Vodík

Vodík $_1$H je najrozšírenejší prvok vo vesmíre a tretí najrozšírenejší (po kyslíku a kremíku) na Zemi. Je prvým členom periodickej sústavy prvkov. Jadro atómu vodíka tvorí jeden protón a v elektrónovom obale je jeden elektrón v 1*s* orbitále.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	...	...							

La – Lu	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac – Lr	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Vodík má špecifické postavenie v periodickom systéme. Často sa umiestňuje spolu s alkalickými kovmi v prvej skupine periodickej sústavy, ako to odpovedá elektrónovej konfigurácii ns^1.

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti vodíka

Odtrhnutím jedného elektrónu z atómu vodíka vzniká katión H^+. Ionizačná energia atómu vodíka je vysoká I_1 = 13,6 eV (pre porovnanie ionizačné energie alkalických kovov sa pohybujú okolo hodnoty 5 eV), takže existencia samotného katiónu H^+ je málo pravdepodobná.

Tendencia k získaniu elektrónov je v prípade protónu taká výrazná, že vo vodných roztokoch sa H^+ zlučuje s vodou ako Lewisovou zásadou za vzniku oxóniových katiónov H_3O^+.

$$H^+(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) \qquad \Delta H° = -1121 \ kJmol^{-1}$$

Tendencia k vytvoreniu väzby je taká výrazná, že v plynnom skupenstve reaguje hydrón aj s takým málo reaktívnym vzácnym plynom ako je hélium.

$$H^+(g) + He(g) \longrightarrow HHe^+(g)$$

Pripojením jedného elektrónu k atómu vodíka vzniká *hydridový anión* H^- s elektrónovou konfiguráciou najbližšieho vzácneho plynu hélia.

$$H(g) + e^- \longrightarrow H^-(g) \qquad A = -0,75 \ eV$$

Vlastnosti vodíka

Vodík H_2

(divodík) je pri bežných chemických podmienkach plynná látka, ktorá sa skladá z dvojatómových molekúl s jednoduchou väzbou medzi atómami vodíka. Je bezfarebný, bez zápachu a vo vode sa pomerne málo rozpúšťa. Pomerne dobre sa rozpúšťa v niektorých kovoch, najlepšie v paládiu (v objemovom pomere Pd : H ≈ 1 : 900).

Vodík sa zlučuje priamo s mnohými prvkami, zvyčajne pri zvýšenej teplote. S fluórom reaguje za výbuchu už aj pri teplotách nižších ako –200 °C, s chlórom pri laboratórnej teplote, najmä pri osvetlení. Pri určitom pomere vytvára vodík s kyslíkom výbušnú zmes – výbušný plyn.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)\ \Delta H° = -571{,}5\ kJ\ mol^{-1}$$



Vodík ako palivo a priame vodíkové palivové články









Vodík vo všeobecnosti pôsobí ako redukovadlo. Pri vyšších teplotách vyredukuje kovy z ich oxidov a podobne redukuje aj niektoré soli kovov, napr. halogenidov a sulfidov.

$$PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow Pb(s) + H_2O(g)$$

$$2\ AgCl(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ HCl(g)$$

$$Ag_2S(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\ Ag(s) + H_2S(g)$$

Vodík však môže pôsobiť aj ako oxidovadlo, a to pri reakciách s kovmi, ktoré majú malé hodnoty elektronegativity za tvorby hydridov

$$2\ Cs(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\ CsH(s)$$

V laboratórnych podmienkach môžeme pripraviť vodík reakciou zriedených silných neoxidujúcich kyselín s neušľachtilými kovmi, resp. roztokov hydroxidov alkalických kovov s tými neušľachtilými kovmi, ktorých hydroxidy majú amfotérny charakter (reagujú aj s roztokmi hydroxidov).

$$Fe(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$Zn(s) + 2\ OH^-(aq) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq) + H_2(g)$$

Priemyselne sa vodík vyrába z uhľovodíkov, pri vysokej teplote katalytickou reakciou (reforming), alebo reakciou vodnej pary s rozžeraveným uhlím (koksom) – výroba „vodného plynu“ (zmes CO + H_2).

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{1100^\circ C} CO(g) + 3\ H_2(g)$$

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1000^\circ C} CO(g) + H_2(g)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \xrightarrow{500^\circ C,\ katalyzátor} CO_2(g) + H_2(g)$$

Hydridy

Vodík sa zlučuje s mnohými prvkami za vzniku binárnych zlúčenín, ktoré sa súhrne označujú pojmom *hydridy*. Pojem *hydrid* sa používa aj v užšom význame slova pre označenie binárnych zlúčenín kovových prvkov a vodíka vzorca E_mH_n. Tieto hydridy, zvlášť v prípade prechodných prvkov, mávajú často aj nestechiometrické zloženie.

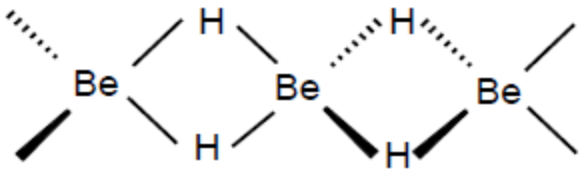
Binárne hydridy zvyčajne delíme do skupín podľa predpokladaného typu väzieb:

Molekulové hydridy tvoria prevažne *p*-prvky. Atómy prvku a vodíka sú viazané kovalentnými, zväčša polárnymi, väzbami.

Iónové hydridy obsahujú anióny H^-, ktoré sú viazané s katiónmi kovov iónovou väzbou. Vytvárajú ich najmenej elektronegatívne prvky, a to alkalické kovy a kovy alkalických zemín. Pripravujú sa priamou syntézou roztaveného kovu a vodíka, napr.

$$Na(l) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\ NaH(s)$$

Polymérne kovalentné hydridy majú atómy prvku viazané s atómami vodíka kovalentnými, väčšinou elektrónovo-deficitnými väzbami. Rozumieme tým delokalizované väzby vytvorené pomocou viaccentrových väzbových orbitálov,



Štruktúra hydridu berylnatého $(BeH_2)_x$

pre ktoré je k dispozícii menej elektrónov, ako bolo pôvodných atómových orbitálov.

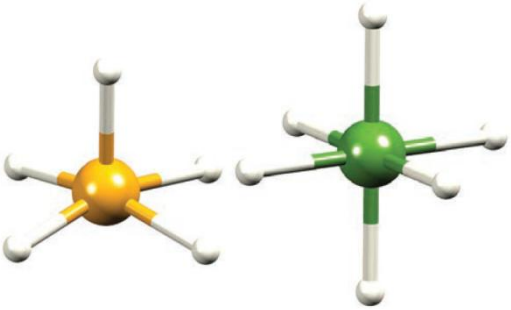
Kovové hydridy sú intersticiálne zlúčeniny s atómami vodíka v dutinách kryštálovej štruktúry kovu. Tvorí ich väčšina prechodných prvkov (napr. kovy podskupín Cr, Fe, Co a Ni). Vo viacerých prípadoch sú to nestechiometrické zlúčeniny, zloženie ktorých sa mení v závislosti od tlaku vodíka a teploty pri ich príprave.

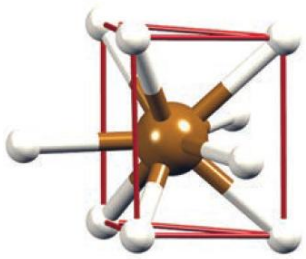
Hydridy prechodného typu obsahujú väzby iónového až kovalentného charakteru. Tieto hydridy tvoria prvky tretej, štvrtej, a piatej skupiny periodickej sústavy a lantanoidy a aktinoidy. Sú to nestechiometrické zlúčeniny s premenlivým obsahom vodíka.

Iónové hydridy a Hydridokomplexy

- H^- iónové hydridy – Lewisové zásady
- H^- ako ligandy napr. $Mg_2[NiH_4]$, $Mg_2[FeH_6]$, $Ba[ReH_9]$
- **Najznámejšie a najdôležitejšie**
- **$Li[BH_4]$, $Na[BH_4]$, $Na[AlH_4]$, $Mg[AlH_4]_2$**
- Dehydrogenácia a zásoba vodíka
- $4\ LiH(s) + AlCl_3(s) = Li[AlH_4](s) + 3\ LiCl(s)$
- $4\ LiH(s) + BF_3(s) = Li[BH_4](s) + 3\ LiFl(s)$
- $2\ MH(s) + B_2H_6(g) = 2\ M[BH_4](s)$ (M = Li, Na, K)



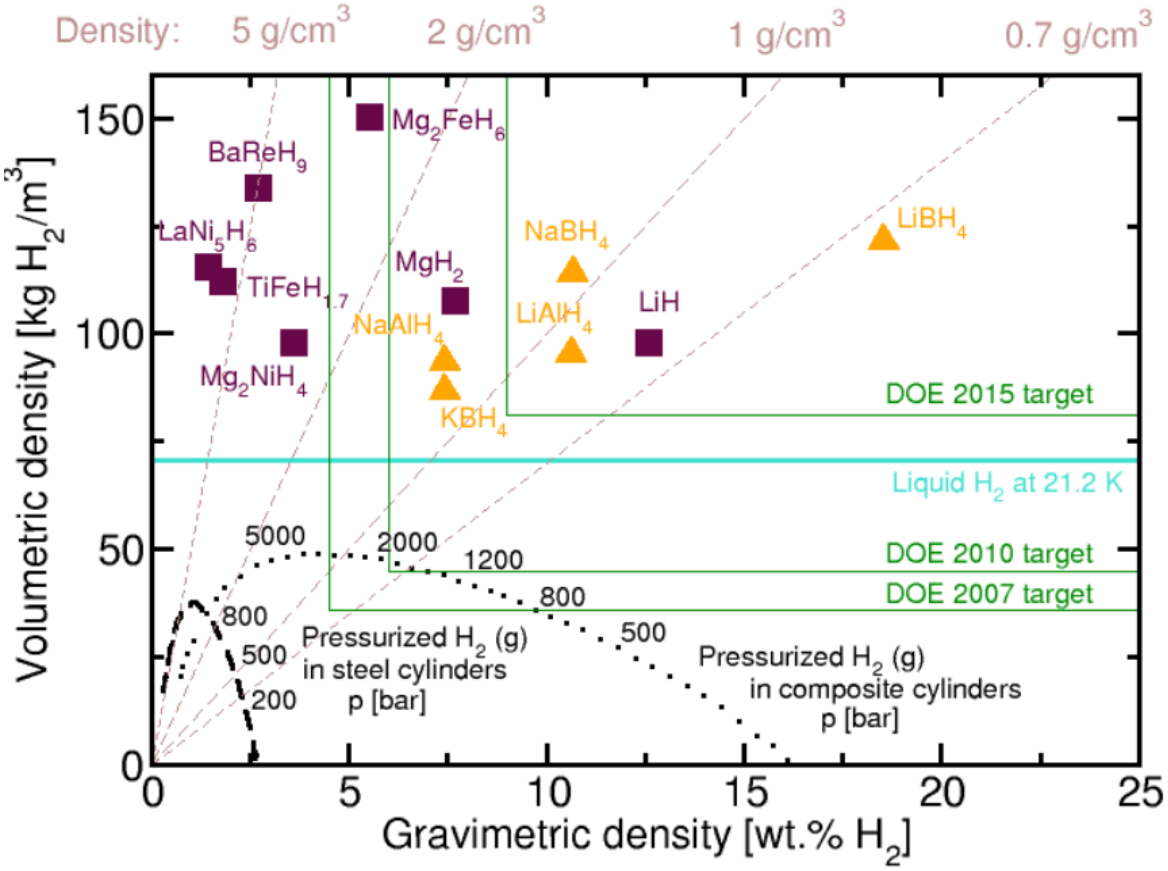




- $2\ Li[BH_4](s) = 2\ LiH(s) + 2\ B(s) + 3\ H_2(g)$ (ΔT)
- **$2\ Na[AlH_4](s) = 2\ NaH(s) + 2\ Al(s) + 3\ H_2(g)$ (ΔT)**
- $Na[AlH_4](s) + 4\ H_2O(l) = Na[Al(OH)_4](aq) + 4\ H_2(g)$
- $Li[AlH_4](s) + 4\ H_2O(l) = LiOH\ (s) + Al(OH)_3(s) + 4\ H_2(g)$

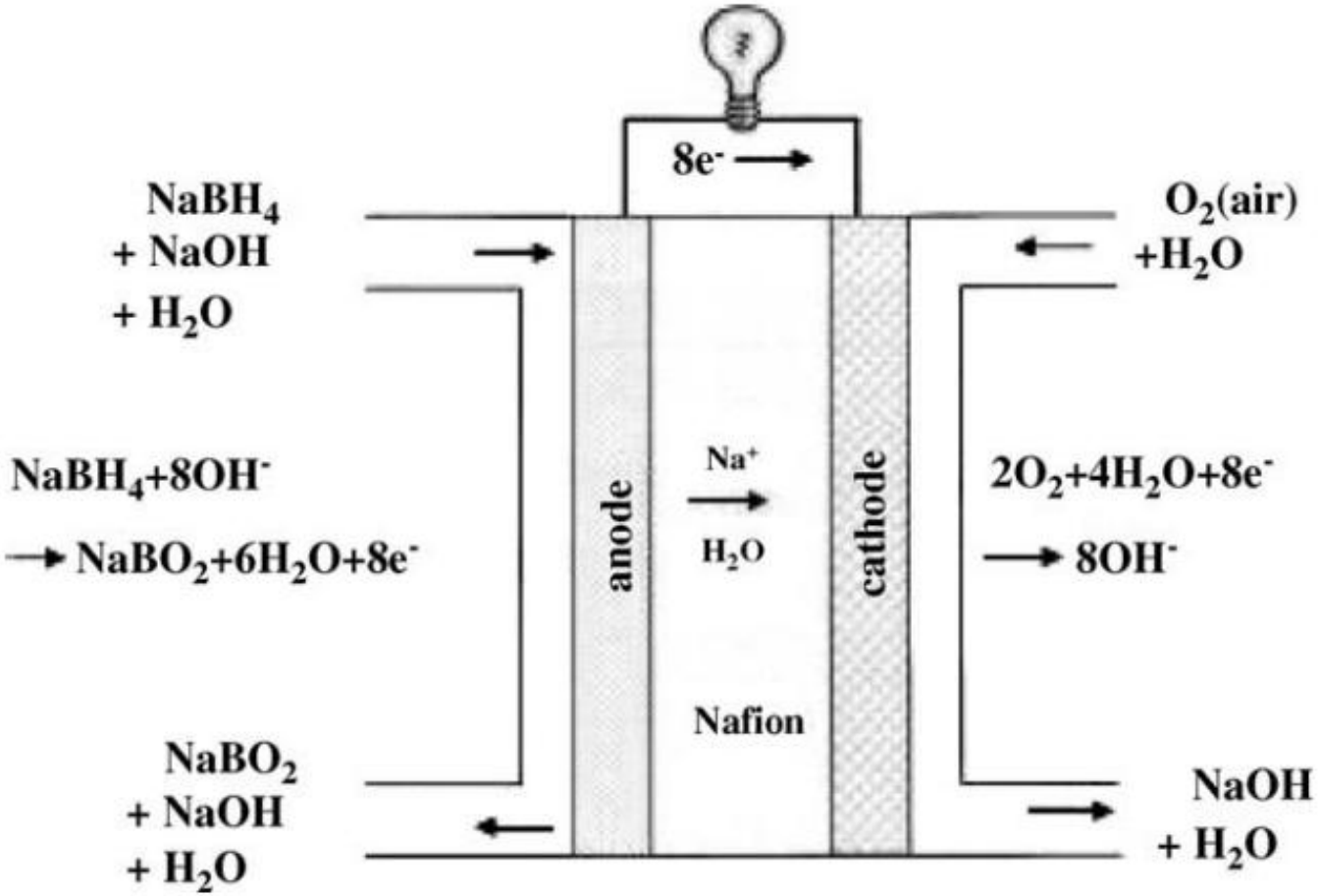
Komplexné hydridy na uschovávanie vodíka

