

Prvky 17. skupiny

Do 17. skupiny patria prvky **fluór**, **chlór**, **bróm**, **jód** a **astát** a zaradujeme 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

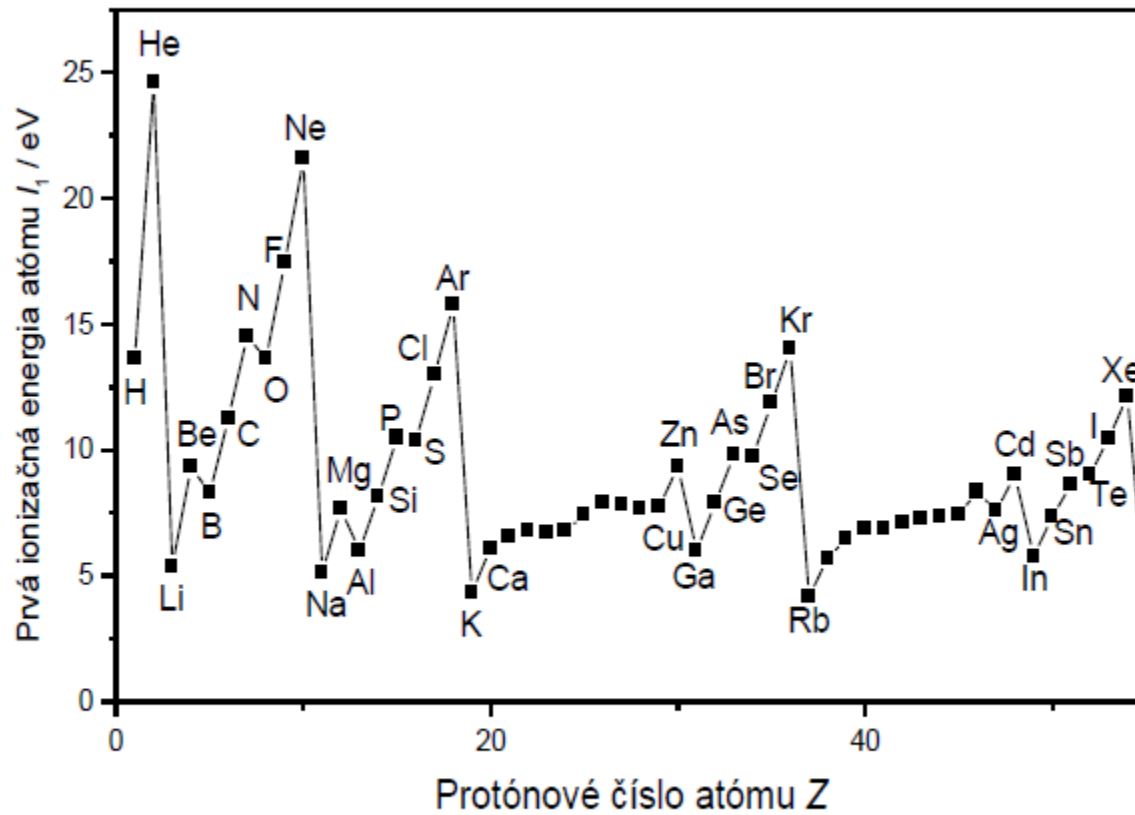
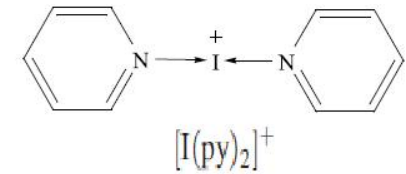
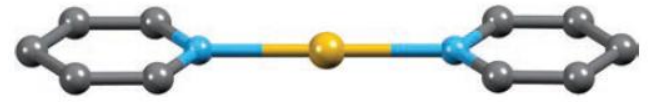
Dôraz na chemické
reakcie

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti prvkov 17. skupiny

Vlastnosti atómov prvkov 17. skupiny

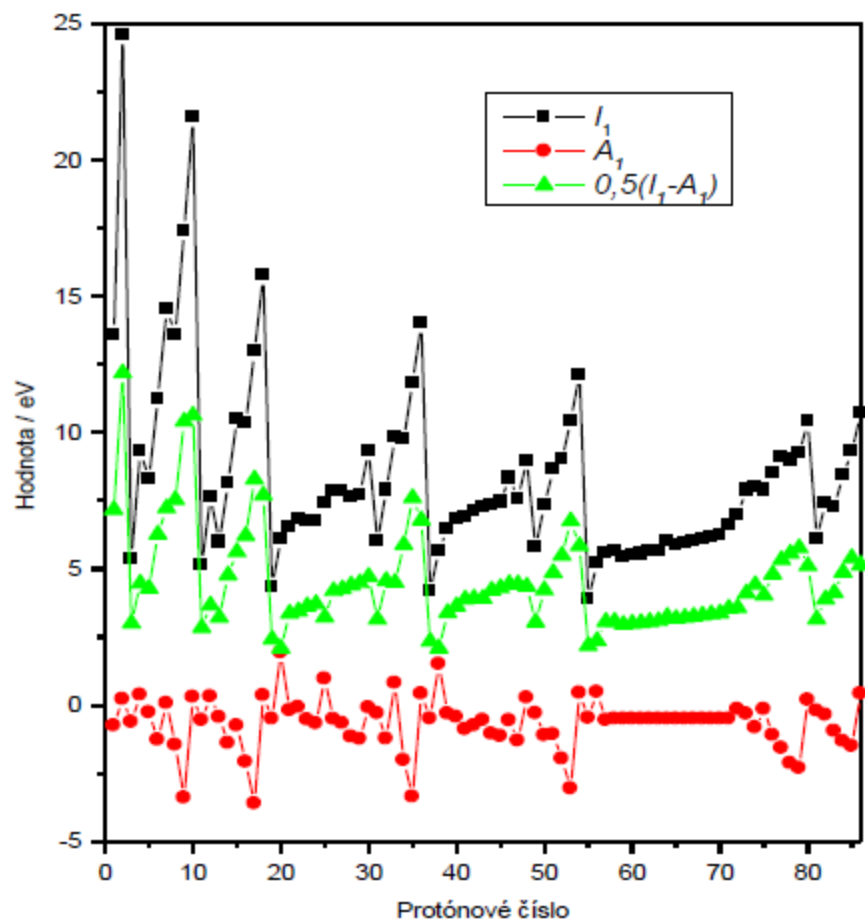
Vlastnosť	${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$	${}^{85}\text{At}$
Elektrónová konfigurácia	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
Ionizačná energia, I_1/eV	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, $r_i(\text{X}^-)/\text{pm}$	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.



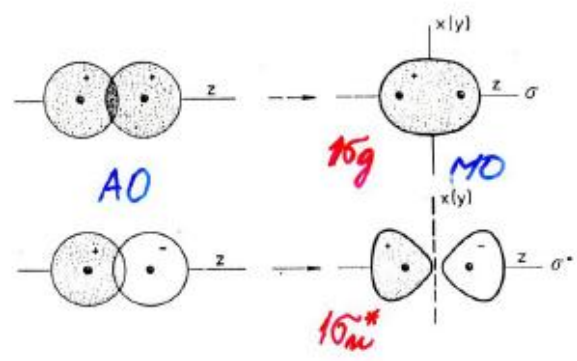
Prvé ionizačné energie I_1 pre prvky s protónovým číslom $Z = 1$ až $Z = 55$

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

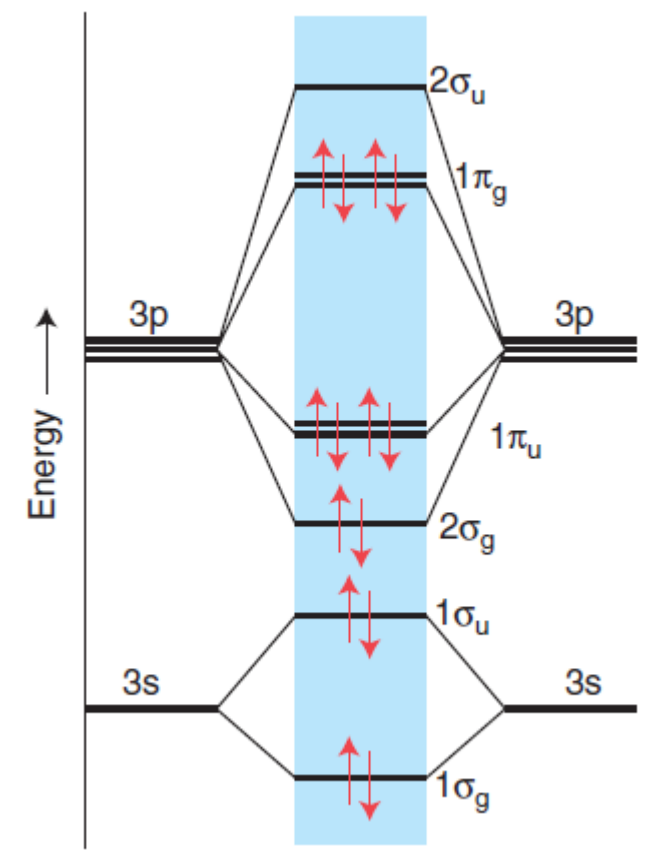
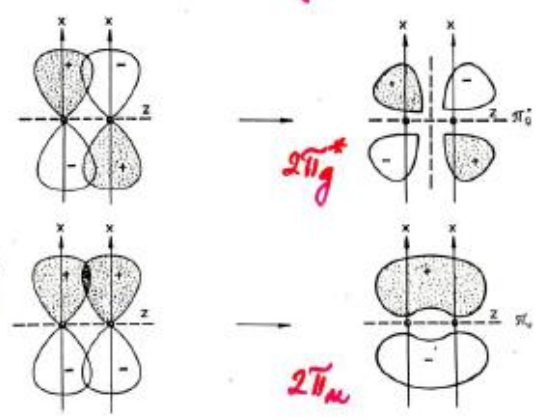
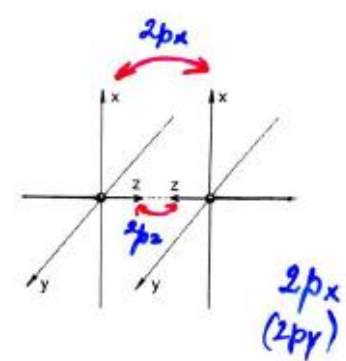
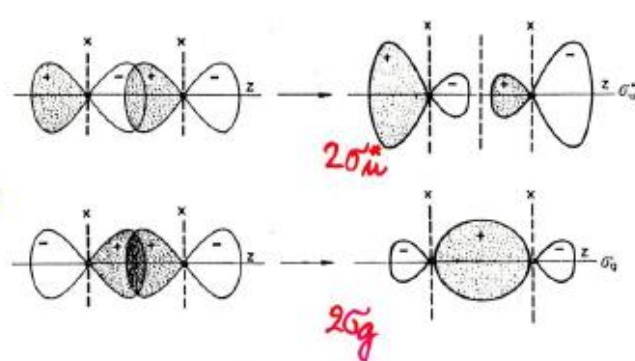


Závislosť prvej ionizačnej energie I_1 , elektrónovej afinity A_1 a Mullikanovej elektronegativity od protónového čísla prvku

MO:



2p_z



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 2s a 2p (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:



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



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 polarít 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:

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

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^- 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. Dobro 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 $E^\circ(X_2/X^-)$ sú kladné a klesajú v smere od fluóru k jódu.

