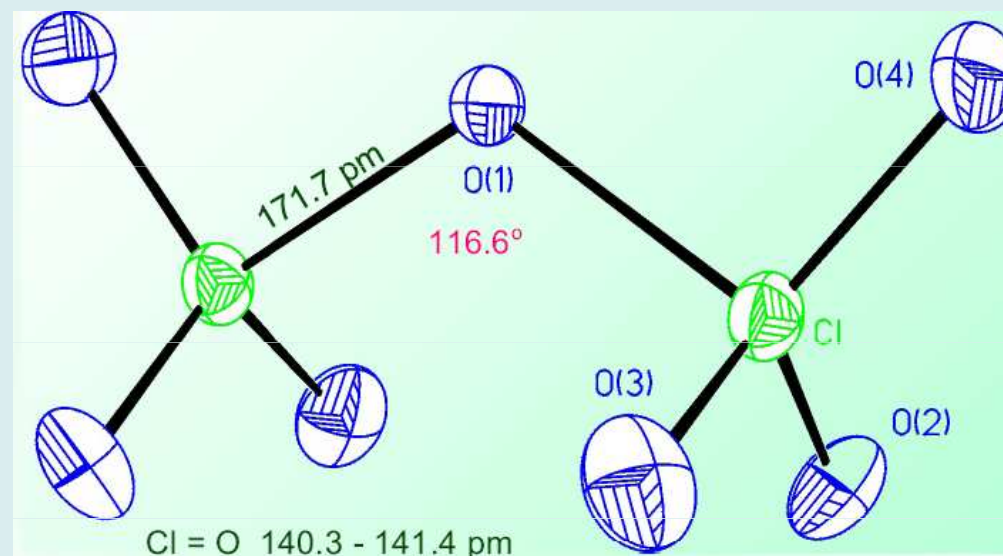


- S roztoky hydroxidů reaguje oxid chlorový za vzniku **ekvimolární směsi chlorečnanu a chloristanu.**

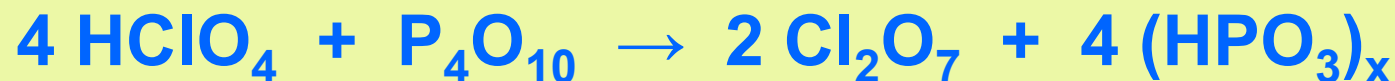
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

**Oxid chloristý** t. v. 83 °C

bezbarvá olejovitá kapalina



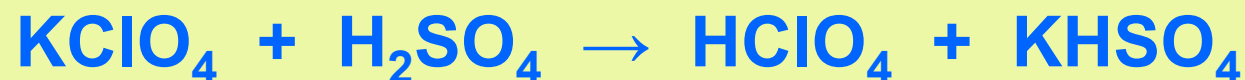
- Snadno vybuchuje prudkým zahřátím nebo stykem s organickými látkami
- Vzniká dehydratací bezv. kyseliny chloristé pomocí  $P_4O_{10}$  při teplotě  $-10\text{ °C}$



- 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.