- 3 $Na[AlH_4](s) = Na_3[AlH_6](s) + 2\ Al(s) + 3\ H_2(g)$
- $2\ Na_3[AlH_6](s) = 6\ NaH(s) + 2\ Al(s) + 3\ H_2(g)$



Priame borohydridové palivové články

- Anóda: $Na[BH_4] + 8\ OH^- = NaBO_2 + 6\ H_2O + 8\ e^-$ ($E^o = -1{,}24$ V)
- Katóda: $2\ O_2 + 4\ H_2O + 8\ e^- = 8\ OH^-$ ($E^o = +0{,}40$ V)



Nikel-metal hydridové batérie (NiMH)

Anóda: $Ni(OH)_2 + OH^- \underset{vybijanie}{\overset{nabijanie}{\rightleftharpoons}} NiO(OH) + H_2O + e^-$

Katóda: $M + H_2O + e^- \underset{vybijanie}{\overset{nabijanie}{\rightleftharpoons}} MH + OH^-$

$Ni(OH)_2 + M \underset{vybijanie}{\overset{nabijanie}{\rightleftharpoons}} NiO(OH) + MH$

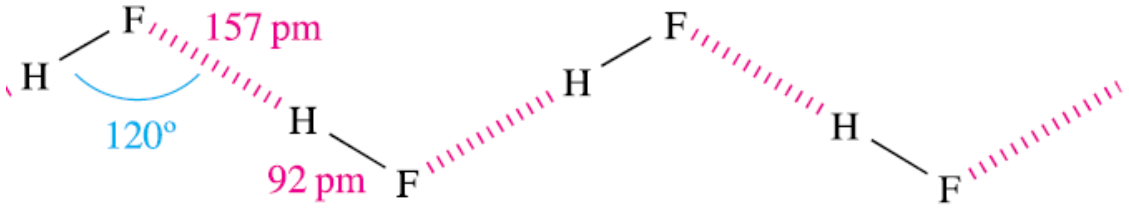
M = $LaNi_5$,
AB_5 A = Ce, Nd, Pr, B = Ni, Co, Mn, Al
AB_2 A = Ti, V = Ni, Zr,

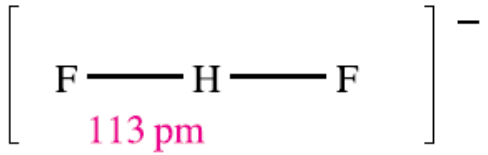


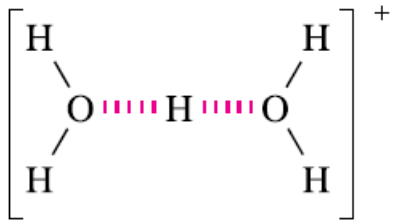




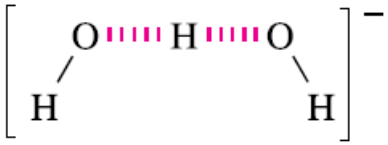
Vodíkové väzby X-H···Y



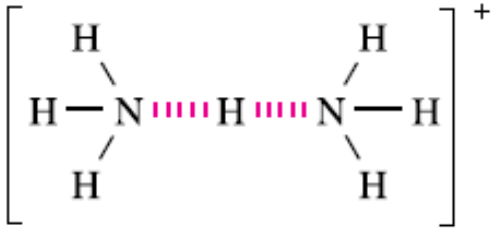




$[H_3O]^+ + H_2O$

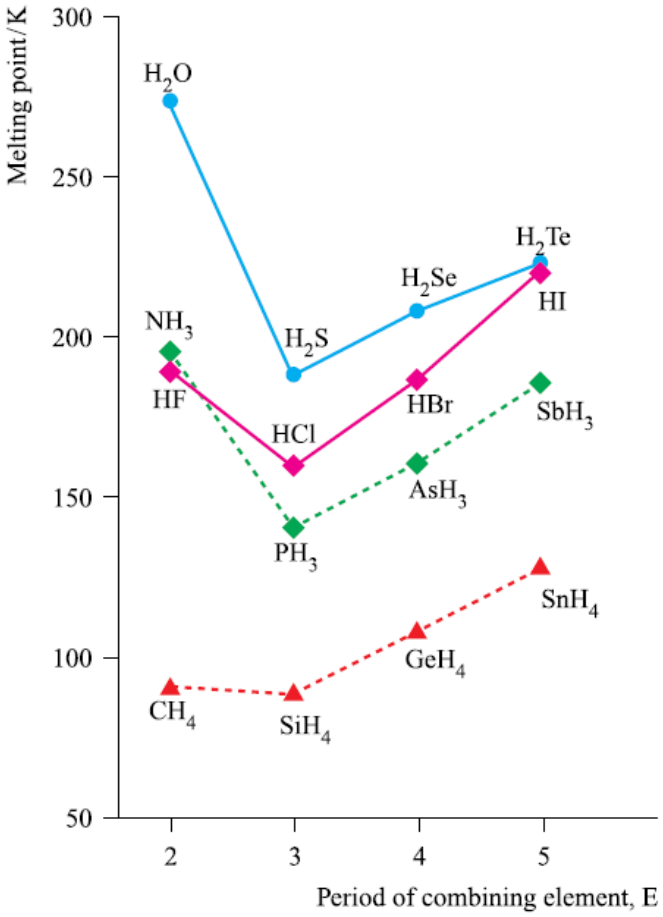


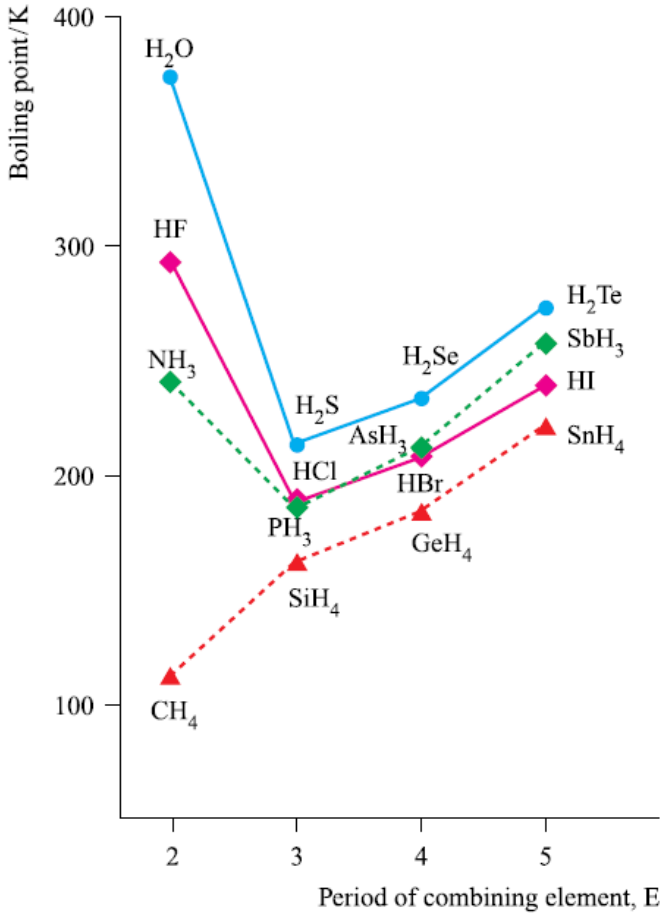
$H_2O + [OH]^-$



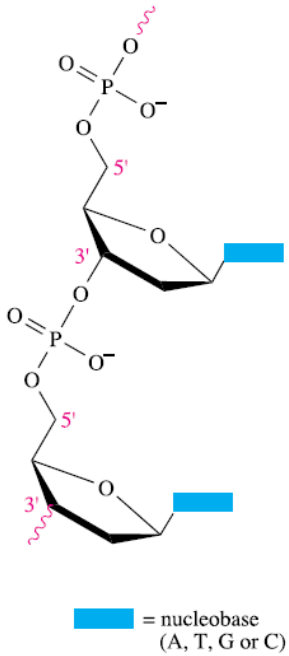
$[NH_4]^+ + NH_3$

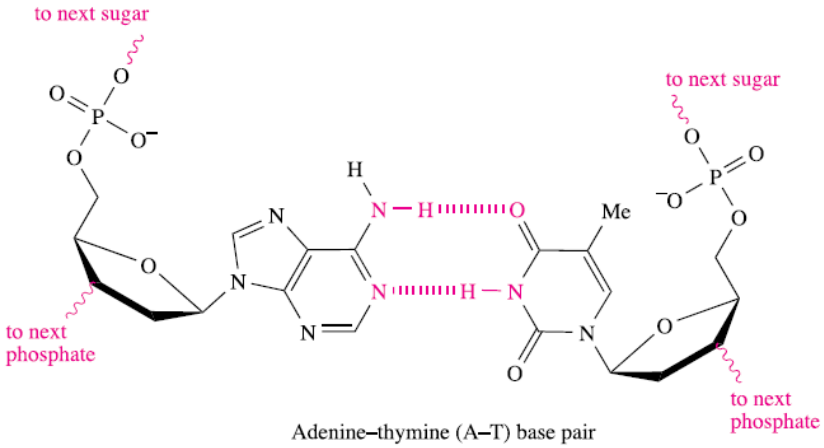
Vodíkové väzby X-H····Y



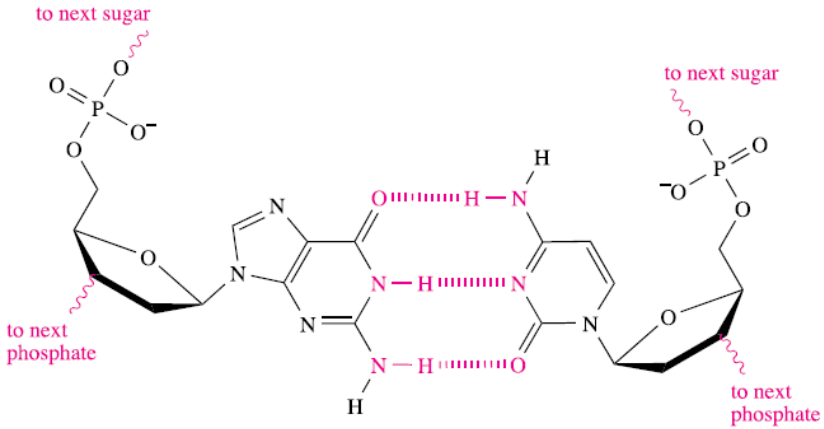


Vodíkové väzby X-H····Y





Adenine–thymine (A–T) base pair



Guanine–cytosine (G–C) base pair

Voda

je nielen najvýznamnejšou, ale aj najrozšírenejšou zlúčeninou vodíka a kyslíka. Atómy vodíka sú s atómom kyslíka viazané jednoduchou väzbou s dĺžkou *l*(O–H) = 96 pm. Väzby O–H sú v dôsledku rozdielnej elektronegativity oboch prvkov polárne. Molekula má zalomenú štruktúru (väzbový uhol α(HOH) = 104,5 °).

Dôsledkom zalomenej štruktúry a polarity väzieb je skutočnosť, že aj molekula vody ako celok je polárna (dipólový moment μ = 1,84 D). Dôsledkom polarity vody ako látky (ε_r = 70) je, že voda je veľmi polárnym rozpúšťadlom, vhodným na rozpúšťanie polárnych a iónových zlúčenín.

Voľné elektrónové páry na atóme kyslíka a elektronegativita kyslíka podmieňujú existenciu väzieb vodíkovým mostíkom medzi jednotlivými molekulami, čo má za následok nezvyčajne vysokú teplotu topenia aj teplotu varu vody v porovnaní s ďalšími látkami rovnakej štruktúry.

Teploty varu a topenia binárnych zlúčenín prvkov 16. skupiny s vodíkom

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Teplota topenia t_t/°C	0	–85,6	–65,7	–51
Teplota varu t_v/°C	100	–60,35	–41,4	–2

Z hľadiska protolytických vlastností treba pripomenúť, že voda vykazuje amfiprotné vlastnosti. Je veľmi slabou kyselinou a to znamená, že od nej odvodený anión OH^- je silnou zásadou a oveľa slabšou kyselinou než voda. Z toho logicky vyplýva, že O^{2-} bude oveľa silnejšou zásadou a preto veľmi prudko reaguje s vodou – hydrolyzuje.

$$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows 2\ OH^-(aq) \qquad K_b \approx 10^{27}$$

$$CaO(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ Ca(OH)_2(susp.)$$

Voda je aj slabou zásadou a prijatím protónu od silnejšej kyseliny vzniká katión H_3O^+. Uvedené skutočnosti sa spoločne označujú pojmom nivelizujúci účinok vody ako rozpúšťadla.

Vlastnosti vody ako formálne dvojsýtnej kyseliny dovoľujú odvodiť od nej dva rady solí *hydroxidy* a *oxidy*. Takmer všetky hydroxidy sú schopné reagovať s vodnými roztokmi kyselín za vzniku príslušných solí (neutralizácia).

$$M(OH)_n(s) + n\ HX(aq) \longrightarrow MX_n(aq) + n\ H_2O(l)$$

Niektoré hydroxidy tejto skupiny vykazujú *amfotérne vlastnosti* – reagujú aj s vodnými roztokmi kyselín aj s roztokmi hydroxidov za vzniku rozpustných produktov,

$$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(aq) \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(aq) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(aq)$$

Z hľadiska redoxných vlastností vody možno konštatovať, že atómy vodíka sú vo vode v maximálnom možnom pozitívnom oxidačnom stave a preto sa môžu atómy vodíka len redukovať. Atóm kyslíka vo vode vykazuje oxidačné číslo –II, čo je najnižšie možné oxidačné číslo dosiahnuteľné pre atóm kyslíka a preto sa môže len oxidovať. V skutočnosti voda má len veľmi slabé oxidačné vlastnosti, ktoré sa prejavia vyredukovaním vodíka H_2 len v prítomnosti veľmi silných redukovadiel, akými sú napr. alkalické kovy.