Plynný fluór



BRÓM



Plynný chlór



JÓD



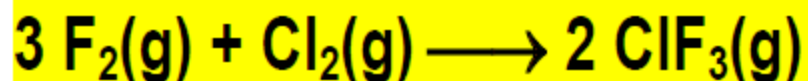
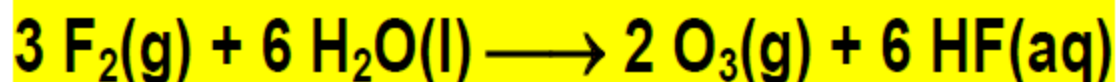
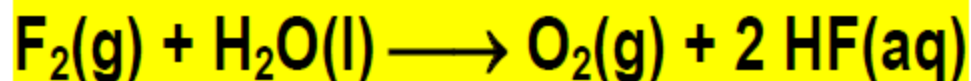
1						18	
H	2					He	
Li	Be	13	14	15	16	17	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

nárast oxidačných vlastností X₂

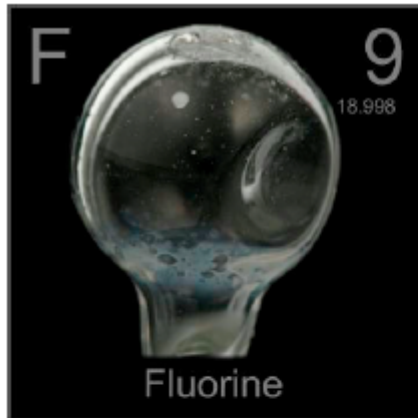
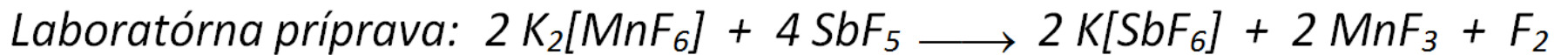
nárast redukčných vlastností X₂

- **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.



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



•elementárny *fluór* sa získava *elektrolýzou KF v bezvodnej HF* (pomer $KF:HF = 1:2$) pri $90\text{ }^\circ\text{C}$

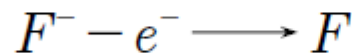
▶ v strede elektrolýzéra je *uhlíková anóda* na ktorej sa anióny F^- oxidujú na fluór

▶ *katódou sú oceľové steny nádoby* na ktorých vzniká plyný vodík

▶ *diafragma* oddeľuje vznikajúce plyny H_2 a F_2 – *tvoria výbušnú zmes*, preto nesmie dôjsť k ich zmiešaniu

Anóda – grafitová tyč:

oxidácia

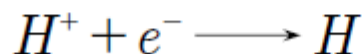


rekombinácia



Katóda – oceľová nádoba:

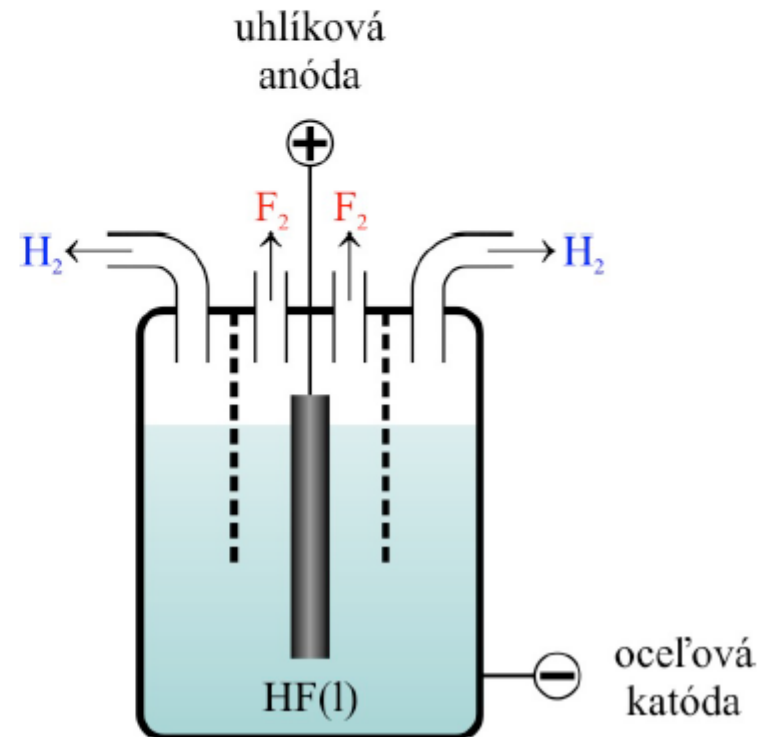
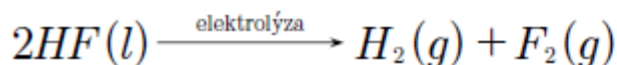
redukcia



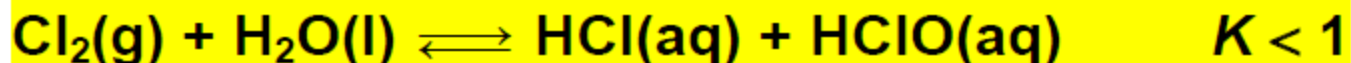
rekombinácia



Sumárna reakcia:



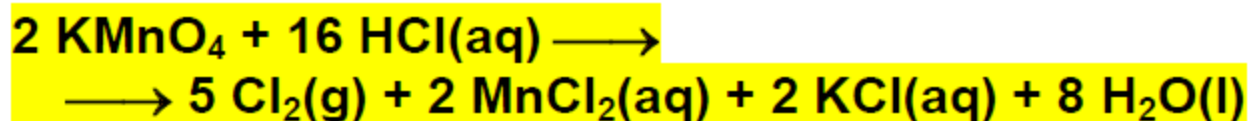
Chlór sa priamo zlučuje s väčšinou kovov a nekovov (s výnimkou kyslíka a dusíka).

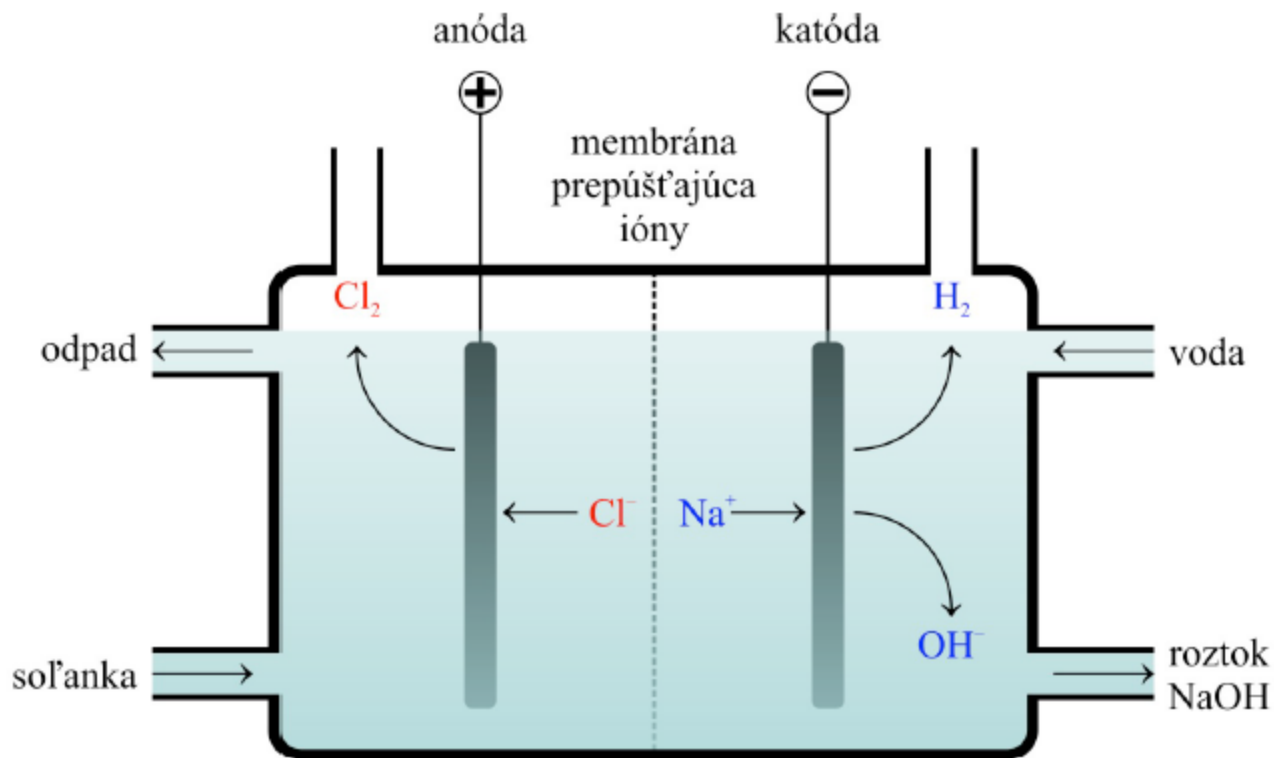
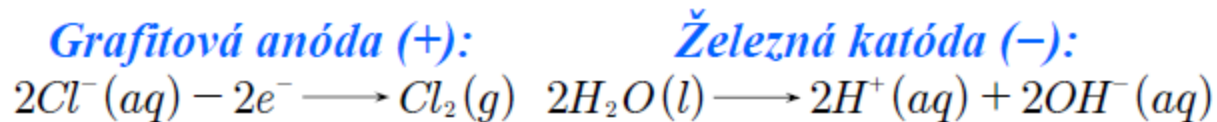


Chlór sa priemyselne pripravuje elektrolýzou nasýteného roztoku chloridu sodného NaCl za studena (podobne sa dá pripraviť aj Br₂ z KBr a I₂ z KI).



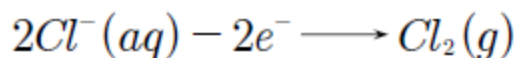
Laboratórne sa chlór pripravuje reakciou kyseliny chlorovodíkovej HCl so silným oxidačným činidlom (dichróman draselný K₂Cr₂O₇, manganistan draselný KMnO₄, oxid manganičitý MnO₂, oxid olovičitý PbO₂ a pod.), napr.



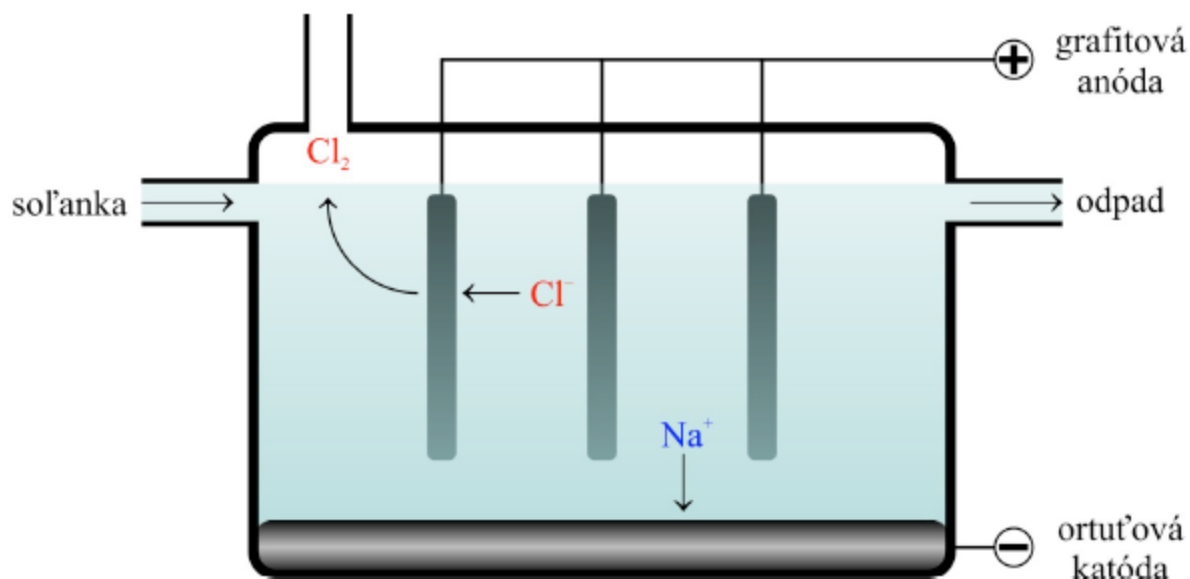
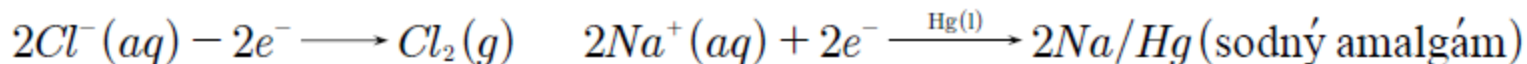


- azbestová *diafragma* prepúšťa ióny Na^+ , a je *nepriepustná* pre plynný H_2 a Cl_2
 - ▶ zvýšením tlaku v anódovom priestore - *zabránenie migrácie* iónov OH^- z katódového priestoru
 - ▶ roztok $NaOH$ *znečistený* nezreagovaným $NaCl$

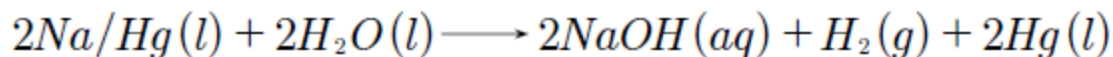
Grafitová anóda (+):



Ortuťová katóda (-):



- 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**):



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 chlórrom („vytesňovanie brómu“).