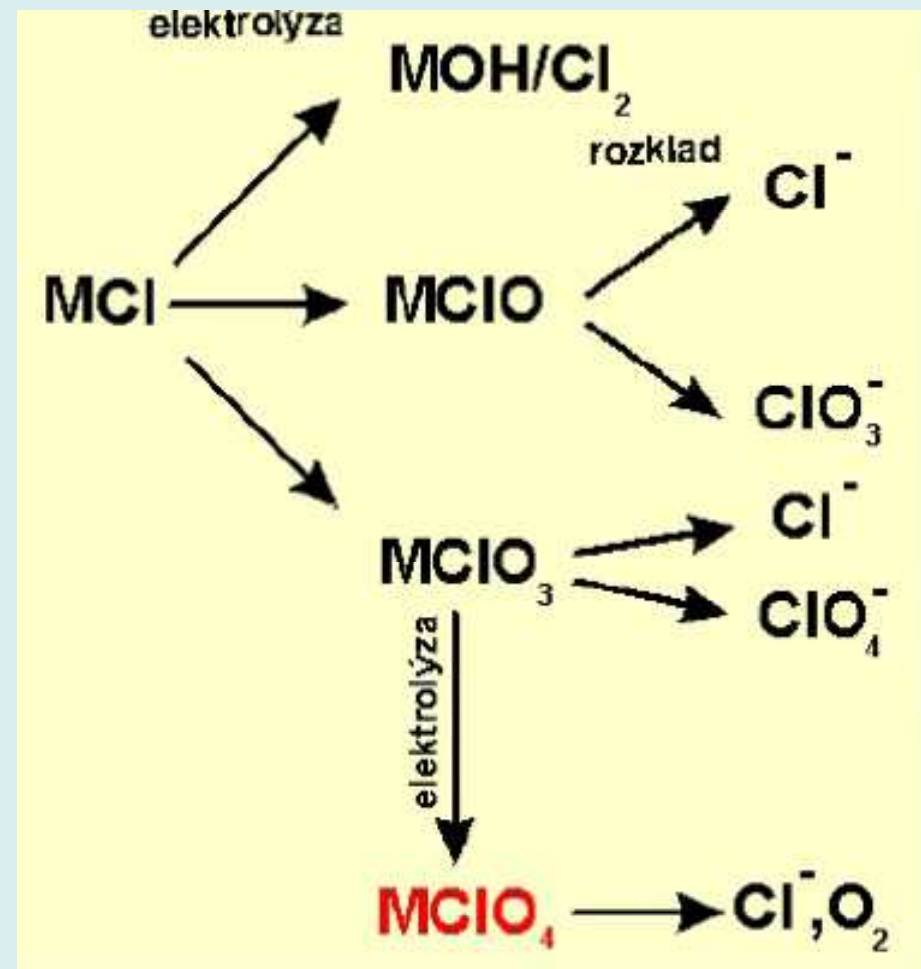
## **Pozor !**

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

# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

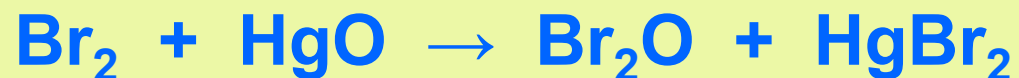
## Chloristany

- **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 hydrolýzou 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 CF<sub>3</sub>Cl 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 žhání se rozkládají



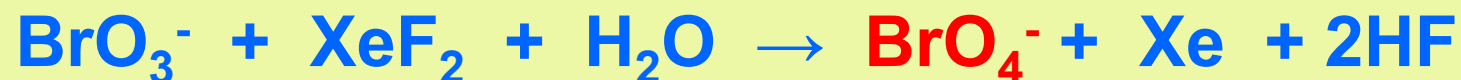
Bromičnany se používají v bromatometrii – volumetrická metoda



# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Kyselina bromistá

Větší množství bylo poprvé připraveno oxidací bromičnanu vodným roztokem XeF<sub>2</sub>:

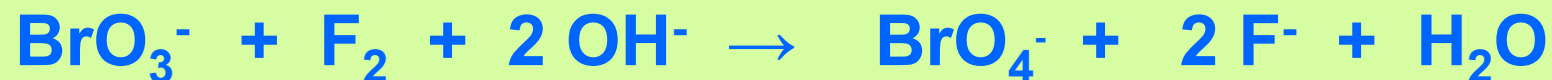


Kyselinu bromistou lze bez rizika zahustit na koncentraci asi 55 %.