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

Redukčné vlastnosti vody a vznik molekulového kyslíka O_2 sa prejavia len v prítomnosti takého silného oxidovadla, akým je fluór F_2.

$$2\ F_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ HF(aq) + O_2(g)$$

Keďže voda slúži skôr ako dobré polárne rozpúšťadlo, v ktorom sa dobre rozpúšťajú veľmi rôznorodé látky, nemá zmysel uvažovať o vylučovacích reakciách, na ktorých by sa voda podieľala ináč ako rozpúšťadlo.

Prvky 17. skupiny

Do 17. skupiny patria prvky ***fluór***, ***chlór***, ***bróm***, ***jód*** a ***astát*** a zaraďujeme ich pod spoločný názov ***halogény***. Všetky tieto prvky majú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^2np^5. Sú to nekovové *p*-prvky.

1	2		13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	*d*-block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Postavenie v MPSP
Elektrónová konfigurácia
Oxidačné čísla
Väzbovosť a MO
Fyzikálne vlastnosti
Chemické vlastnosti
Príprava prvkov
Zlúčeniny
- príprava zlúčenín
- vlastnosti zlúčenín

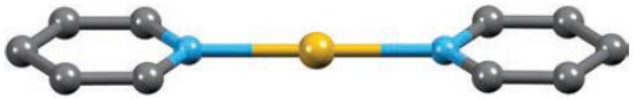
Dôraz na chemické reakcie

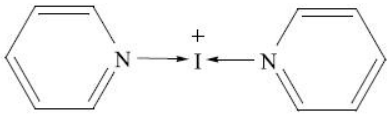
Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti prvkov 17. skupiny

Vlastnosti atómov prvkov 17. skupiny

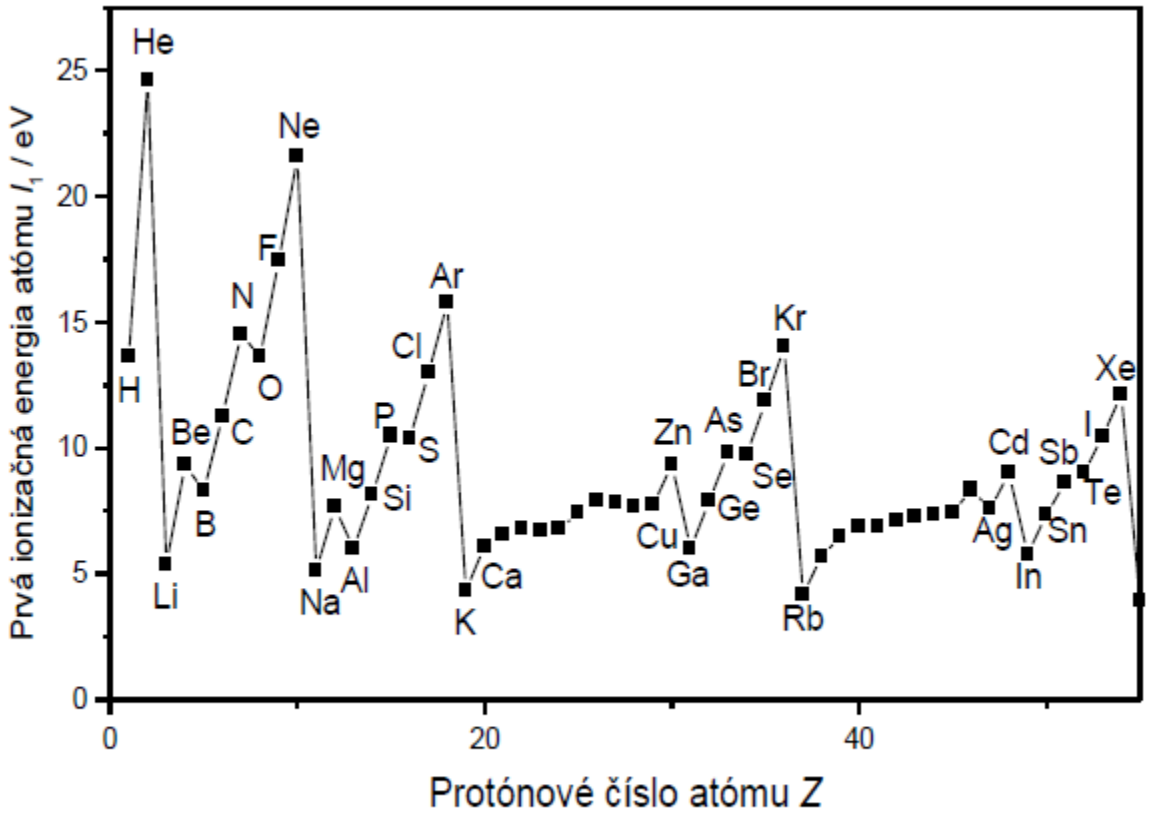
Vlastnosť	$_{9}$F	$_{17}$Cl	$_{35}$Br	$_{53}$I	$_{85}$At
Elektrónová konfigurácia	[He] $2s^2$ $2p^5$	[Ne] $3s^2$ $3p^5$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^5$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^5$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^5$
Ionizačná energia, I_1/eV	17,4	13,0	11,9	10,5	9,3
Elektrónová afinita, A_1/eV	–3,4	–3,6	–3,4	–3,1	–2,8
Elektronegativita, χ_P	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Atómový polomer, r_a/pm	36,0	72,5	85,1	104,4	114,6
Iónový polomer, $r_i(X^-)$/pm	117	167	182	206	
Oxidačné čísla	**–I**	**–I**, I, III, **V**, **VII**	**–I**, I, III, **V**, VII	**–I**, I, III, **V**, VII	–I, I, III

Do elektrónovej konfigurácie nasledujúcich vzácnych plynov chýba atómom prvkov 17. skupiny jeden elektrón keďže na valenčnej vrstve sa nachádza jeden nespárený elektrón. V zlúčeninách sa atóm fluóru vyskytuje iba v oxidačnom čísle –I a atómy chlóru, brómu a jódu môžu nadobúdať oxidačné čísla od –I do VII.



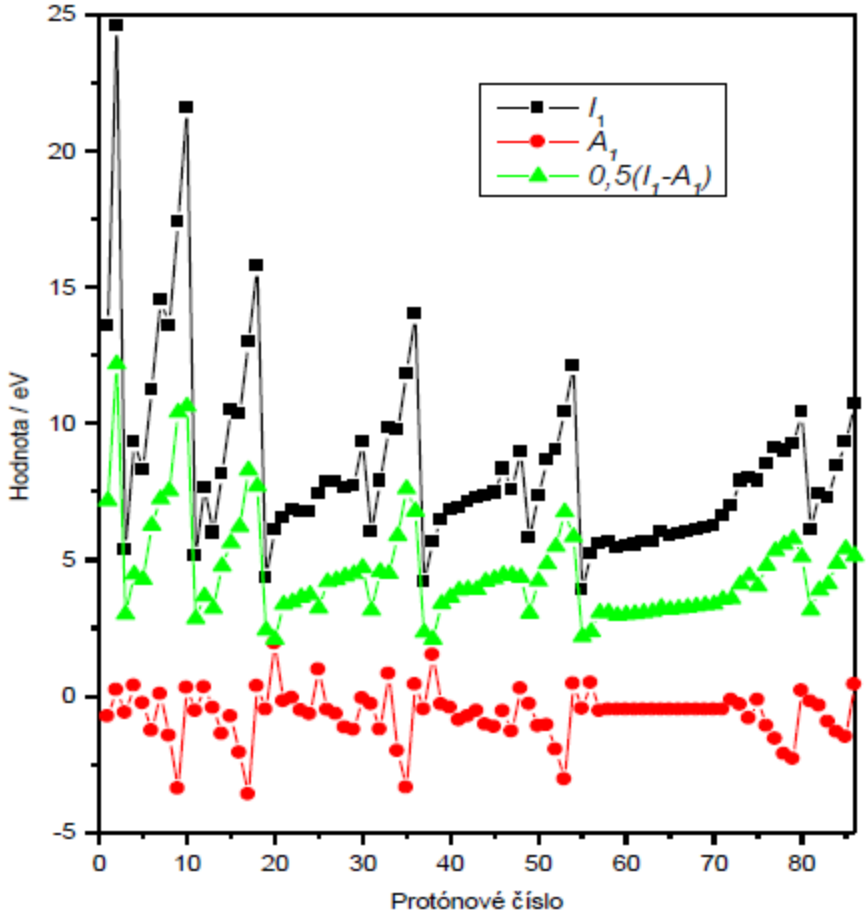


$[I(py)_2]^+$



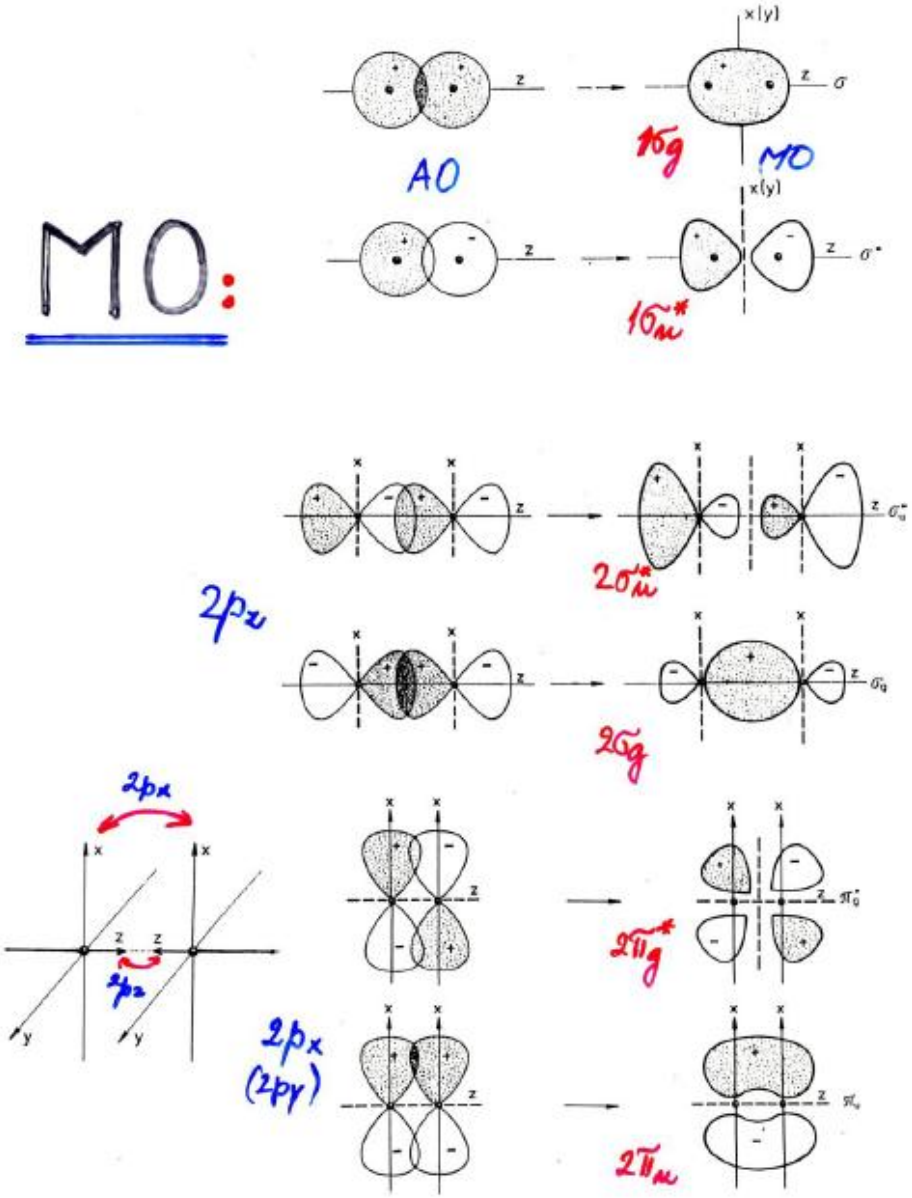
Prvé ionizačné energie I_1 pre prvky s protónovým číslom $Z = 1$ až $Z = 55$

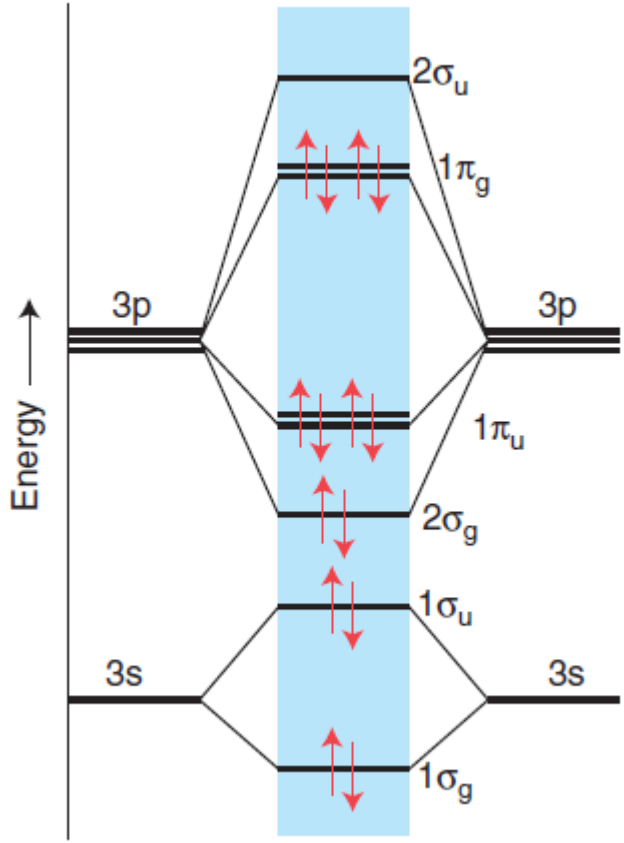
Periodicita prvých ionizačných energií a elektrónových afinít (veličín charakterizujúcich „vzťah“ atómu k „strate“ alebo „prijatiu“ elektrónu) boli základom predstavy vedúcej k „novej“ definícii elektronegativity*.



Závislosť prvej ionizačnej energie I_1, elektrónovej afinity A_1 a Mullikanovej elektronegativity od protónového čísla prvku

MO:





Elektrónová konfigurácia častíc X_2^q

(X = atóm prvku druhej periódy)

Nasledujúci obrázok predstavuje tvorbu MO kombináciami *s* a *p* orbitálov, pre častice X_2^q prvkov 2. periódy sú to orbitály 2*s* a 2*p* (q = náboj). Teoreticky sa odvodilo a experimentálne potvrdilo, že vytvorené MO sú zoradené podľa energie dvomi spôsobmi.