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^- chlór*

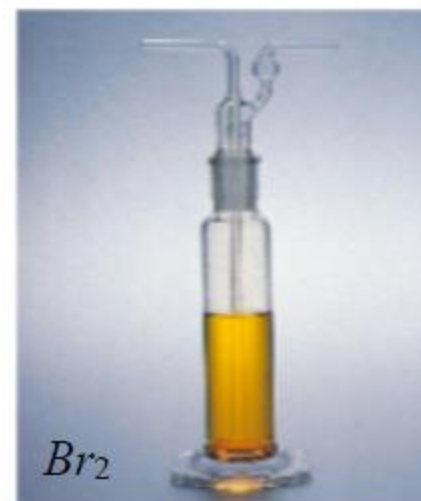
- jedným z najväčších zdrojov Br^- je Mŕtve more



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

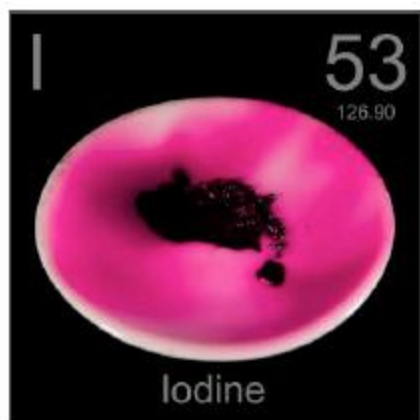
- *organické bromidy* sa používajú v textíliách na *zníženie horľavosti* ako aj v *pesticídoch*

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



- v *laboratóriu* sa bróm *prípravuje* podobným postupom ako chlór:



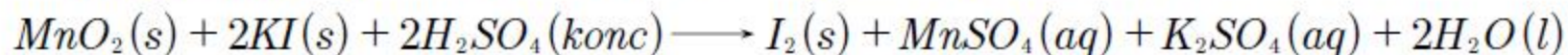


- elementárny **jód** sa **prípravuje** podobne ako bróm **oxidáciou** vodných roztokov obsahujúcich **I^- chlóróm**:



- 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:

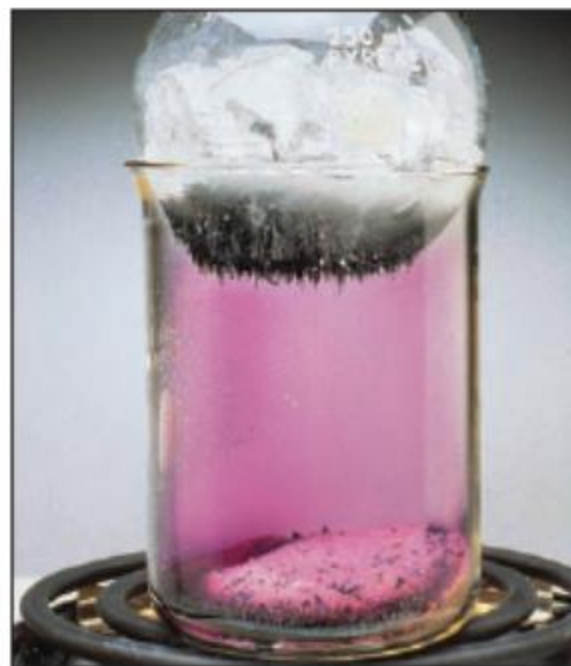


- ▶ I_2 sa odstráni z reakčnej zmesi **sublimáciou**

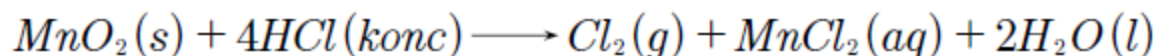
- elementárny jód je **nepatrne rozpustný vo vode**

- dobre sa **rozpúšťa** v roztokoch jodidov I^- , reaguje za vzniku rozpustných iónov I_3^-

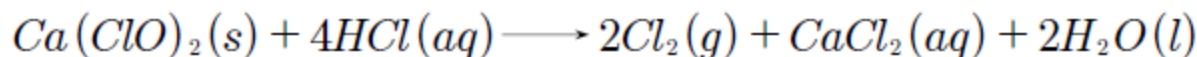
- jód je **esenciálny stopový prvok** v ľudskej výžive a jodidy sa často pridávajú do kuchynskej soli (nedostatku jódu vedie k **zväčšeniu štítnej žľazy** - choroba nazývaná struma)



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



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



- použitie chlóru pri výrobe mnohých komerčne dôležitých produktov*
 - ▶ veľké množstvo sa využíva v *extrakčnej metalurgii*
 - ▶ pri príprave rôznych zlúčenín *chloráciou uhl'ovodíkov* (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 chlorácie 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

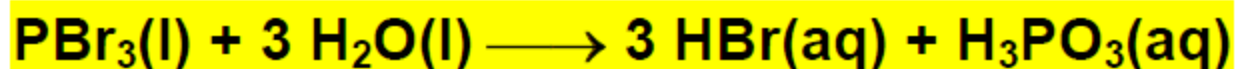
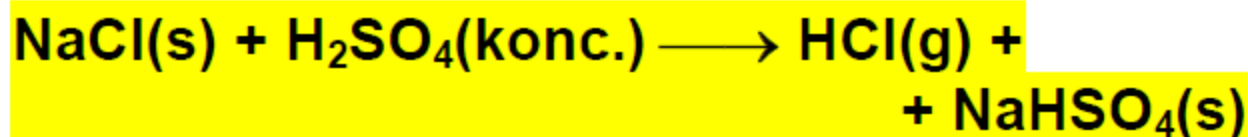
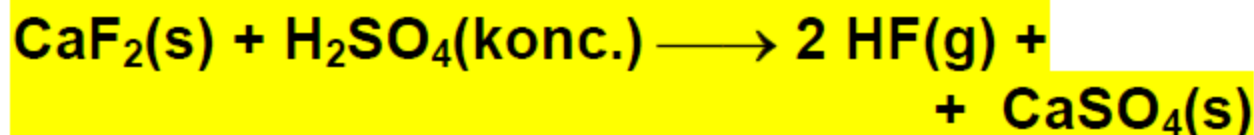
Označovanie halogenovodíkov HX je rovnaké pre čisté bezvodé zlúčeniny, tak i pre vodné roztoky halogenovodíkov, ktorým hovoríme halogenovodíkové kyseliny.

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

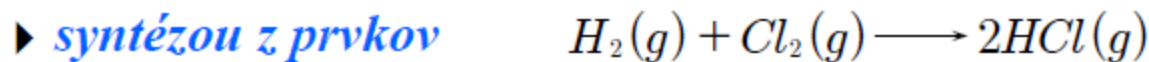


Fluorovodík tvorí oligoméry $(HF)_x$ v plynnom i kvapalnom stave. Kvapalný fluorovodík HF je veľmi silná kyselina a využíva sa ako dobré rozpúšťadlo mnohých solí. Vodný roztok fluorovodíka sa efektívne správa ako slabá kyselina fluorovodíková ($pK_a = 3,1$).

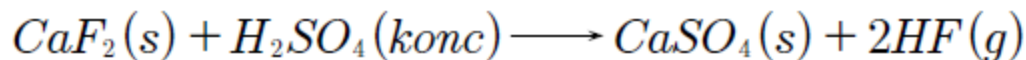
Kyselina chlorovodíková **HCl(aq)**, kyselina bromovodíková **HBr(aq)** a kyselina jodovodíková **HI(aq)** sú silné kyseliny a ich sila rastie v uvedenom poradí.



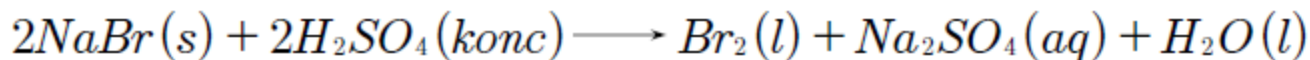
• **Príprava a vlastnosti halogenovodíkov** – (binárnych zlúčenín halogénov s vodíkom):



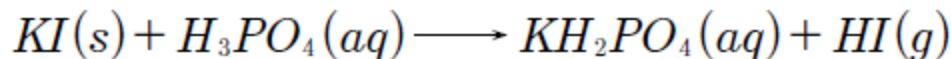
▶ **reakciou halogenidu so silnou neprchavou kyselinou** (najčastejšie H_2SO_4)



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

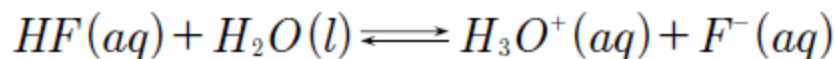


▶ používa sa **H_3PO_4** (nemá oxidačné vlastnosti)



• **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)



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 svojimi 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.

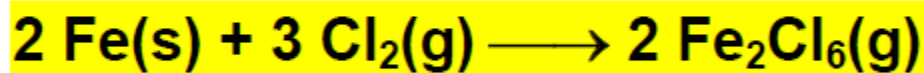
Iónové halogenidy sú halogenidy, v ktorých **väzby** medzi halogénmi a kovmi sú prevažne **iónové**. Ako **kovy** tu vystupujú **alkalické kovy, horčík** a **kovy alkalických zemín, prechodné prvky – kovy tretej skupiny** periodickej sústavy prvkov a **niektoré lantanoidy**.

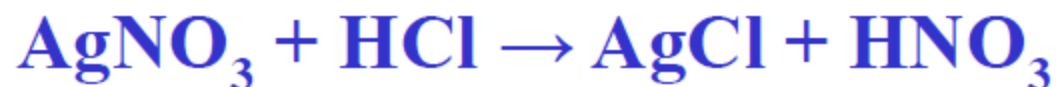
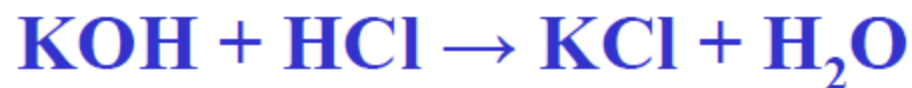
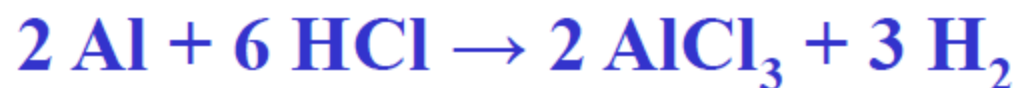
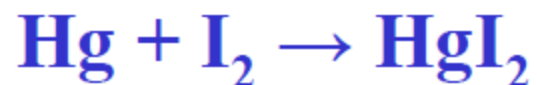
Polymérne kovalentné halogenidy majú atómy kovov a halogénov viazané **prevažne kovalentnými väzbami** do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových útvarov. Ako kovy v týchto halogenidoch vystupujú **berýlium Be, prechodné kovové prvky v nízkych oxidačných číslach** (najčastejšie II a III) a **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 $\text{MX}_n \cdot \text{M}'\text{X}_m$ ($\text{K}_2[\text{CuCl}_3]$, $\text{Li}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a pod.), halogenid-oxidy, napr. $\text{ScF}(\text{O})$, CrCl_2O_2 , SF_2O_2 a pod. a jednojadrové alebo dvojjadrové halogeno-komplexy napr. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ a pod.