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

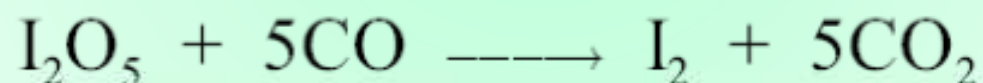
## Oxid jodičný

- 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



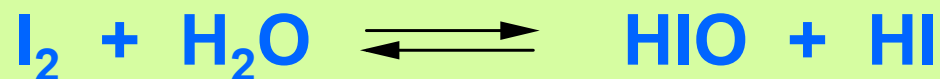
## Ostatní binární sloučeniny jodu s kyslíkem

$\text{I}_2\text{O}_4 \approx$  jodičnan jodosylu  $\text{I}^{\text{III}}\text{O}^+ \text{I}^{\text{V}}\text{O}_3^-$   
 $\text{I}_4\text{O}_9 \approx$  jodičnan joditý  $\text{I}^{\text{III}}(\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3)_3$

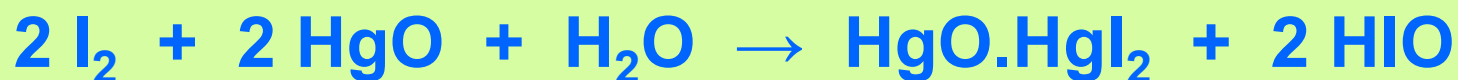
# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

**Kyselina jodná** - nestabilní, velmi slabá kyselina

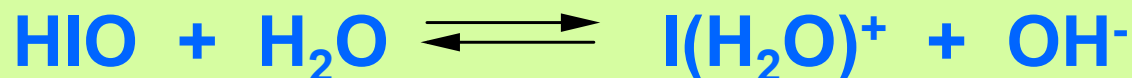
Vzniká podobně jako chloru a bromu reakcí prvku s vodou



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

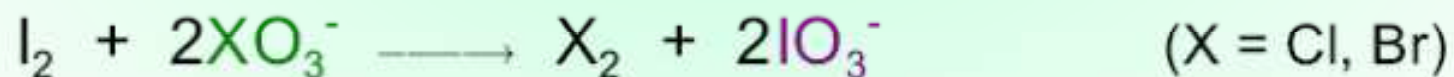


# Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

## Kyselina jodičná



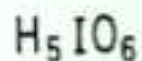
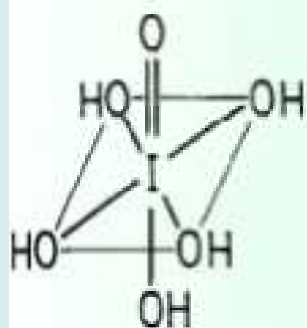
## Jodičnany



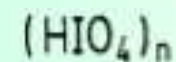
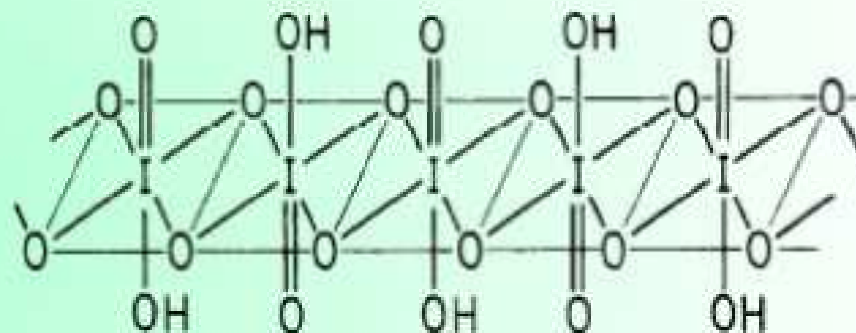
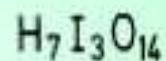
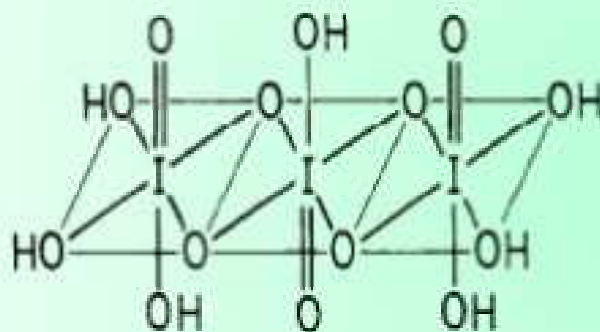
Kyselina i soli mají silné oxidační účinky.

# 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.

## 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)
- $^{211}\text{At}$  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  $\text{AtX}$ , 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.