Pre častice, kde X = Li, Be, B, C a N, je energetické poradie MO takéto:

$$X_2^q: \sigma 2s\ \sigma^* 2s\ \pi 2p_{x,y}\ \sigma 2p_z\ \pi^* 2p_{x,y}\ \sigma^* 2p_z$$

Pre molekuly a ióny s X = O, F a Ne sa energetické poradie MO odlišuje len vo výmene poradia väzbových orbitálov $\pi 2p_{x,y}$ a $\sigma 2p_z$ a je teda

$$X_2^q: \sigma 2s\ \sigma^* 2s\ \sigma 2p_z\ \pi 2p_{x,y}\ \pi^* 2p_{x,y}\ \sigma^* 2p_z$$

Orbitály $\pi 2p_{x,y}$ a $\pi^* 2p_{x,y}$ sú dvojnásobne degenerované. Uvedené poradie MO platí aj pre heterojadrové častice NO, NO^+ a NO^-.

Väzbový poriadok kovalentnej väzby

Popri triedení väzieb podľa polarity sa často kovalentné väzby klasifikujú podľa svojej násobnosti. V koncepcii MO sa klasické celočíselné delenie väzieb na jednoduché, dvojité atď. nahradzuje presnejším vyjadrením pomocou väzbového poriadku *N*, ktorého všeobecná definícia znie takto:

$$\text{väzbový poriadok } N = \tfrac{1}{2}[\Sigma e^{-}(\Phi^{b}) - \Sigma e^{-}(\Phi^{*})]$$

kde $\Sigma e^{-}(\Phi^{b})$ je celkový počet elektrónov vo väzbových MO,
a $\Sigma e^{-}(\Phi^{*})$ je celkový počet elektrónov v protiväzbových MO.

Halogény patria k najelektronegatívnejším prvkom a ich schopnosť viazať väzbové elektróny je vysoká. Prvá ionizačná energia halogénov je vysoká a preto tieto atómy s výnimkou jódu netvoria katióny X^+. Naopak, prvá elektrónová afinita má značne záporné hodnoty a tak tvorba X^{-I} je veľmi výhodná. Chémia astátu je preskúmaná málo, pretože je to rádioaktívny prvok. Vyskytuje sa v oxoaniónoch.

Atómy chlóru a brómu (na rozdiel od atómov fluóru) na tvorbu väzieb môžu využívať okrem jedného *ns*-orbitálu a troch *np*-orbitálov aj jeden alebo dva *d*-orbitály, takže môžu vytvárať zlúčeniny, kde Cl a Br sú jedno až šesťväzbové, napr. XY, XO^-, XO_2^-, XY_3, XO_4^- a XF_5 (X = Cl, Br; Y = F). Atóm jódu môže byť až sedemväzbový (IF_7).

Vlastnosti prvkov 17. skupiny

Všetky halogény vytvárajú vo všetkých skupenstvách dvojjadrové molekuly X_2. So zvyšujúcim sa atómovým číslom halogény menia farbu aj skupenský stav. Za normálnych podmienok fluór a chlór sú plynné látky (fluór je bezfarebný, chlór je žltozelený), bróm je červenohnedá kvapalina a jód je čiernosivá tuhá látka. Keďže molekuly X_2 sú nepolárne, halogény sa málo rozpúšťajú v polárnych rozpúšťadlách, akým je napr. voda. Dobre sa rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách.

Halogény sú veľmi reaktívne látky a priamo sa zlučujú s väčšinou ostatných prvkov. Pôsobia ako silné oxidačné činidlá, ich elektródové potenciály $E°(X_2/X^-)$ sú kladné a klesajú v smere od fluóru k jódu.

Plynný fluór



BRÓM

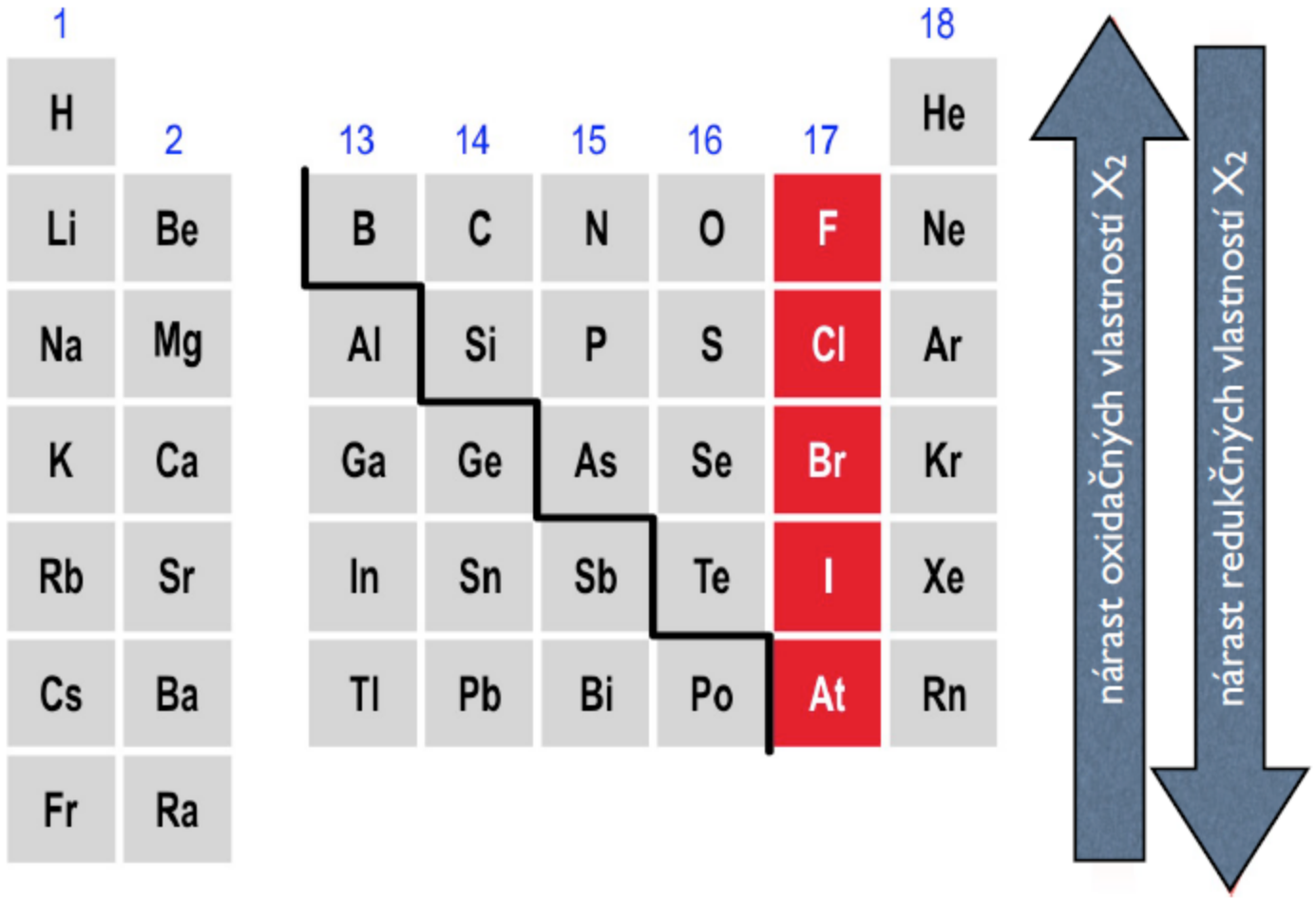


Plynný chlór



JÓD





- ***F*** a ***I*** sa vyskytujú vo forme ***jedného izotopu*** (^{19}F a ^{127}I)
- ***Cl*** má ***dva izotopy*** (76% izotopu ^{35}Cl a 24% ^{37}Cl)
- ***Br*** má tiež ***dva izotopy*** (51% izotopu ^{79}Br a 49% ^{81}Br
- ***At*** je ***rádioaktívny*** prvok, ktorý sa vyskytuje v malých množstvách v uránových rudách; jeho ***najstabilnejším izotopom*** je ^{210}At s polčasom rozpadu 8,3 hodín

Fluór reaguje spontánne s väčšinou prvkov. Nereaguje s héliom He, neónom Ne a argónom Ar, pomalšie reaguje s kyslíkom a dusíkom.

$F_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 2\ HF(aq)$

$3\ F_2(g) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ O_3(g) + 6\ HF(aq)$

$3\ F_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ ClF_3(g)$

Vzhľadom na veľké oxidačné schopnosti fluóru, pripravuje sa elektrolytickou oxidáciou chladeného roztoku KHF_2 v bezvodom HF.

Laboratórna príprava: $2\,K_2[MnF_6] + 4\,SbF_5 \longrightarrow 2\,K[SbF_6] + 2\,MnF_3 + F_2$



- elementárny ***fluór*** sa získava ***elektrolýzou KF v bezvodej HF*** (pomer $KF:HF = 1:2$) pri 90 °C
  - v strede elektrolyzéra je ***uhlíková anóda*** na ktorej sa anióny F^- oxidujú na fluór
  - ***katódou sú oceľové steny nádoby*** na ktorých vzniká plynný vodík
  - ***diafragma*** oddeľuje vznikajúce plyny H_2 a F_2 – ***tvoria výbušnú zmes***, preto nesmie dôjsť k ich zmiešaniu

Anóda – grafitová tyč:

oxidácia $F^- - e^- \longrightarrow F$

rekombinácia $2F \longrightarrow F_2$

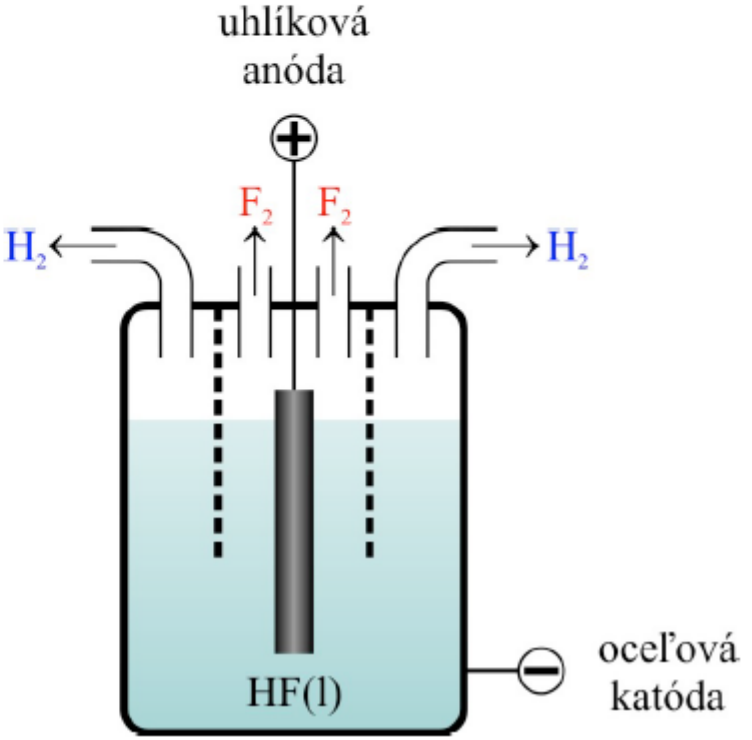
Katóda – oceľová nádoba:

redukcia $H^+ + e^- \longrightarrow H$

rekombinácia $2H \longrightarrow H_2$

Sumárna reakcia:

$$2HF(l) \xrightarrow{\text{elektrolýza}} H_2(g) + F_2(g)$$



Chlór sa priamo zlučuje s väčšinou kovov a nekovov (s výnimkou kyslíka a dusíka).

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCl(aq) + HClO(aq) \qquad K < 1$$

Chlór sa priemyselne pripravuje elektrolýzou nasýteného roztoku chloridu sodného NaCl za studena (podobne sa dá pripraviť aj Br_2 z KBr a I_2 z KI).

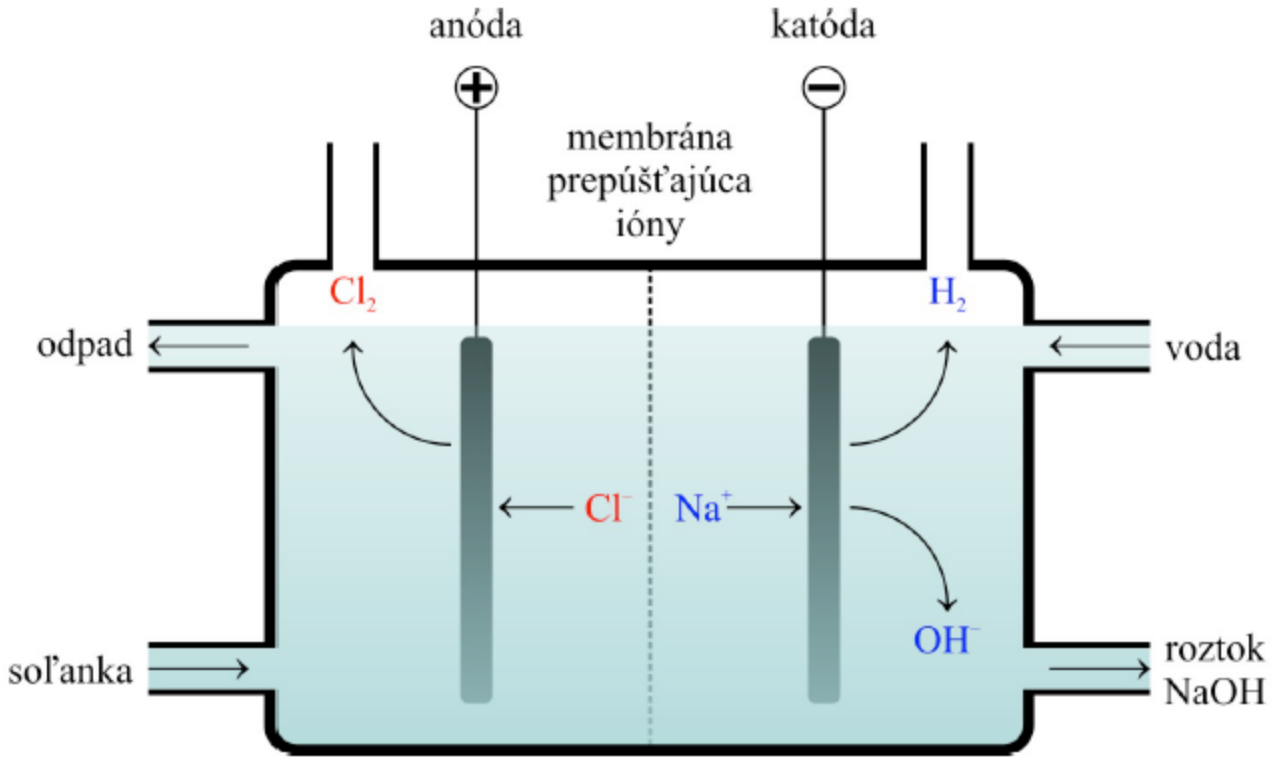
$$2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l) \xrightarrow{\text{elektrolýza}} 2\ NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Laboratórne sa chlór pripravuje reakciou kyseliny chlorovodíkovej HCl so silným oxidačným činidlom (dichróman didraselný $K_2Cr_2O_7$, manga-nistan draselný $KMnO_4$, oxid manganičitý MnO_2, oxid olovičitý PbO_2 a pod.), napr.