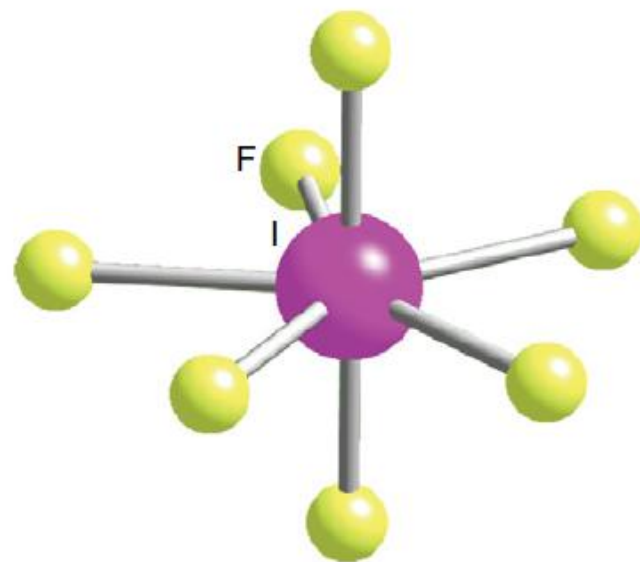
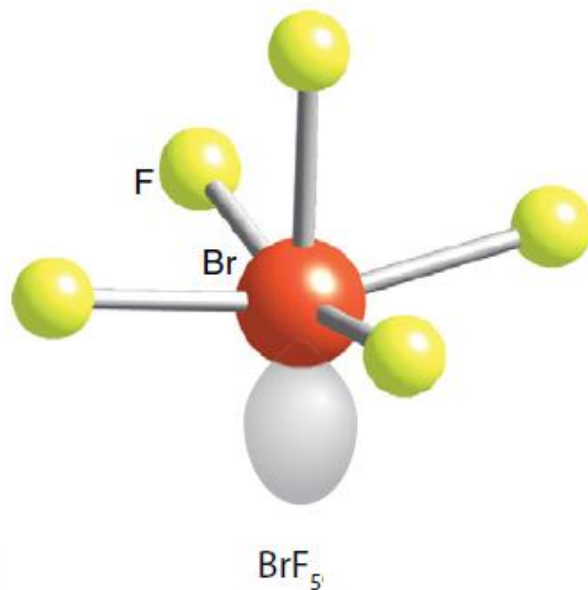
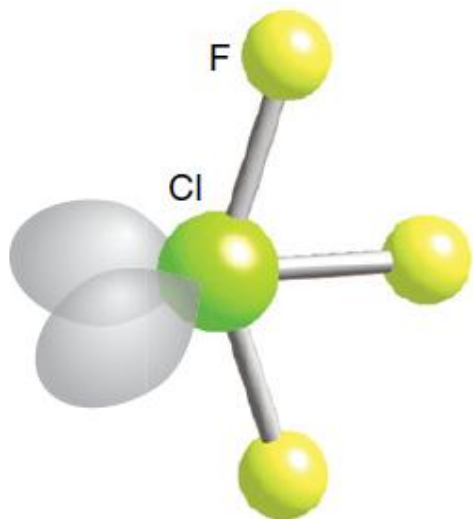
Halogenidy možno pripraviť niekoľkými spôsobmi, napr. syntézou z prvkov, pôsobením halogenovodíkových kyselín na oxidy, hydroxidy alebo uhličitaný kovov, reakciami halogenovo-díkových kyselín s neušľachtilými kovmi a inými metódami, ktoré sú uvedené pri halogenidoch konkrétnych prvkov.

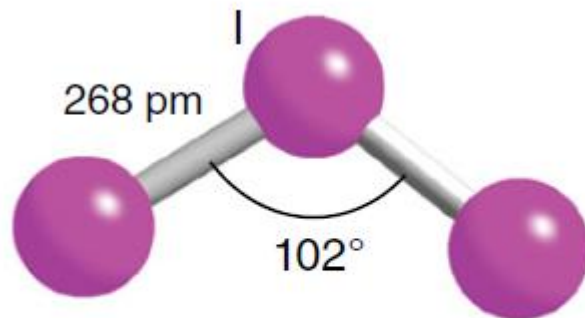
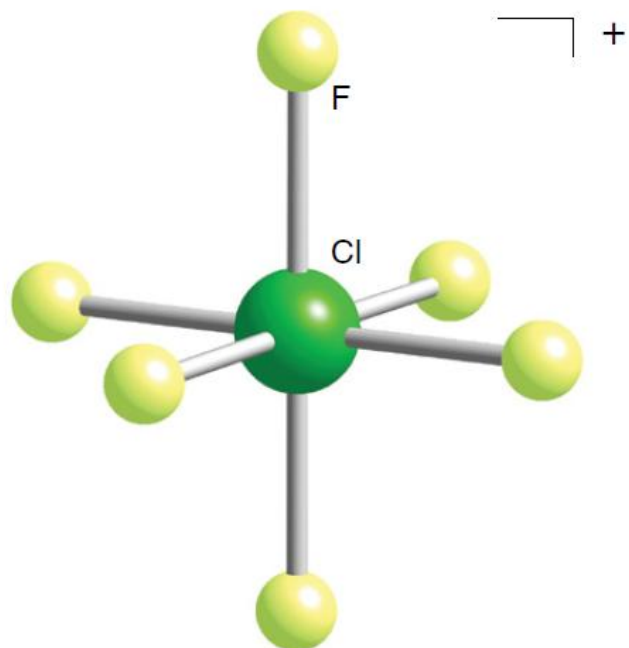
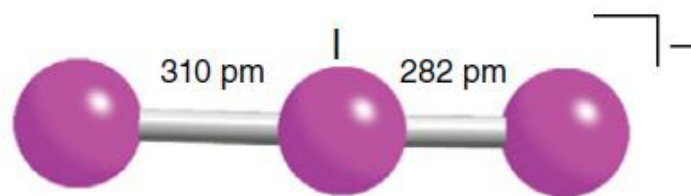
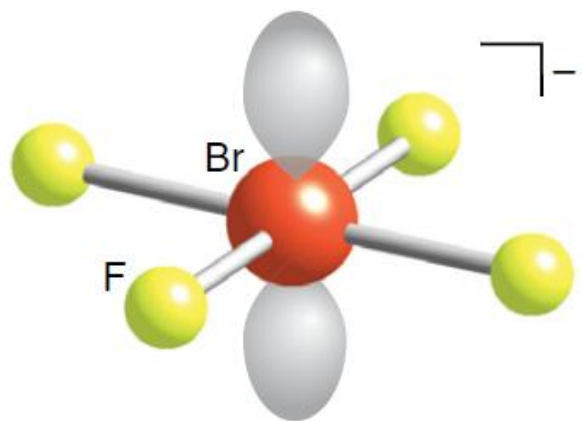


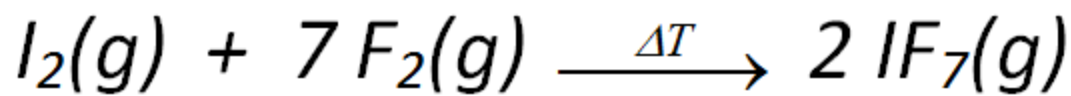
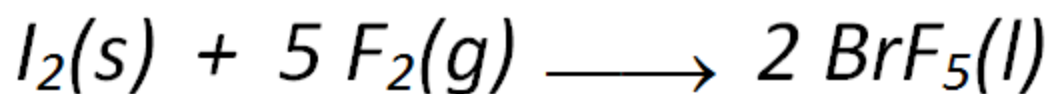
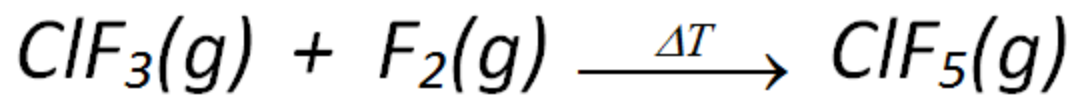
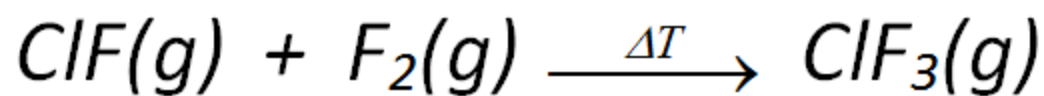
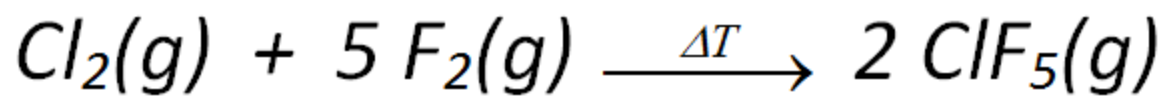
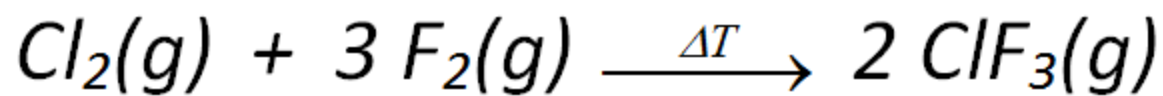
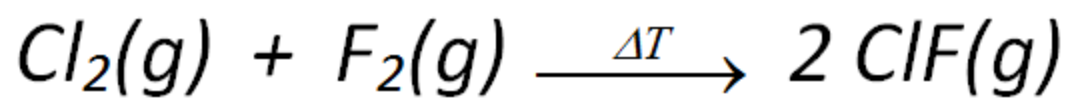


• *interhalogenidové zlúčeniny* sú pre anorganických chemikov zaujímavé aj z pohľadu ich *tvaru* (na základe *VSEPR*) zlúčeniny typu:

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



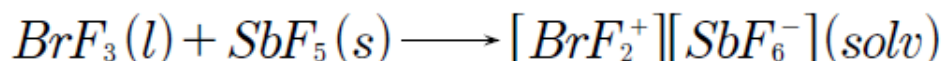
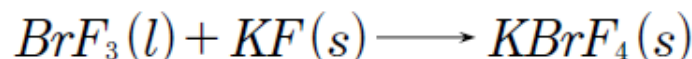




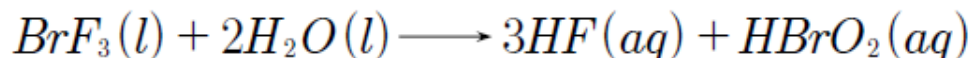
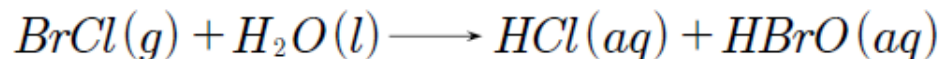
• **interhalogenidové zlúčeniny** sú pre anorganických chemikov zaujímavé aj z pohľadu ich **tvaru** (na základe **VSEPR**) zlúčeniny typu:

- ▶ **XY** majú tvar **lineárny**
- ▶ **XY₃** majú tvar **T**
- ▶ **XF₅** má tvar **štvorcovej pyramídy**
- ▶ **IF₇**, ktorý má tvar vzácnne sa vyskytujúcej **pentagonálnej bipyramídy**

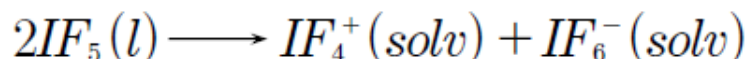
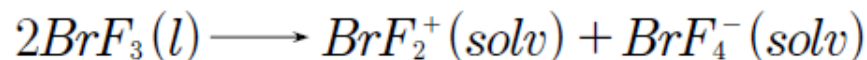
• **interhalogenidové zlúčeniny** môžu reagovať ako **Lewisove kyseliny** alebo **zásady**:

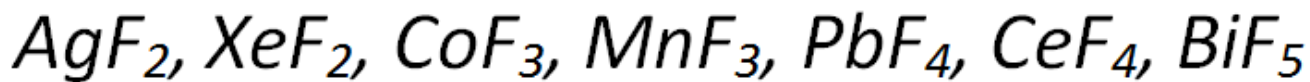
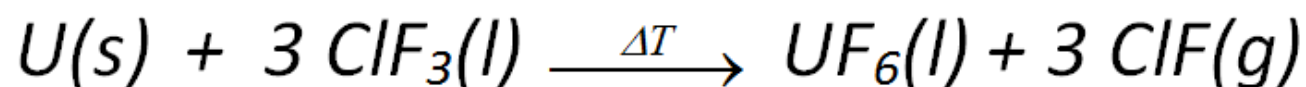
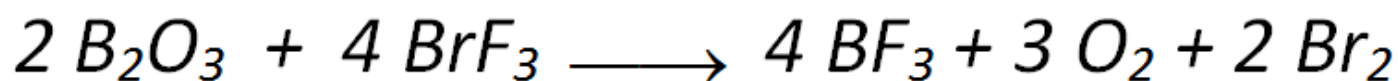
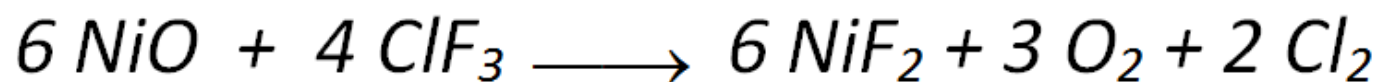
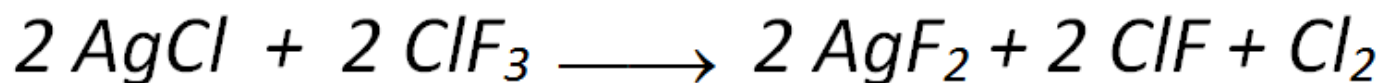
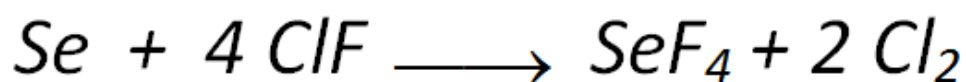
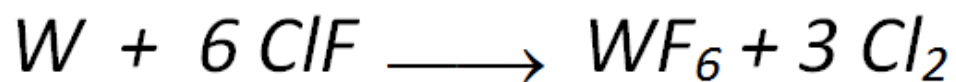


▶ vo vodnom roztoku **hydrolyzujú** na kyselinu **halogenvodíkovú** viac elektronegatívneho halogénu a **oxokyselinu** menej elektronegatívneho halogénu:

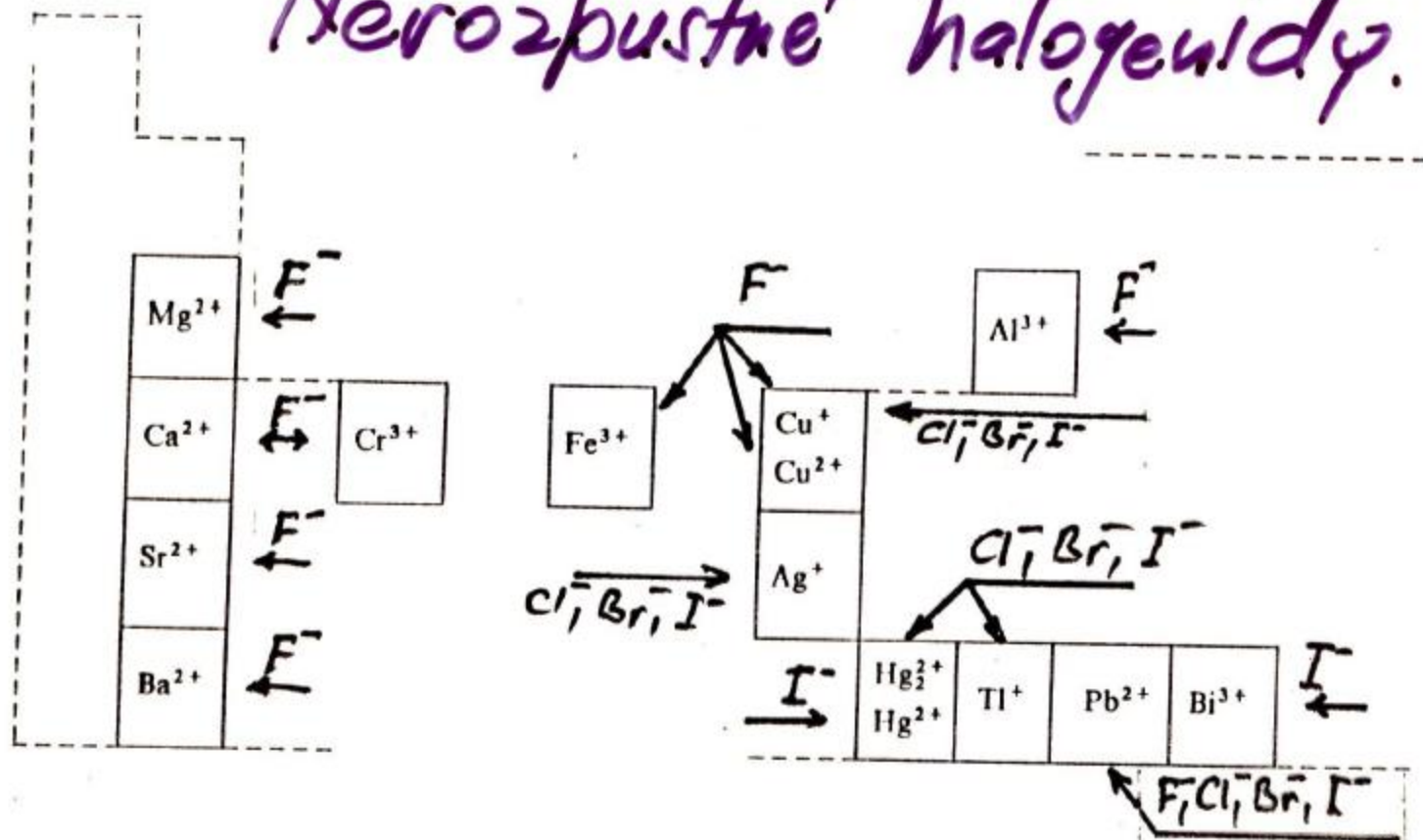


▶ možno použiť ako **aprotické rozpúšťadlá** (v kvapalnom stave podliehajú vlastnej ionizácii):





Nerozpustné halogenidy.



Rozpustnost' anorganických zlúčenín

1) Zlúčeniny alkalických kovov a NH_4^+

Výnimky: $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$
 $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$
 $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
 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 . cm³
- 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
Kryštalová sústava:	kubická (kocková)
Chemické zloženie:	Na 39,34%, Cl 60,66% (primesy I, Br)
Chemické vlastnosti:	rozpuštný vo vode, hygroskopický
Podobné minerály:	Fluorit
Výskyt:	Solivar pri Prešove, Zbudza pri Michalovciach
Použitie:	potravinárstvo, chemický priemysel

FLUORIT (*kazivec*)



- tvrdosť: 4
- hustota: $3,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- bod topenia: $1\ 390 \text{ }^\circ\text{C}$
- 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:	$3,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kryštalová 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.

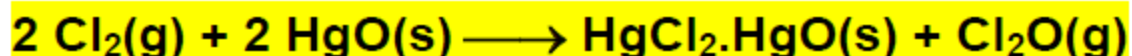
Difluorid kyslíka OF_2 vzniká zavádzením fluóru do 2 % roztoku hydroxidu sodného



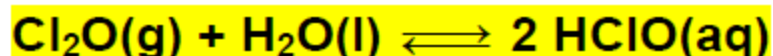
Je to svetložltý jedovatý pomerne stály plyn. Má silné oxidačné vlastnosti.

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



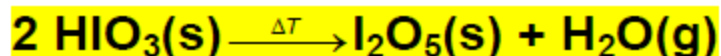
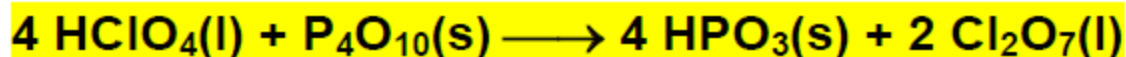
Tento oxid je anhydridom kyseliny chlórnej a vo vodnom roztoku je s HClO v rovnováhe.



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



Ďalšie významnejšie oxidy možno pripraviť nasledujúcimi reakciami:



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 ₅ IO ₆ ^a , H ₄ I ₂ O ₇ , H ₃ IO ₅

a) stále nelené vo vodnom roztoku

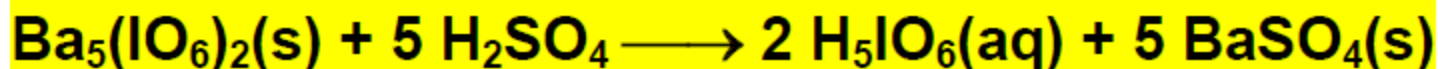
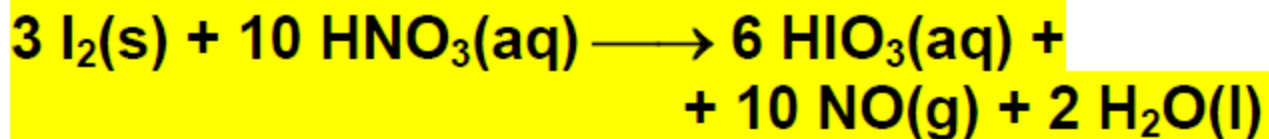
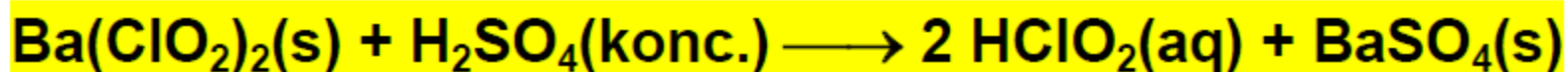
Kyselina chlórna HClO sa pripravuje disproportionačnou reakciou, zavádzaním chlóru do vody. Je to reaktívna, málo stála zlúčenina, ktorá sa používa na dezinfekciu vody. Rovnakým spôsobom sa pripravujú aj kyselina fluórna HFO, kyselina brómna HBrO a kyselina jódna HIO. Soli týchto kyselín možno pripraviť disproportionačnou 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	Cl₂O	HClO	Br₂O	HBrO		HIO
II								
III			Cl₂O₃	HClO₂		HBrO₂		
IV			ClO₂		BrO₂		I₂O₄	
V				HClO₃		HBrO₃	I₂O₅	HIO₃ H₄I₂O₇
VI			Cl₂O₆					
VII			Cl₂O₇	HClO₄		HBrO₄		HIO₄ H₃IO₅ H₅IO₆
					Br₃O₇		I₄O₉	

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



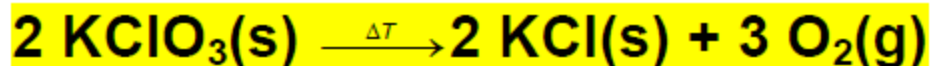
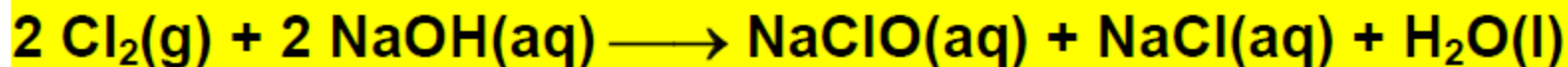
Ďalšie významnejšie oxokyseliny halogénov možno pripraviť nasledujúcimi reakciami:



Soli oxokyselín halogénov

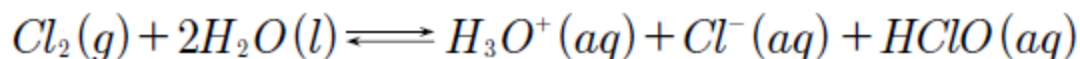
sú biele, vo vode väčšinou dobre rozpustné látky. Najznámejšie sú sodné a draselné soli. Majú silné oxidačné vlastnosti a pri zvýšenej teplote podliehajú disproporcionácii.