$$2\ KMnO_4 + 16\ HCl(aq) \longrightarrow 5\ Cl_2(g) + 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 8\ H_2O(l)$$

Grafitová anóda (+): $2Cl^-(aq) - 2e^- \longrightarrow Cl_2(g)$

Železná katóda (−): $2H_2O(l) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2OH^-(aq)$



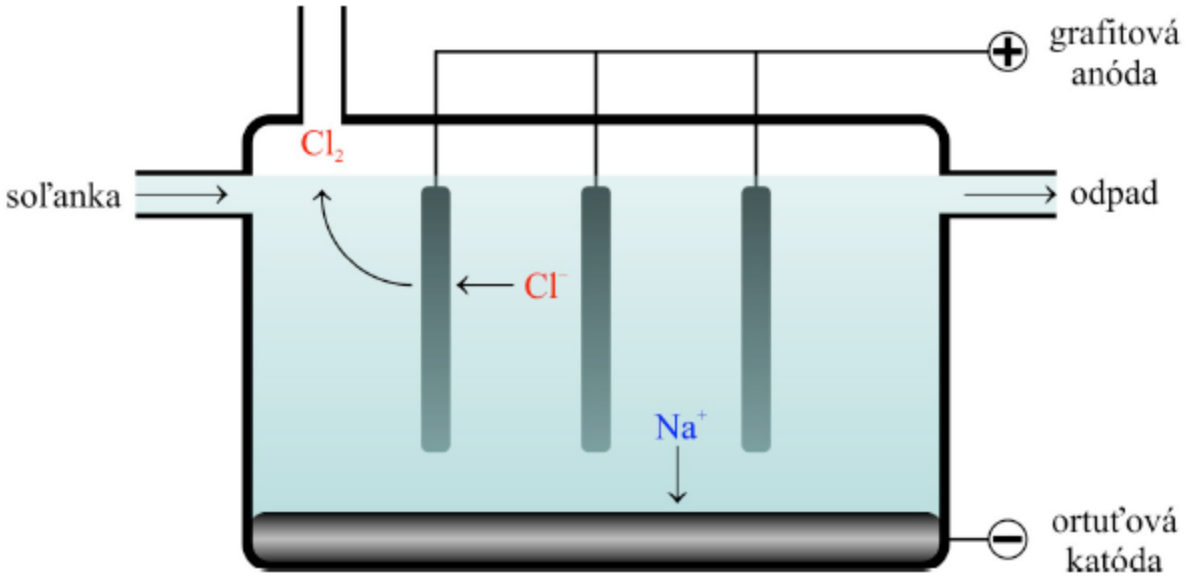
- azbestová ***diafragma*** prepúšťa ióny Na^+, a je ***nepriepustná*** pre plynný H_2 a Cl_2
  - zvýšením tlaku v anódovom priestore - ***zabránenie migrácie*** iónov OH^- z katódového priestoru
  - roztok *NaOH* ***znečistený*** nezreagovaným *NaCl*

Grafitová anóda (+):

$$2Cl^-(aq) - 2e^- \longrightarrow Cl_2(g)$$

Ortuťová katóda (-):

$$2Na^+(aq) + 2e^- \xrightarrow{Hg(l)} 2Na/Hg\,(\text{sodný amalgám})$$



•v prípade elektrolyzera s *Hg* katódou je ***kvapalná Hg*** umiestnená v bazéne na dne elektrolyzéra a anóda je vyrobená z ***grafitu*** alebo ***titánu***

- soľanka ***kontinuálne*** prechádza cez elektrolyzér
- hlavnou nevýhodou uvedeného spôsobu je ***znečistenie odpadových vôd*** a teda aj životného prostredia (aj napriek tomu, že ortuť sa recykluje) ***ortuťou***
- vznikajúci ***sodný amalgám*** reaguje mimo elektrolyzéra s vodou (získa sa ***veľmi čistý NaOH***):

$$2Na/Hg(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g) + 2Hg(l)$$

Bróm je menej reaktívny prvok ako chlór, ale reakcie uvedené pri chlóre prebiehajú s brómom podobne.

Bróm možno pripraviť reakciou bromidu draselného KBr s fluórom alebo chlórom („vytesňovanie brómu“).

$$Cl_2(g) + 2\ KBr(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2\ KCl(aq)$$

$$Cl_2(g) + 2\ KI(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2\ KCl(aq)$$

Jód je ešte menej reaktívny ako bróm, no obidva prvky sa svojimi chemickými vlastnosťami podobajú chlóru.

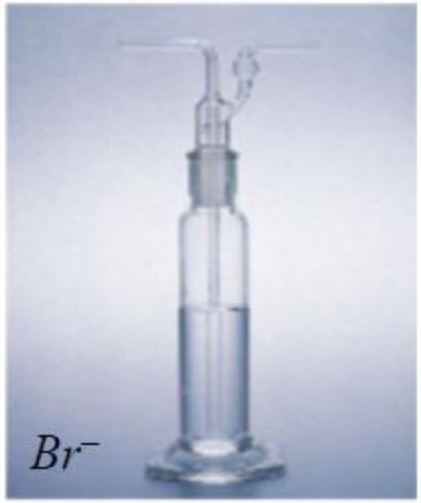


•elementárny ***bróm*** sa priemyselne vyrába zo soľných roztokov ***oxidáciou*** ***Br^- chlórom***

• jedným z najväčších zdrojov Br^- je Mítve more

$$2Br^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$$

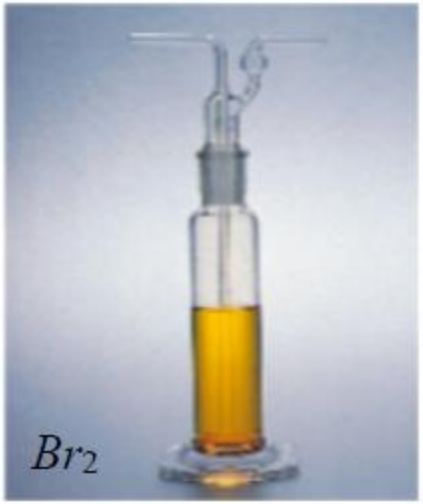




•bróm sa z reakčnej zmesi ***oddestiluje*** (teplota varu 59 °C)

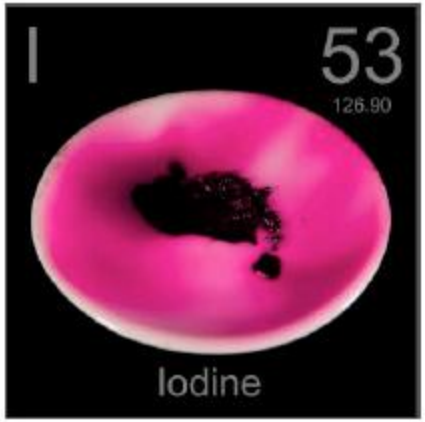
• ***organické bromidy*** sa používajú v textíliách na ***zníženie horľavosti*** ako aj v ***pesticídoch***

•***anorganické bromidy***, konkrétne bromid strieborný sa používa vo ***fotografických emulziách***



•v ***laboratóriu*** sa bróm ***pripravuje*** podobným postupom ako chlór:

$$MnO_2(s) + 2NaBr(aq) + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow Br_2(l) + MnSO_4(aq) + Na_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$



- elementárny ***jód*** sa ***pripravuje*** podobne ako bróm ***oxidáciou*** vodných roztokov obsahujúcich ***I^- chlórom***:

$$2I^-(aq) + Cl_2(g) \longrightarrow I_2(s) + 2Cl^-(aq)$$

- morská voda obsahuje ***súčasne bromidy a jodidy***
  - ich oxidáciou s Cl_2 získame zmes brómu a jódu
  - rozdelenie na základe ***väčšej rozpustnosti*** Br_2 vo vode

- v ***laboratóriu*** sa jód pripravuje podobným postupom ako bróm:

$$MnO_2(s) + 2KI(s) + 2H_2SO_4(konc) \longrightarrow I_2(s) + MnSO_4(aq) + K_2SO_4(aq) + 2H_2O(l)$$

  - ***I_2*** sa odstráni z reakčnej zmesi ***sublimáciou***

- elementárny jód je ***nepatrne rozpustný vo vode***
- dobre sa ***rozpúšťa*** v roztokoch jodidov I^-, reaguje za vzniku rozpustných iónov ***I_3^-***
- jód je ***esenciálny stopový prvok*** v ľudskej výžive a jodidy sa často pridávajú do kuchynskej soli (nedostatku jódu vedie k ***zväčšeniu štítnej žľazy*** - choroba nazývaná struma)



•v ***laboratóriu*** sa chlór ***pripravuje*** oxidáciou koncentrovaného vodného roztoku *HCl* vhodným oxidačným činidlom napr. MnO_2:

$$MnO_2(s) + 4HCl(konc) \longrightarrow Cl_2(g) + MnCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

•použitie tuhého ***$Ca(ClO)_2$*** umožňuje na prípravu chlóru použiť aj zriedený roztok *HCl*:

$$Ca(ClO)_2(s) + 4HCl(aq) \longrightarrow 2Cl_2(g) + CaCl_2(aq) + 2H_2O(l)$$

•*použitie chlóru pri výrobe mnohých* ***komerčne dôležitých produktov***

- veľké množstvo sa využíva v ***extrakčnej metalurgii***
- pri príprave rôznych zlúčenín ***chloráciou uhľovodíkov*** (polyvinylchlorid – PVC a plasty)
- chlór je prítomný vo forme Cl_2, $NaClO$, $Ca(ClO)_2$ alebo $CaCl(ClO)$ aj v ***čistiacich prostriedkoch*** pre domácnosť

•za kontrolovaných podmienok sa chlór používa na ***dezinfekciu vody***

- proces chlóracie však spôsobuje ***fragmentáciu*** zložitých organických molekúl obsiahnutých vo vode za tvorby malých ***chlórovaných molekúl trihalometánov*** (***THM***) (trichlormetán $CHCl_3$)
- použitím ***ozónu*** alebo ***ClO_2*** možno dosiahnuť rozklad organických zlúčenín ***bez tvorby*** podstatného množstva THM, O_3 sa však rozloží v krátkom čase a musí sa použiť aj ***malá koncentrácia chlóru*** na udržanie vhodnosti k jej pitiu

Halogenovodíky a ich kyseliny, halogenidy

Označovanie halogenovodíkov HX je rovnaké pre čisté bezvodé zlúčeniny, tak i pre vodné roztoky halogenovodíkov, ktorým hovoríme halogenovodíkové kyseliny.

Halogenovodíky sa dobre rozpúšťajú vo vode a takmer úplne ionizujú s výnimkou HF.

$$HX(aq) + H_2O(l) \longrightarrow X^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Fluorovodík tvorí oligoméry $(HF)_x$ v plynnom i kvapalnom stave. Kvapalný fluorovodík HF je veľmi silná kyselina a využíva sa ako dobré rozpúšťadlo mnohých solí. Vodný roztok fluorovodíka sa efektívne správa ako slabá *kyselina fluorovodíková* ($pK_a = 3,1$).

Kyselina chlorovodíková HCl(aq), kyselina bromovodíková HBr(aq) a kyselina jodovodíková HI(aq) sú silné kyseliny a ich sila rastie v uvedenom poradí.

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(konc.) \longrightarrow 2\ HF(g) + CaSO_4(s)$$

$$NaCl(s) + H_2SO_4(konc.) \longrightarrow HCl(g) + NaHSO_4(s)$$

$$PBr_3(l) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 3\ HBr(aq) + H_3PO_3(aq)$$

$$I_2(s) + H_2S(aq) \longrightarrow 2\ HI(aq) + S(s)$$

•***Príprava a vlastnosti halogenovodíkov*** – *(binárnych zlúčenín halogénov s vodíkom):*

- ***syntézou z prvkov*** $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$
- ***reakciou halogenidu so silnou neprchavou kyselinou*** (najčastejšie H_2SO_4)

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(konc) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2HF(g)$$

$$NaCl(s) + H_2SO_4(konc) \longrightarrow NaHSO_4(aq) + HCl(g)$$

- reakciou s koncentrovanou H_2SO_4 sa ***nedá pripraviť*** HBr a HI (dochádza k ich ***oxidácii***)

$$2NaBr(s) + 2H_2SO_4(konc) \longrightarrow Br_2(l) + Na_2SO_4(aq) + H_2O(l)$$

- používa sa ***H_3PO_4*** (nemá oxidačné vlastnosti)

$$KI(s) + H_3PO_4(aq) \longrightarrow KH_2PO_4(aq) + HI(g)$$

•***Fluorovodík*** – vysoká teplota varu HF je dôsledkom veľmi silných vodíkových väzieb medzi susednými molekulami

•***Kyselina fluorovodíková*** - ***slabá kyselina*** s $pK_a = 3.2$ na rozdiel od ostatných kyselín HX, ktoré sú veľmi silné a majú záporné hodnoty pK_a (väzba vodík-fluór je oveľa silnejšia ako iné väzby vodík-halogén)

$$HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$$

Halogenidy

sú zlúčeniny halogénov s menej elektronegatívnymi prvkami. Existuje veľký počet halogenidov, ktoré majú najrôznejšie stechiometrické zloženie, kryštalizujú v rôznych štruktúrnych typoch a natoľko sa líšia svojími vlastnosťami, že je ťažké vytvoriť ich jednotnú klasifikáciu.

Mnohé halogenidy môžeme formálne považovať za soli halogénovodíkových kyselín. Zo štruktúrnoväzbových aspektov môžeme halogenidy rozdeliť do troch skupín, ktoré do určitej miery odpovedajú aj typom prvkov v periodickej sústave. Sú to:

a) iónové halogenidy,
b) polymérne kovalentné halogenidy,
c) molekulové halogenidy.

Iónové halogenidy sú halogenidy, v ktorých väzby medzi halogénmi a kovmi sú prevažne iónové. Ako kovy tu vystupujú alkalické kovy, horčík a kovy alkalických zemín, prechodné prvky – kovy tretej skupiny periodickej sústavy prvkov a niektoré lantanoidy.