Príklady prípravy a premien solí oxokyselín prezentujú nasledujúce reakcie:

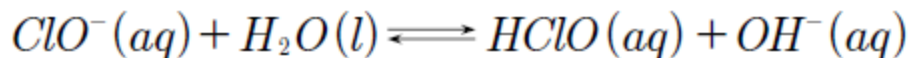


- **Kyselina chlórna a chlornanový anión**

- ▶ tvoria sa pri **rozpúšťaní chlóru v studenej vode**:



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



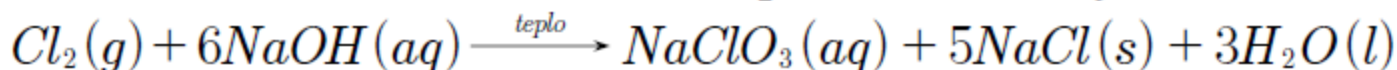
- Oxidačné vlastnosti chlórnanového aniónu - **bieliace a antibakteriálne účinky**

- ▶ 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 **NaClO₃** zavádzaním chlóru do teplého roztoku hydroxidu sodného:

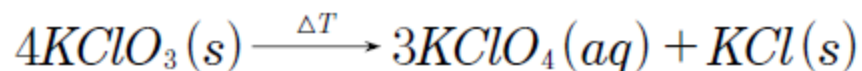


- **KClO₃** sa používa vo veľkých množstvách na výrobu **zápaliek** a **ohňostrojev**

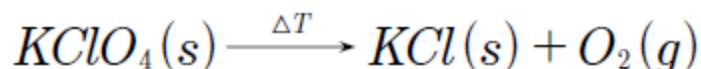
- ▶ **chlórečnany** podobne ako **chloristany** sú silné **oxidačné** činidlá, ktoré môžu neočakávane **explodovať** pri zmiešaní s redukčným činidlom

- ▶ pozoruhodné množstvo **NaClO₃** sa spotrebuje pri **výrobe ClO₂**

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



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

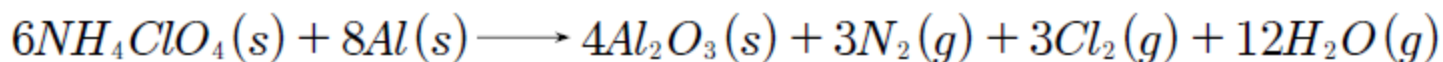


• **Kyselina chloristá a chloristanový anión** – čistá kyselina je bezfarebná **explozívna** kvapalina so silnými oxidačnými vlastnosťami (kontakt s organickými materiálmi ako je drevo a papier spôsobí okamžité požiar)

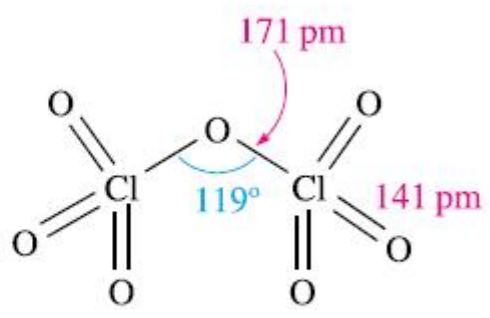
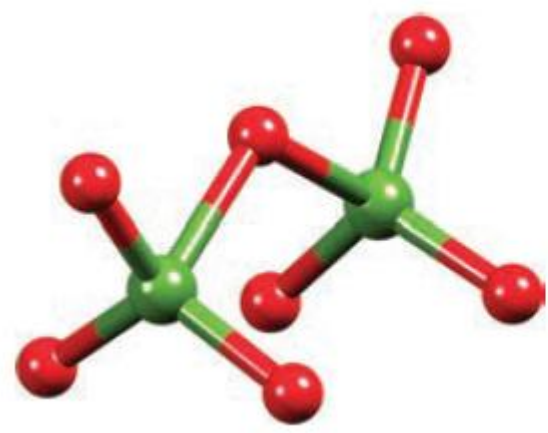
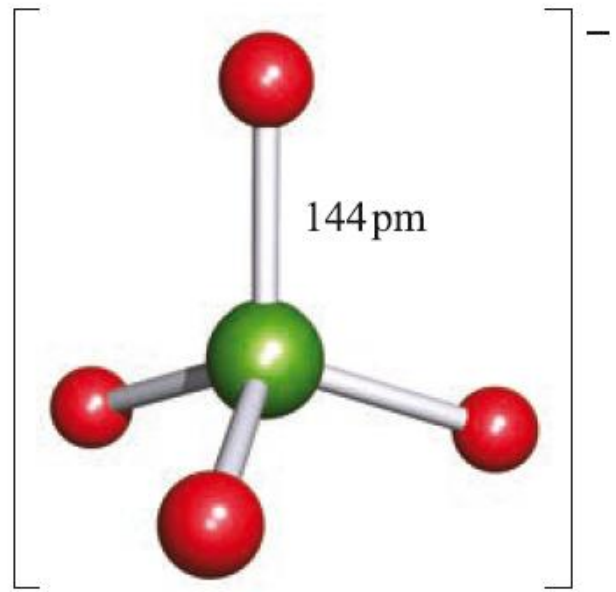
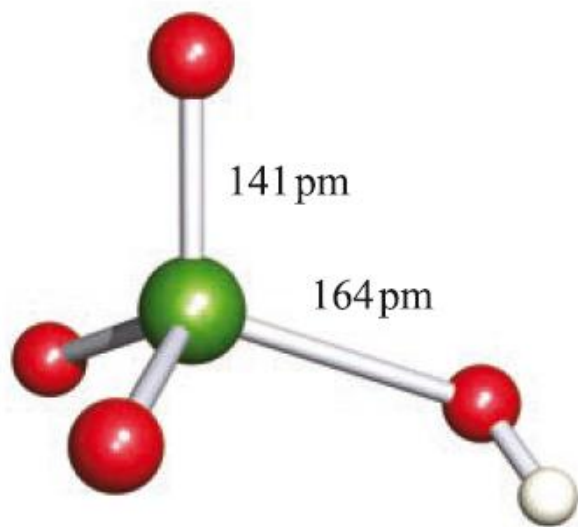
► koncentrovaná kyselina (obvyčajne 60% vodný roztok) sa oveľa častejšie používa ako veľmi **silné oxidačné činidlo** (oxidácia zliatin kovov na kovové ióny pre ich analýzu) než ako kyselina

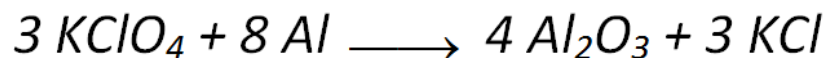
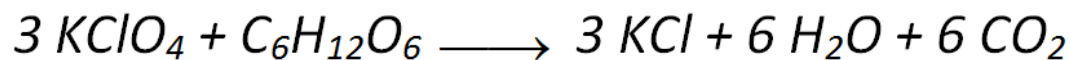
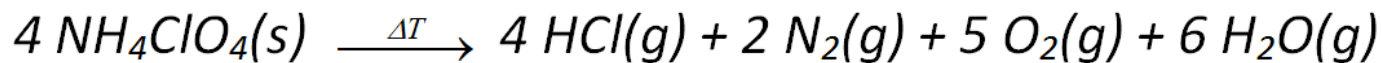
► **zriedený studený roztok $HClO_4$** je pomerne bezpečný

► **NH_4ClO_4** sa používa spolu s redukovačom - **Al** v **nosných raketách raketoplánov**:

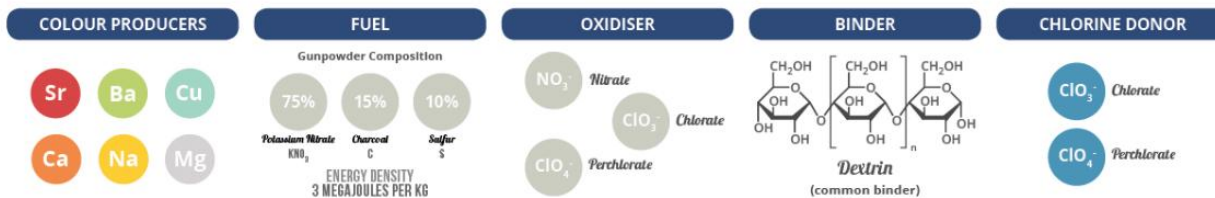


► pri manipulácii a skladovaní **NH_4ClO_4** musíme brať do úvahy jeho **hygroskopickú** povahu ako aj skutočnosť, že pri zahriatí nad 200°C sa **rozkladá**

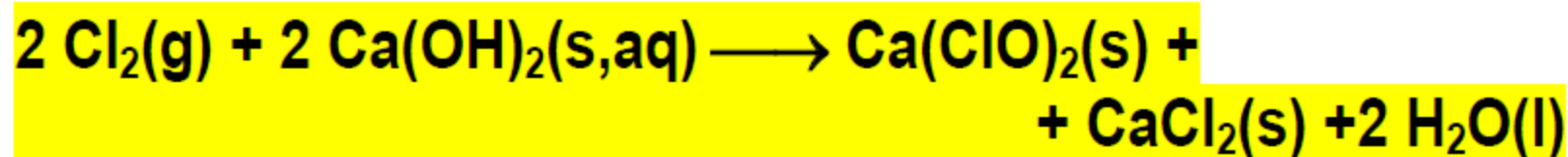




THE CHEMISTRY OF FIREWORK COLOURS



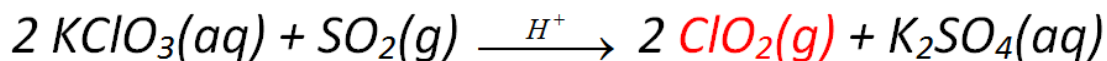
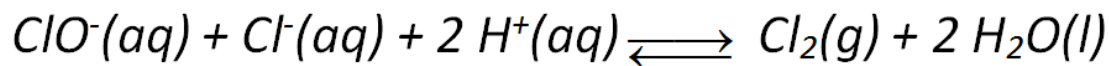
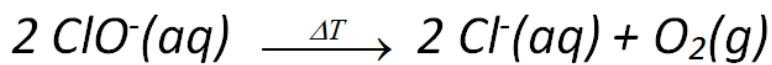
Z významných zlúčenín solí oxokyselín je potrebné uviesť chlórnan vápenatý $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, ktorý je hlavnou zložkou chlórového vápna. Je to účinný dezinfekčný a bieliaci prostriedok. Vyrába sa reakciou chlóru s vlhkým hydroxidom vápenatým $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



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.



Miracle Mineral Supplement



Prvky 18. skupiny

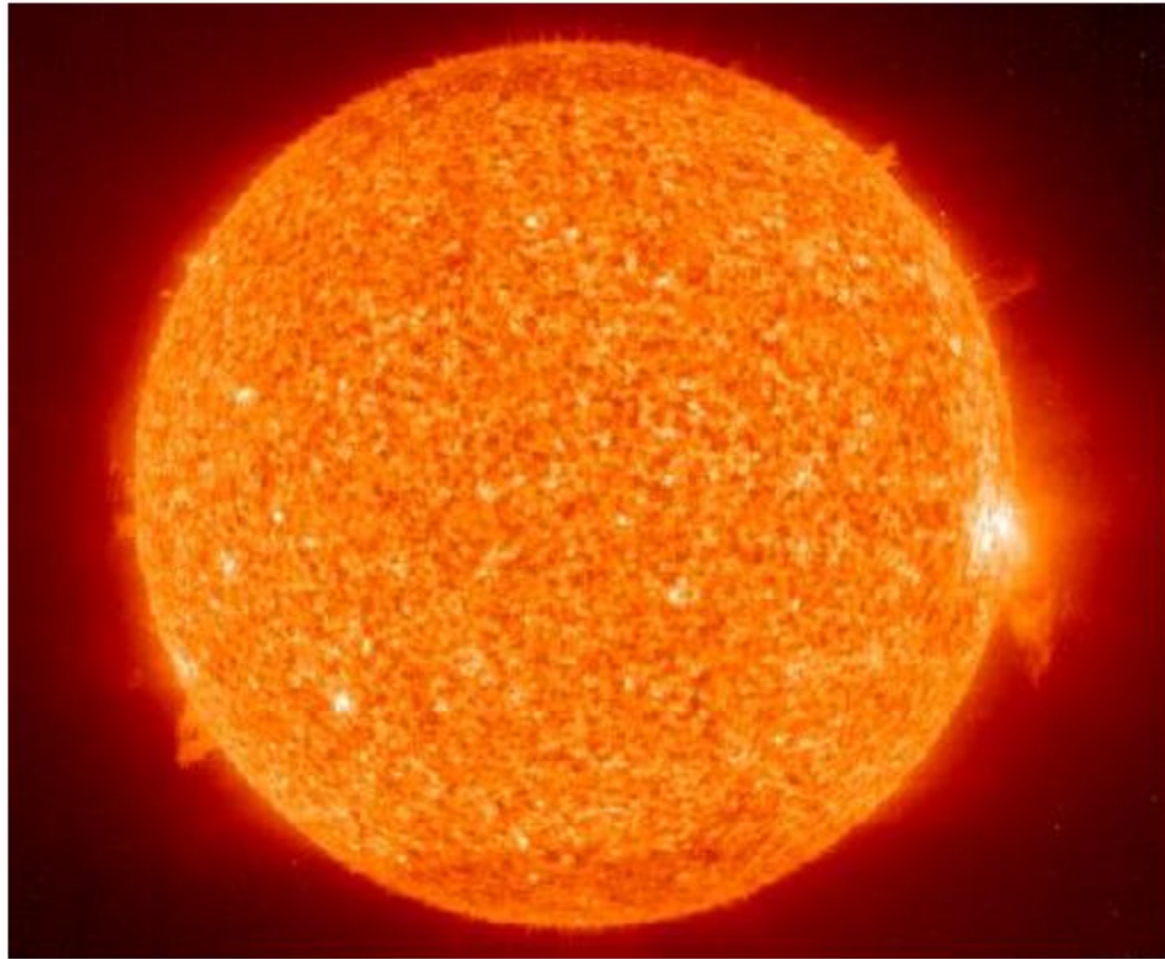
Do 18. skupiny periodického systému prvkov patria nekovové prvky *hélium*, *neón*, *argón*, *kryptón*, *xenón* a *radón*. Nazývame ich aj *vzácnymi plynmi*, pretože ich výskyt na Zemi, ako čistých prvkov i v zlúčeninách, je veľmi malý.

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

Zloženie vzduchu

PLYN	OBJ. %	HMOT. %
N ₂	78,03	75,47
O ₂	20,99	23,20
Ar	0,933	1,280
CO ₂	0,030	0,046
H ₂	0,010	0,001
Ne	0,0018	0,0012
He	0,0005	0,0007
Kr	0,0001	0,0003
Xe	0,000009	0,00004

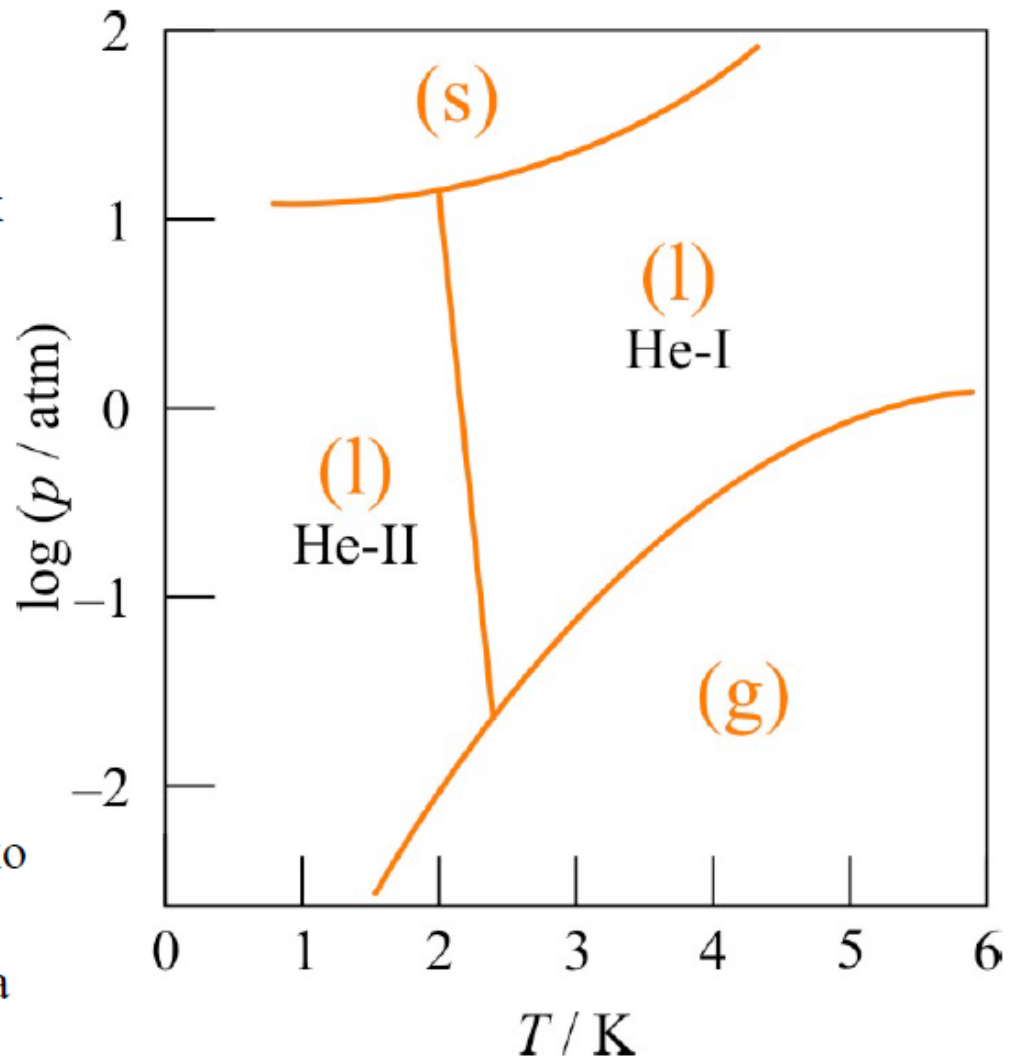
He objavené na slnku v roku 1868

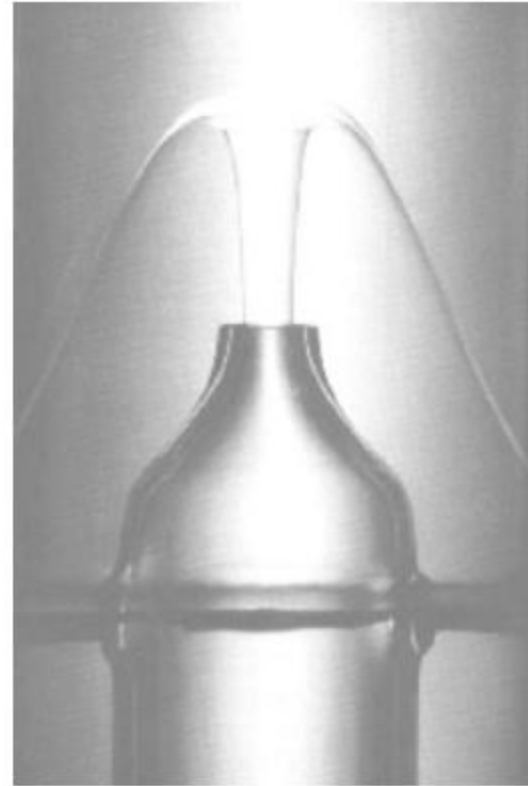
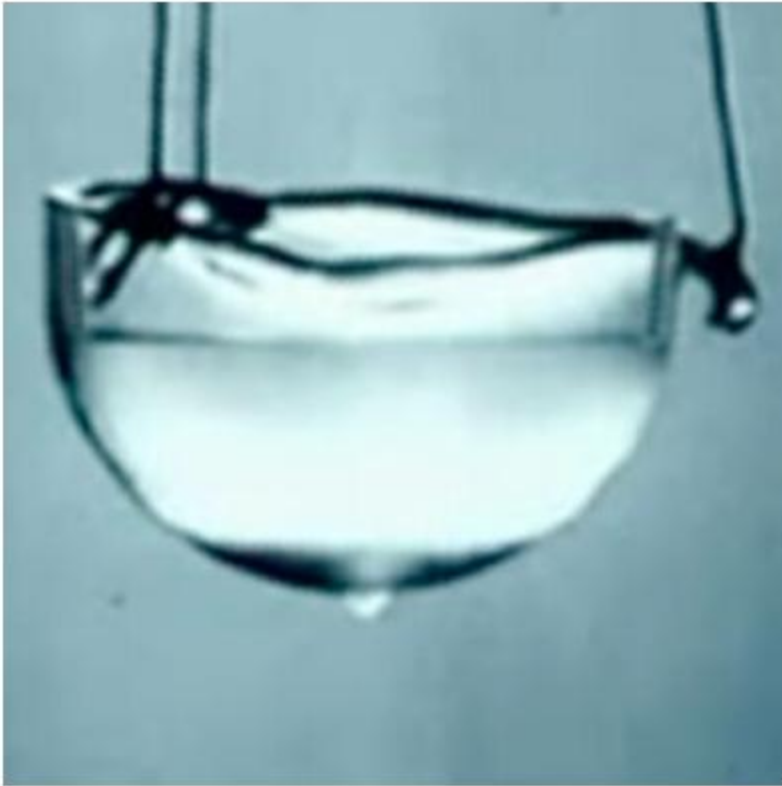


Jedinečné vlastnosti hélia

He je kvapalnú len pri najnižších teplotách aké môžeme dosiahnuť

- *He je kvapalnú* len pri najnižších teplotách aké môžeme dosiahnuť
 - ▶ až pri teplote 1.0 K a vysokých tlakoch niekoľko MPa dochádza k jeho *tuhnutiu*
 - ▶ *tekuté He* je úžasná látka; pri tlaku 100 kPa a teplote 4.2 K plynné He *kondenzuje* za tvorby bežnej kvapaliny *He-I*
 - ▶ ale pri ochladení pod 2.2 K sa vlastnosti kvapalného He dramaticky zmenia (*He-II*)
 - ▶ He-II je neuveriteľne *dobrym vodičom tepla* (106 krát lepším ako He-I a oveľa lepším ako Ag - najlepším kovovým vodičom tepla pri izbovej teplote)





- ešte viac ohromujúci je pokles viskozity He-II takmer na 0; kvapalné He-II *“tečie zvisle nahor”* po kolmých stenách nádoby a preteká cez jej okraje

OBJEVY VZÁCNÝCH PLYNŮ

- V roce 1894 objevili sir William **Ramsay** a lord William Rayleigh **argon**.
- **Helium** bylo nejprve zjištěno na Slunci, v roce 1895 ho **Ramsay** a nezávisle na něm Per Theodor Cleve zjistil v nerostu cleveitu.
- V roce 1898 objevil **Ramsay** a M. W. Travers **krypton, xenon a neon** (Nobelova cena v r. 1904).
- **Radon** (radonovou emanací) objevil roku 1900 Friedrich Ernst **Dorn**.