Polymérne kovalentné halogenidy majú atómy kovov a halogénov viazané prevažne kovalentnými väzbami do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových útvarov. Ako kovy v týchto halogenidoch vystupujú berýlium Be, prechodné kovové prvky v nízkych oxidačných číslach (najčastejšie II a III) a kovové *p*-prvky. V porovnaní s iónovými halogenidmi často majú oveľa nižšie body topenia a varu a v roztavenom stave len slabo vedú elektrický prúd. V plynnom stave zvyčajne vystupujú v podobe definovaných molekúl, napr. $CdCl_2$, ZnI_2, Fe_2Cl_6 a pod.

Halogenidy molekulové sú zložené z individuálnych molekúl konečnej veľkosti. Sú to halogenidy nekovov, polokovov alebo kovov vo vyso-kom oxidačnom stupni. Spravidla sú to plynné alebo ľahko prchavé kvapalné alebo tuhé látky. Molekulovú štruktúru si zachovávajú aj v tuhom stave. Príkladom môžu byť CCl_4, WF_6 a pod.

Osobitné skupiny halogenidov tvoria ternárne halogenidy, ktorých zloženie sa dá vyjadriť $MX_n{\cdot}M'X_m$ ($K_2[CuCl_3]$, $Li_2[BeF_4]$, $Na_3[AlF_6]$ a pod.), halogenid-oxidy, napr. $ScF(O)$, $CrCl_2O_2$, SF_2O_2 a pod. a jednojadrové alebo dvojjadrové halogeno-komplexy napr. $[CoCl_4]^{2-}$, $[Cd_2Cl_6]^{2-}$ a pod.

Halogenidy možno pripraviť niekoľkými spô-sobmi, napr. syntézou z prvkov, pôsobením halogenovodíkových kyselín na oxidy, hydroxidy alebo uhličitany kovov, reakciami halogenovo-díkových kyselín s neušľachtilými kovmi a inými metódami, ktoré sú uvedené pri halogenidoch konkrétnych prvkov.

$$2\ Fe(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2Cl_6(g)$$

$$Na_2CO_3(s) + 2\ HBr \longrightarrow 2\ NaBr(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$Hg + I_2 \rightarrow HgI_2$$

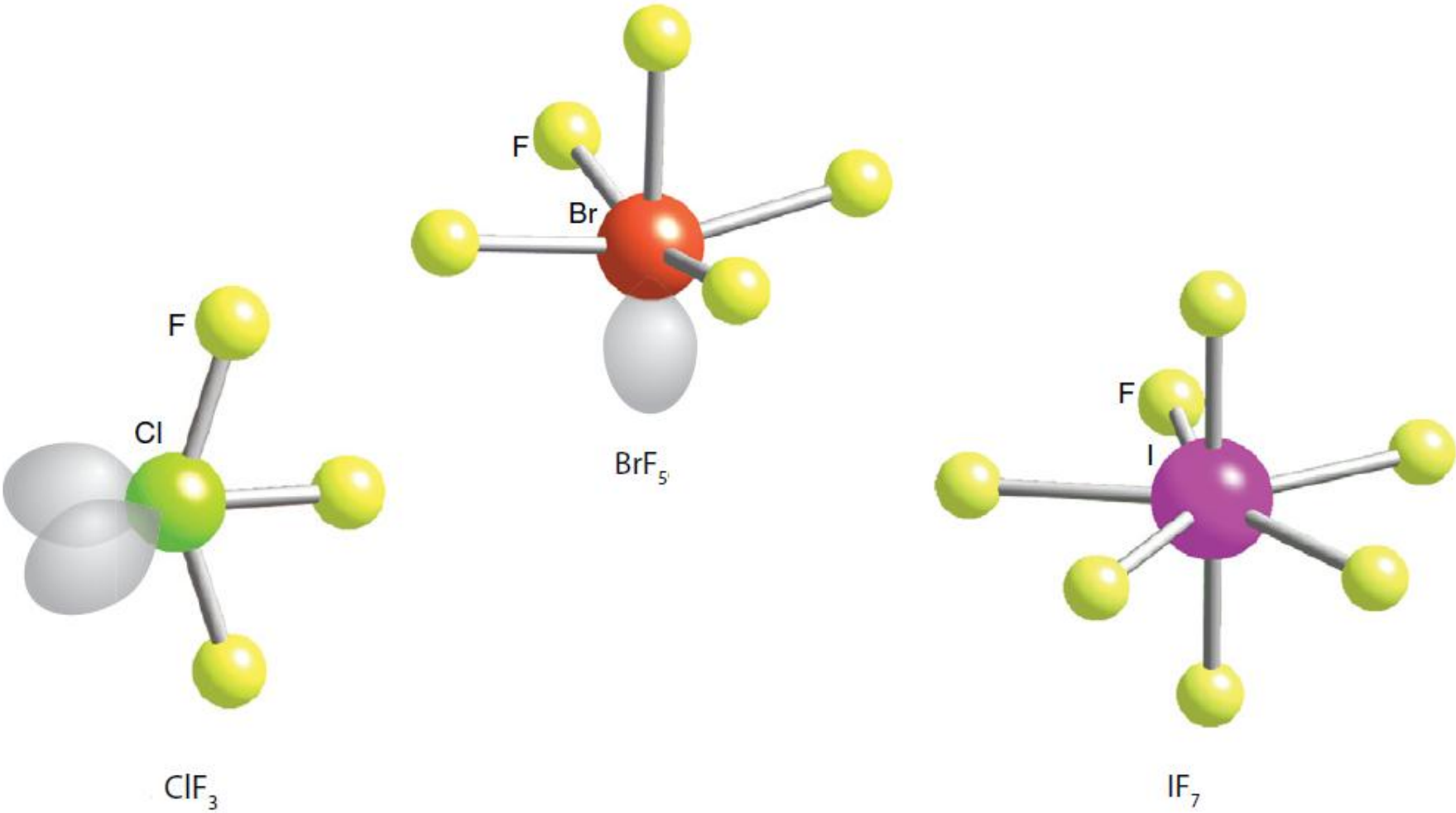
$$2\ Al + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$$

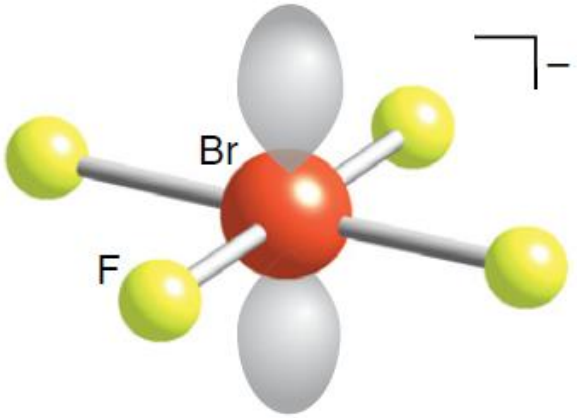
$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$$

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$$

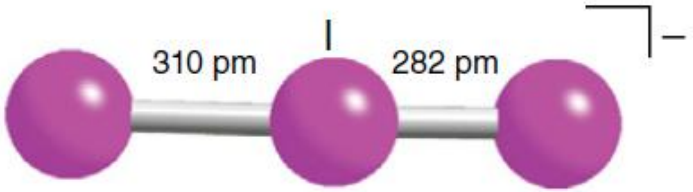
•***interhalogenidové zlúčeniny*** sú pre anorganických chemikov zaujímavé aj z pohľadu ich ***tvaru*** (na základe ***VSEPR***) zlúčeniny typu:

- **XY** majú tvar ***lineárny***
- **XY_3** majú tvar ***T***
- **XF_5** má tvar ***štvorcovej pyramídy***
- **IF_7**, ktorý má tvar vzácne sa vyskytujúcej ***pentagonálnej bipyramídy***

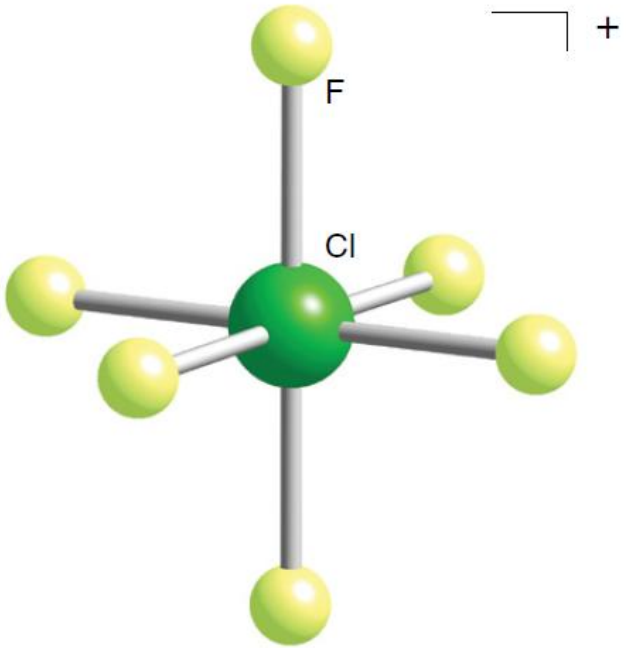




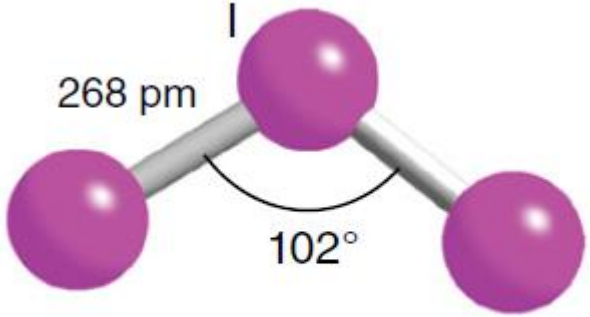
BrF_4^-



I_3^-



$[ClF_6]^+$



I_3^+

$$Cl_2(g) + F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\,ClF(g)$$

$$Cl_2(g) + 3\,F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\,ClF_3(g)$$

$$Cl_2(g) + 5\,F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\,ClF_5(g)$$

$$ClF(g) + F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} ClF_3(g)$$

$$ClF_3(g) + F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} ClF_5(g)$$

$$I_2(s) + 5\,F_2(g) \longrightarrow 2\,BrF_5(l)$$

$$I_2(g) + 7\,F_2(g) \xrightarrow{\Delta T} 2\,IF_7(g)$$

•***interhalogenidové zlúčeniny*** sú pre anorganických chemikov zaujímavé aj z pohľadu ich ***tvaru*** (na základe ***VSEPR***) zlúčeniny typu:

- **XY** majú tvar ***lineárny***
- **XY_3** majú tvar ***T***
- **XF_5** má tvar ***štvorcovej pyramídy***
- **IF_7**, ktorý má tvar vzácne sa vyskytujúcej ***pentagonálnej bipyramídy***

•***interhalogenidové zlúčeniny*** môžu reagovať ako ***Lewisove kyseliny*** alebo ***zásady***:

$$BrF_3(l) + KF(s) \longrightarrow KBrF_4(s)$$

$$BrF_3(l) + SbF_5(s) \longrightarrow [BrF_2^+][SbF_6^-](solv)$$

- vo vodnom roztoku ***hydrolyzujú*** na kyselinu ***halogenvodíkovú*** viac elektronegatívneho halogénu a ***oxokyselinu*** menej elektronegatívneho halogénu:

$$BrCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(aq) + HBrO(aq)$$

$$BrF_3(l) + 2H_2O(l) \longrightarrow 3HF(aq) + HBrO_2(aq)$$

- možno použiť ako ***aprotické rozpúšťadlá*** (v kvapalnom stave podliehajú vlastnej ionizácii):

$$2BrF_3(l) \longrightarrow BrF_2^+(solv) + BrF_4^-(solv)$$

$$2IF_5(l) \longrightarrow IF_4^+(solv) + IF_6^-(solv)$$

$$W + 6\,ClF \longrightarrow WF_6 + 3\,Cl_2$$

$$Se + 4\,ClF \longrightarrow SeF_4 + 2\,Cl_2$$

$$2\,AgCl + 2\,ClF_3 \longrightarrow 2\,AgF_2 + 2\,ClF + Cl_2$$

$$6\,NiO + 4\,ClF_3 \longrightarrow 6\,NiF_2 + 3\,O_2 + 2\,Cl_2$$

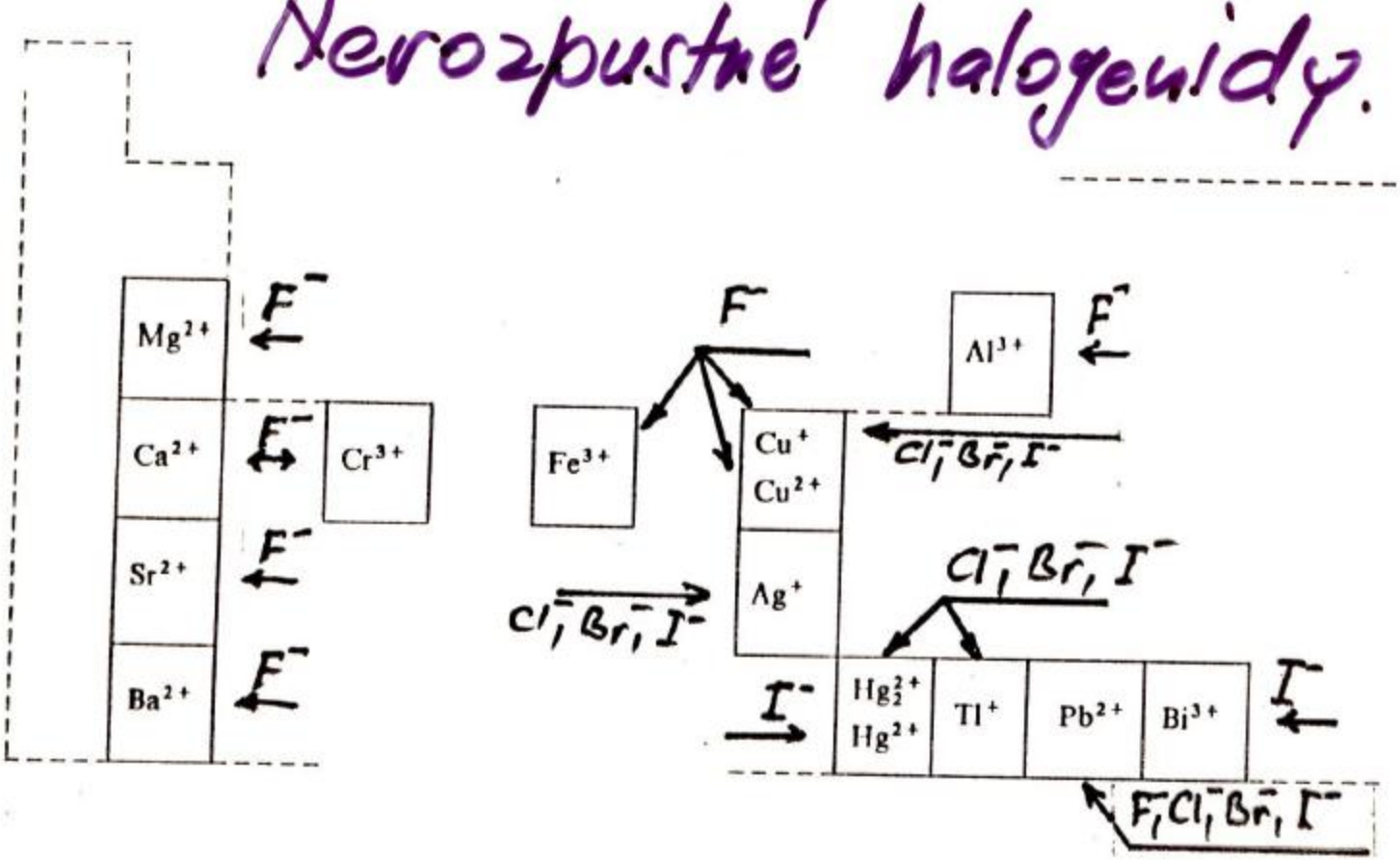
$$2\,B_2O_3 + 4\,BrF_3 \longrightarrow 4\,BF_3 + 3\,O_2 + 2\,Br_2$$

$$U(s) + 3\,ClF_3(l) \xrightarrow{\Delta T} UF_6(l) + 3\,ClF(g)$$

$$ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF > IF_3 > IF$$

$$AgF_2, XeF_2, CoF_3, MnF_3, PbF_4, CeF_4, BiF_5$$

Nerozpustné halogenidy.



Rozpustnosť anorganických zlúčenín

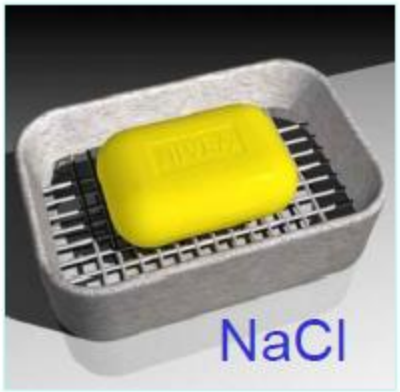
1) Zlúčeniny alkalických kovov a NH_4^+

Výnimky: $Na[Sb(OH)_6]$
$K_3[Co(NO_2)_6]$
$K_2[PtCl_6]$
$(NH_4)_2[PtCl_6]$
$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$
$KClO_4$

2) Dusičnany, dusitany ($AgNO_2$-nie!), octany, chloristany, chlorečnany – **bežných katiónov a NH_4^+**

Využitie halogenidov

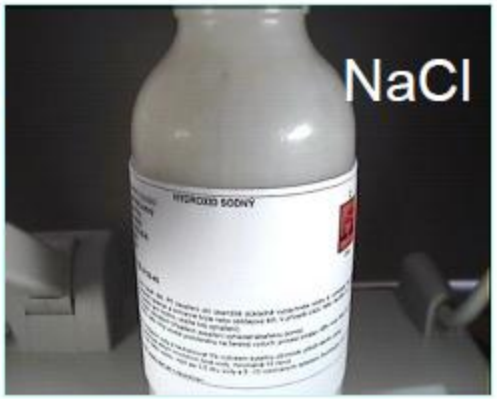




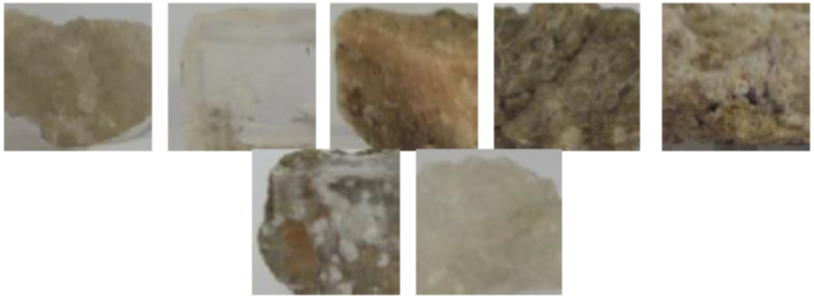








HALIT



Nasýtený roztok NaCl obsahuje pri 12 °C asi 36 % NaCl. V morskej vode je priemerný obsah soli 3,5 %, v soľných jazerách 20 - 30 %. Slabo hygroskopický a veľmi slabo vedie elektrinu. Dobrý vodič tepla.

- Tvrdosť: 2
- hustota: 2,1 - 2,3 g . cm^{-3}
- bod topenia: 800 °C

Vzorec:	NaCl
Tvrdosť:	2
Farba:	biela príp. biela s nádych. do žltej, oranžovej, červenej, modrej, sivej
Vryp:	biely
Priehľadnosť:	priesvitný až nepriehľadný
Lesk:	sklený
Štiepateľnosť:	dokonalá podľa kocky
Lom:	lastúrovitý
Morfológia:	kocky; zmité, vláknité, celistvé agregáty
Hustota:	2,1 - 2,2 $g.cm^{-3}$
Kryštálová sústava:	kubická (kocková)
Chemické zloženie:	Na 39,34%, Cl 60,66% (prímesy I, Br)
Chemické vlastnosti:	rozpustný vo vode, hygroskopický
Podobné minerály:	Fluorit
Výskyt:	Solivar pri Prešove, Zbudza pri Michalovciach
Použitie:	potravinárstvo, chemický priemysel

FLUORIT *(kazivec)*







- tvrdosť: 4
- hustota: 3,18 g . cm^{-3}
- bod topenia: 1 390 °C
- vo vode zle rozpustný; v H_2SO_4 vzniká HF leptajúci sklo, kožu, kosti

Vzorec:	CaF_2
Tvrdosť:	4
Farba:	biela, žltá, zelená, fialová, ružová až čierna
Vryp:	biely
Priehľadnosť:	priehľadný
Lesk:	sklený
Štiepateľnosť:	dokonalá
Morfológia:	kryštály; zrnité agregáty
Hustota:	3,2 g.cm^{-3}
Kryštálová sústava:	kubická (kocková)
Chemické zlož.:	Ca 51,33%, F 48,67% (prímes Cl)
Chemické vlast.:	rozpustný v H_2SO_4
Podobné minerály:	Baryt, Ametyst
Výskyt:	Banská Štiavnica, Zlatá Baňa, Hnilec
Použitie:	sklárstvo, optika

Binárne zlúčeniny halogénov s kyslíkom, oxokyseliny halogénov a ich soli

Fluór tvorí s kyslíkom len malý počet binárnych zlúčenín OF_2, O_2F_2, O_4F_2, O_5F_2 a O_6F_2. Keďže fluór má najvyššiu elektronegativitu, treba tieto zlúčeniny považovať za fluoridy kyslíka. Pri ostatných halogénoch poznáme nasledovné oxidy:

a) Cl_2O, Cl_2O_3, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7
b) Br_2O, BrO_2, Br_3O_8
c) I_2O_4, I_2O_5, I_4O_9.

Sú to **látky s molekulovou štruktúrou** s výnimkou I_2O_4. Sú to prevažne nestále látky s oxidačnými vlastnosťami. Niektoré môžeme považovať za anhydridy oxokyselín. V ďalšej časti uvedieme len tie najdôležitejšie.

Difluorid kyslíka OF_2 vzniká zavádzaním fluóru do 2 % roztoku hydroxidu sodného

$$2\ F_2(g) + 2\ OH^-(aq) \longrightarrow OF_2(g) + H_2O(l) + 2\ F^-(aq)$$

Je to svetložltý jedovatý pomerne stály plyn. Má silné oxidačné vlastnosti.

Oxidy chlóru nie je možné pripraviť priamou syntézou chlóru a kyslíka.

Oxid chlórny Cl_2O sa pripravuje reakciou čerstvo pripraveného žltého oxidu ortuťnatého HgO s plynným Cl_2

$$2\ Cl_2(g) + 2\ HgO(s) \longrightarrow HgCl_2.HgO(s) + Cl_2O(g)$$

Tento oxid je anhydridom kyseliny chlórnej a vo vodnom roztoku je s HClO v rovnováhe.

$$Cl_2O(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2\ HClO(aq)$$

Oxid chloričitý ClO_2 je žltý explozívny plyn, ktorý sa pripraví reakciou v kyslom prostredí

$$2\ ClO_3^-(aq) + SO_2(g) \longrightarrow 2\ ClO_2(g) + SO_4^{2-}(aq)$$

Ďalšie významnejšie oxidy možno pripraviť nasledujúcimi reakciami:

$$2\ ClO_2(g) + 2\ O_3(g) \longrightarrow Cl_2O_6(l) + 2\ O_2(g)$$

$$4\ HClO_4(l) + P_4O_{10}(s) \longrightarrow 4\ HPO_3(s) + 2\ Cl_2O_7(l)$$

$$Br_2(l) + 4\ O_3(g) \longrightarrow BrO_2(s) + 5\ O_2(g)$$

$$2\ HIO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} I_2O_5(s) + H_2O(g)$$

Oxokyseliny halogénov

sú známe pre všetky halogény. Výnimočné postavenie v chémii oxokyselín halogénov má opäť fluór. Jeho jedinou oxokyselinou je HFO, ktorá na základe analógie sa nazýva „fluórna“.

Oxokyseliny halogénov

Oxidačné číslo	Fluór	Chlór	Bróm	Jód
I	HFO	HClO	HBrO	HIO
III		$HClO_2$	$HBrO_2$(?)	–
V		$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3[a]
VII		$HClO_4$[a]	$HBrO_4$	HIO_4[a], H_5IO_6[a], $H_4I_2O_7$, H_3IO_5

a) stále nlelen vo vodnom roztoku

Kyselina chlórna HClO sa pripravuje disproporcionačnou reakciou, zavádzaním chlóru do vody. Je to reaktívna, málo stála zlúčenina, ktorá sa používa na dezinfekciu vody. Rovnakým spôsobom sa pripravujú aj kyselina fluórna HFO, kyselina brómna HBrO a kyselina jódna HIO. Soli týchto kyselín možno pripraviť disproporcionačnou reakciou halogénov s chladenými alkalickými roztokmi.

Ox. č.	F	F	Cl	Cl	Br	Br	I	I
	oxid	ox. kys.	oxid	ox. kys.	oxid	ox. kys.	oxid	ox. kys.
I		HFO	Cl_2O	HClO	Br_2O	HBrO		HIO
II								
III			Cl_2O_3	$HClO_2$		$HBrO_2$		
IV			ClO_2		BrO_2		I_2O_4	
V				$HClO_3$		$HBrO_3$	I_2O_5	HIO_3 $H_4I_2O_7$
VI			Cl_2O_6					
VII			Cl_2O_7	$HClO_4$		$HBrO_4$		HIO_4 H_3IO_5 H_5IO_6
					Br_3O_7		I_4O_9	

Kyselina chloristá $HClO_4$ je najvýznamnejšia z oxokyselín halogénov. Je to bezfarebná kvapalina, ktorá sa mieša s vodou v akomkoľvek pomere.

$$KClO_4(s) + H_2SO_4(konc.) \longrightarrow HClO_4(aq) + KHSO_4(s)$$

Ďalšie významnejšie oxokyseliny halogénov možno pripraviť nasledujúcimi reakciami:

$$Ba(ClO_2)_2(s) + H_2SO_4(konc.) \longrightarrow 2\ HClO_2(aq) + BaSO_4(s)$$

$$Ba(ClO_3)_2(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2\ HClO_3(aq) + BaSO_4(s)$$

$$Br_2(l) + 5\ HClO(aq) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ HBrO_3(aq) + 5\ HCl(aq)$$

$$3\ I_2(s) + 10\ HNO_3(aq) \longrightarrow 6\ HIO_3(aq) + 10\ NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

$$Ba_5(IO_6)_2(s) + 5\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ H_5IO_6(aq) + 5\ BaSO_4(s)$$

Soli oxokyselín halogénov

sú biele, vo vode väčšinou dobre rozpustné látky. Najznámejšie sú sodné a draselné soli. Majú silné oxidačné vlastnosti a pri zvýšenej teplote pod-liehajú disproporcionácii.

Príklady prípravy a premien solí oxokyselín prezentujú nasledujúce reakcie:

$$2\ Cl_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow NaClO(aq) + NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$3\ Cl_2(g) + 6\ NaOH(aq) \xrightarrow{\Delta T} NaClO_3(aq) + 5\ NaCl(aq) + H_2O(l)$$

$$4\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} KCl(s) + 3\ KClO_4(s)$$

$$2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

$$KClO_4(s) \xrightarrow{\Delta T} KCl(s) + 2\ O_2(g)$$

- ***Kyselina chlórna a chlornanový anión***
  - tvoria sa pri ***rozpúšťaní chlóru v studenej vode***:

$$Cl_2(g) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + HClO(aq)$$

  - ***HClO*** je veľmi slabá kyselina, roztoky chlórnanov sú veľmi zásadité v dôsledku ***hydrolýzy***:

$$ClO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HClO(aq) + OH^-(aq)$$

- Oxidačné vlastnosti chlórnanového aniónu - ***bieliace a antibakteriálne účinky***
  - dve zlúčeniny ***priemyselnej dôležitosti*** sú ***chlórnan sodný*** a ***chlórnan vápenatý***
  - ***NaClO*** je stabilný len v roztoku, ako tuhý zdroj chlórnanových iónov sa používa ***$Ca(ClO)_2$***
  - roztok *NaClO* (5%) sa používa v komerčných ***bieliacich roztokoch*** (bielenie a odfarbenie celulózy a textilu)
- príprava ***$NaClO_3$*** zavadzaním chlóru do teplého roztoku hydroxidu sodného:

$$Cl_2(g) + 6NaOH(aq) \xrightarrow{teplo} NaClO_3(aq) + 5NaCl(s) + 3H_2O(l)$$

- ***$KClO_3$*** sa používa vo veľkých množstvách na výrobu ***zápaliek*** a ***ohňostrojov***
  - ***chlorečnany*** podobne ako ***chloristany*** sú silné ***oxidačné*** činidlá, ktoré môžu neočakávane ***explodovať*** pri zmiešaní s redukčným činidlom
  - pozoruhodné množstvo ***$NaClO_3$*** sa spotrebuje pri ***výrobe ClO_2***

- ***chlorečnany*** sa pri zahrievaní rozkladajú – zahrievamím chlorečnanu pri teplotách nižších ako 370°C, nastáva ***disproporcionácia*** za tvorby Cl^- a ClO_4^-:

$$4KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} 3KClO_4(aq) + KCl(s)$$

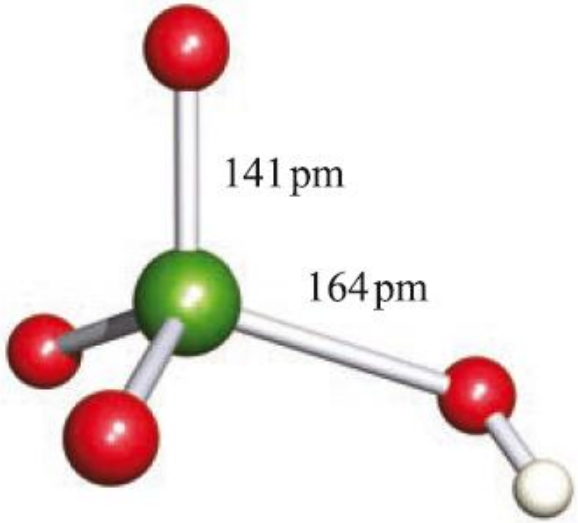
- uvedená reakcia poskytuje syntetickú možnosť ***prípravy chloristanu*** – ak sa ***$KClO_3$*** zohrieva nad teplotou ***370°C***, vznikajúci chloristan sa ďalej ***rozkladá***:

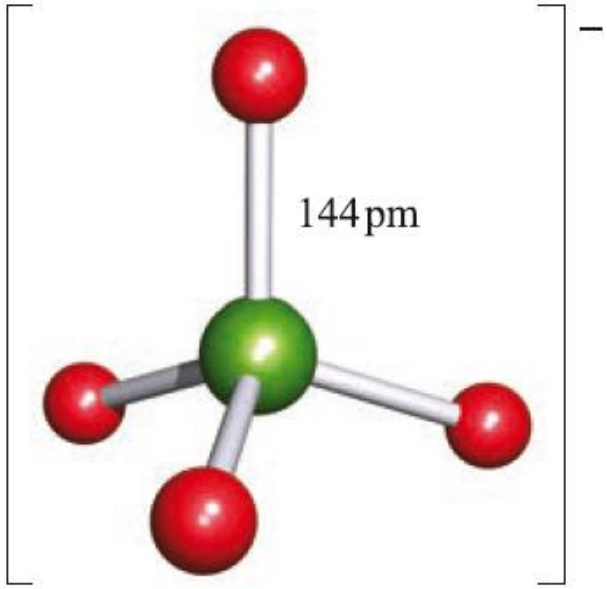
$$KClO_4(s) \xrightarrow{\Delta T} KCl(s) + O_2(g)$$

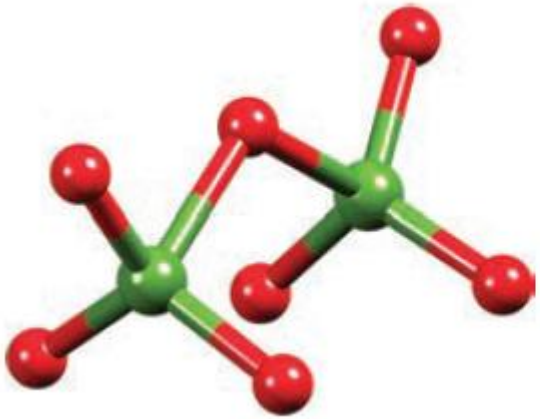
- ***Kyselina chloristá a chloristanový anión*** – čistá kyselina je bezfarebná ***explozívna*** kvapalina so silnými oxidačnými vlastnosťami (kontakt s organickými materiálmi ako je drevo a papier spôsobí okamžite požiar)
- koncentrovaná kyselina (obyčajne 60% vodný roztok) sa oveľa častejšie používa ako veľmi ***silné oxidačné činidlo*** (oxidácia zliatin kovov na kovové ióny pre ich analýzu) než ako kyselina
- ***zriedený studený roztok*** $HClO_4$ je pomerne bezpečný
- ***NH_4ClO_4*** sa používa spolu s redukovadlom - *Al* v ***nosných raketách raketoplánov***:

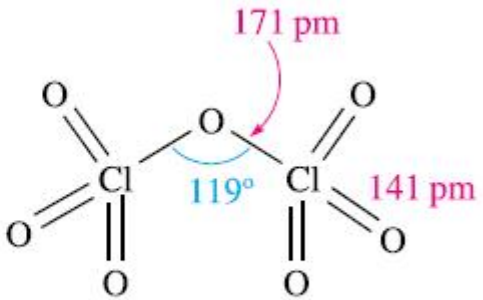
$$6NH_4ClO_4(s) + 8Al(s) \longrightarrow 4Al_2O_3(s) + 3N_2(g) + 3Cl_2(g) + 12H_2O(g)$$

- pri manipulácii a skladovaní NH_4ClO_4 musíme brať do úvahy jeho ***hygroskopickú*** povahu ako aj skutočnosť, že pri zahriatí nad 200°C sa ***rozkladá***


141 pm
164 pm


144 pm
−



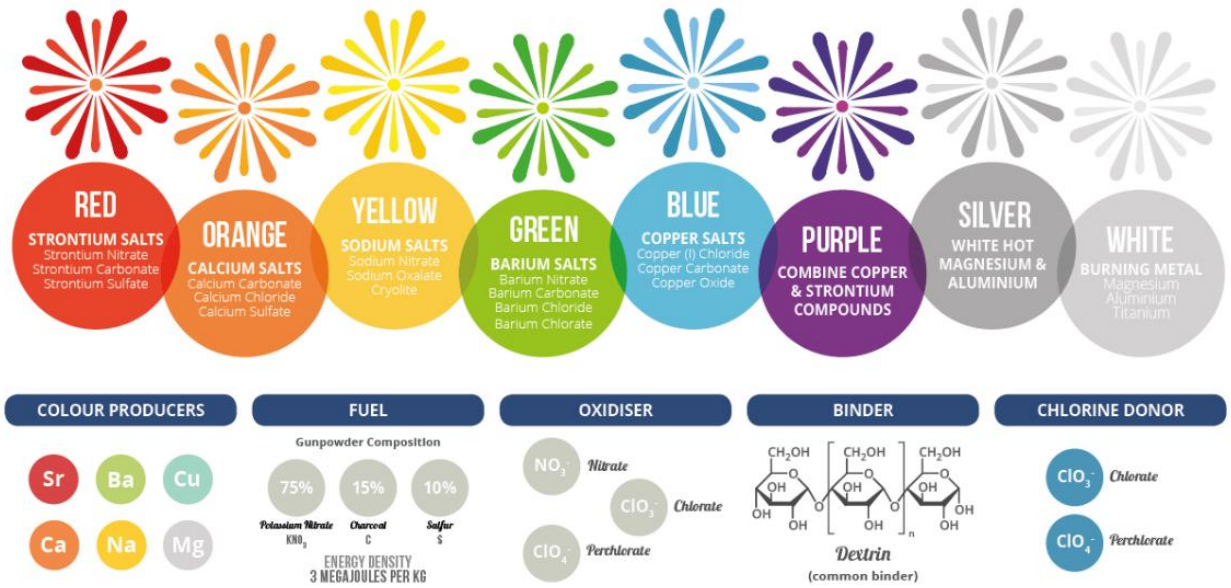

171 pm
O
O
O
Cl
119°
Cl
141 pm
O
O
O
O
O

$$4\ NH_4ClO_4(s) \xrightarrow{\Delta T} 4\ HCl(g) + 2\ N_2(g) + 5\ O_2(g) + 6\ H_2O(g)$$



$$3\ KClO_4 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3\ KCl + 6\ H_2O + 6\ CO_2$$

$$3\ KClO_4 + 8\ Al \longrightarrow 4\ Al_2O_3 + 3\ KCl$$





Z významných zlúčenín solí oxokyselín je potrebné uviesť chlórnan vápenatý $Ca(ClO)_2$, ktorý je hlavnou zložkou chlórového vápna. Je to účinný dezinfekčný a bieliaci prostriedok. Vyrába sa reakciou chlóru s vlhkým hydroxidom vápenatým $Ca(OH)_2$.

$$2\ Cl_2(g) + 2\ Ca(OH)_2(s,aq) \longrightarrow Ca(ClO)_2(s) + CaCl_2(s) + 2\ H_2O(l)$$

Chlorečnan draselný $KClO_3$ je biela kryštalická látka, ktorá sa používa ako účinné oxidačné činidlo. Pri zvýšenej teplote sa rozkladá za vzniku kyslíka. Chlorečnany, rovnako ako chloristany sú súčasťou mnohých výbušnín.



$Ca(ClO)_2$







NaClO





Miracle Mineral Supplement

$$2\ ClO^-(aq) \xrightarrow{\Delta T} 2\ Cl^-(aq) + O_2(g)$$

$$ClO^-(aq) + Cl^-(aq) + 2\ H^+(aq) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2\ H_2O(l)$$

$$5\ NaClO_2(aq) + 4\ HCl(aq) \longrightarrow 4\ ClO_2(g) + 5\ NaCl(aq) + 2\ H_2O(l)$$

$$2\ KClO_3(aq) + SO_2(g) \xrightarrow{H^+} 2\ ClO_2(g) + K_2SO_4(aq)$$

Molekulové halogenidy – Lewisové kyseliny

BX_3 SiX_4 PX_3 PX_5 SF_4 AlX_3 GeX_4 AsX_3 AsF_5 SeF_4

GaX_3 SnX_2 SnX_4 SbX_3 SbF_5 FeX_3 AuX_3

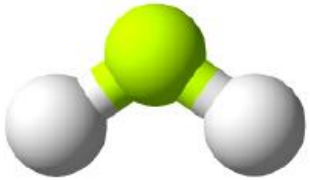
Ionové halogenidy a kyseliny halogénovodikové – Lewisové zásady

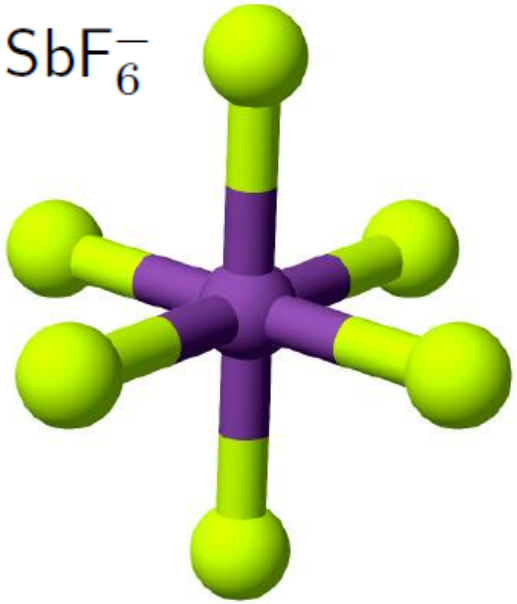
HX LiX NaX KX RbX CsX CaX_2 SrX_2 BaX_2 NH_4X NR_4X

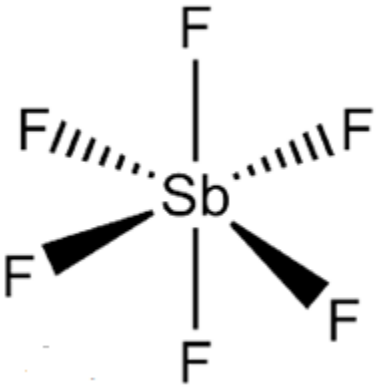
$CsF + PF_5 \longrightarrow Cs[PF_6]$ $KF + AlF_3 \longrightarrow K_3[AlF_6]$

$HF + BF_3 \longrightarrow H[BF_4]$ $HCl + AuCl_3 \longrightarrow H[AuF_4]$

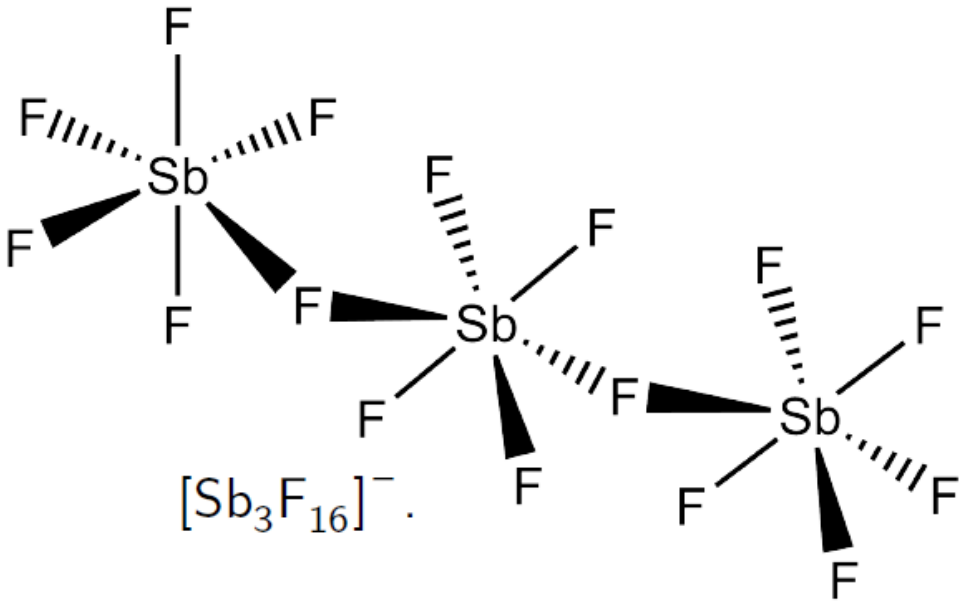
$$SbF_5 + 2\,HF \rightleftharpoons H_2F^+ + SbF_6^-$$



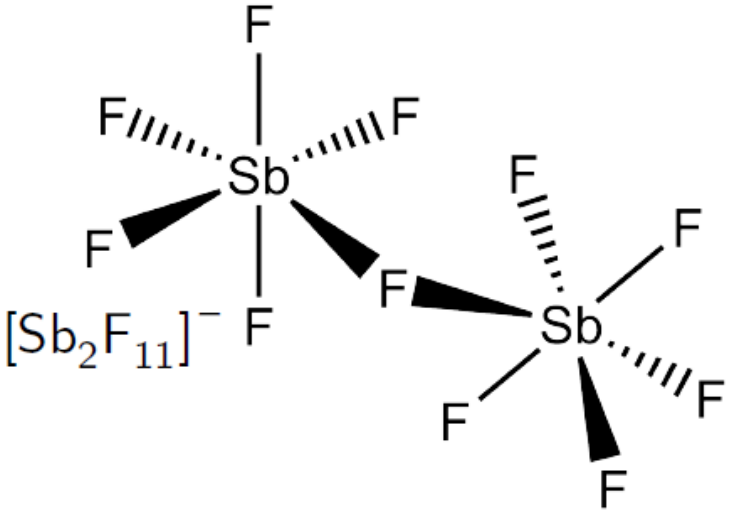




$[SbF_6]^-$



$[Sb_3F_{16}]^-$.



$[Sb_2F_{11}]^-$