Cleveit je oxid uranu a vzácných zemin s obsahem vzácných plynů, zejména helia.



Ramsay



Dorn



Vlastnosti vzácnych plynov

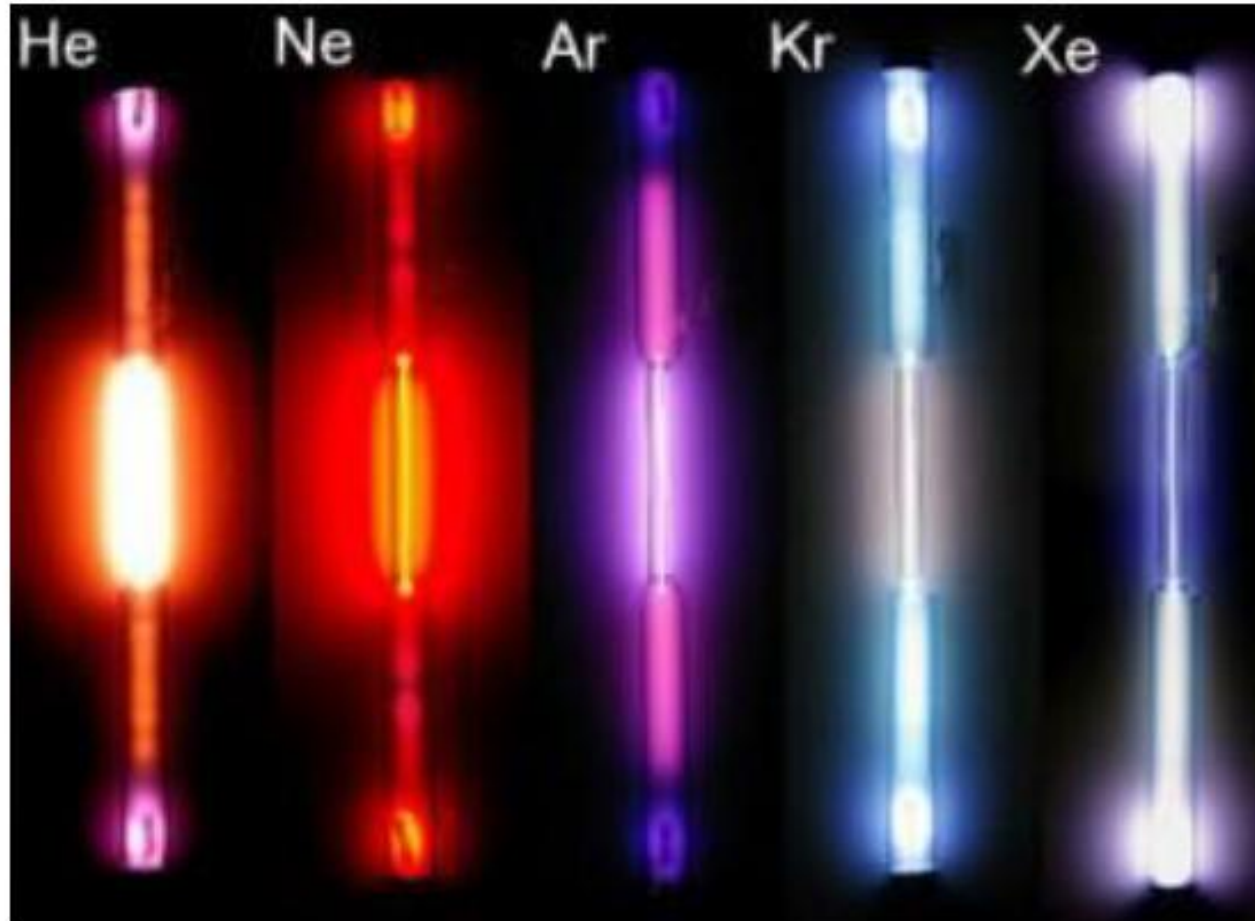
Vzácne plyny majú stabilnú elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy, a to $1s^2$ (He), resp. oktetovú ns^2np^6 (Ne až Rn). Z veľkých hodnôt ionizačných energií vyplýva, že tvorbu katiónu možno očakávať len u xenónu a radónu. Z hodnôt elektrónových afínít zase vyplýva, že vzácne plyny netvoria anióny. Viazu sa teda najmä kovalentnými väzbami, a to s atómami s porovnateľnými orbitálovými energiami (fluór, kyslík).

Chemicky sú vzácne plyny neobyčajne inaktívne, a preto sa v minulosti nazývali aj *inertné plyny* (lat. *iners* = lenivý, nečinný). Sú tvorené samostatnými atómami¹ (nie molekulami, ako väčšina plynných prvkov), priťahovanými vzájomne len slabými van der Waalsovými silami, čím sa najviac zo všetkých známych plynov približujú predstave ideálneho plynu. Ich fyzikálne vlastnosti sú stále predmetom štúdia.

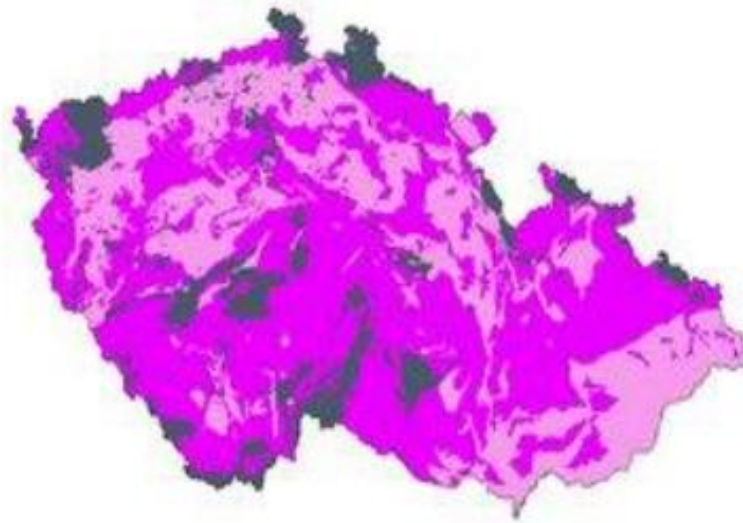
Značka	Oxidač. čísla	Z	Elektronová konfigurácia	Teplota °C	
				Topenia	Varu
He	-	2	$1s^2$	-272	-269
Ne	-	10	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	-249	-246
Ar	-	18	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	-189	-186
Kr	2, 4	36	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	-157	-153
Xe	2, 4, 6, 8	54	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	-112	-108
Rn	2	80	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	-71	-62



Vzácnymi plyny sa plnia žiarovky a výbojové trubice, lebo majú schopnosť **zafarbiť** produkované svetlo do rôznych odtieňov – hélium **červene**, neón **oranžovo**, argón **modro**, kryptón **fialovo**, xenón **modro-fialovo**



Radón je **radioaktívny prvok**. Vzniká rozpadom radioaktívnych látok v geologickom podloží. Pred akoukoľvek stavbou je treba žiadať o stavebné povolenie. Pri zahájení novej stavby je požadované meranie množstva radónu. Pokiaľ by niekto postavil dom na mieste, kde je veľké množstvo tohto radioaktívneho prvku, mohli by obyvatelia takého domu mať zdravotné problémy, napr. bolesti hlavy. Žiarenie môže mať vplyv na vznik rakoviny.



Obrázok znázorňuje výskyt radónu v podloží Českej republiky. Najtmavšie miesta označujú miesta s najväčšou koncentráciou radónu.

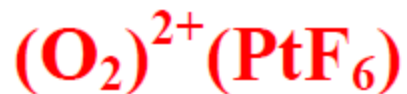
Zlúčeniny vzácnych plynov

Až do roku **1962**, keď bola prvýkrát pripravená pomerne stála zlúčenina xenónu s približným zložením **Xe[PtF₆]**, boli jedinými známymi „neväzbovými zlúčeninami“ vzácnych plynov ich hydráty a tzv. **klatráty** – látky, v ktorých kryštálovej mriežke, vytvárajúcej dutiny, sú „zachytené“ atómy vzácneho plynu.

Ochota vzácnych plynov tvoriť katióny stúpa s poklesom ionizačnej energie od hélia k argónu.

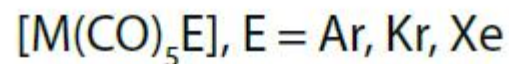
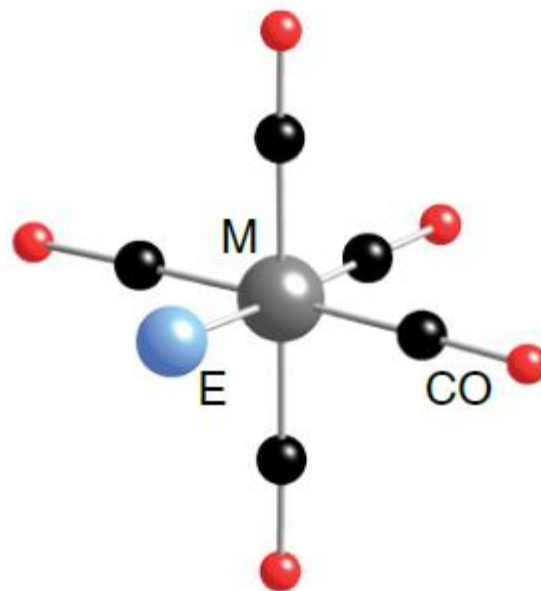
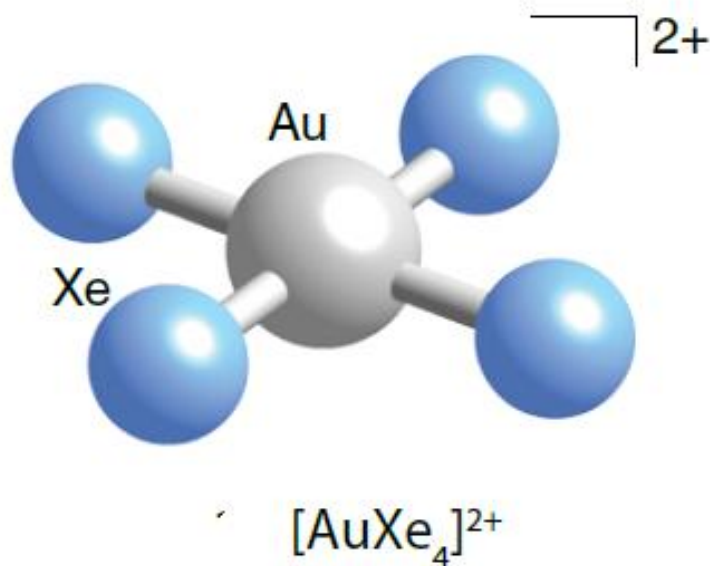
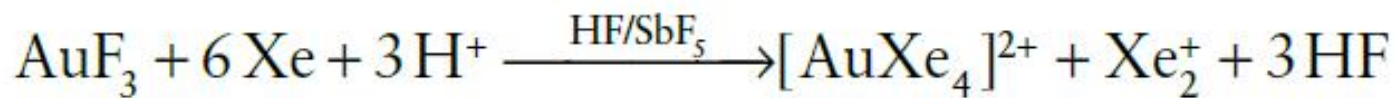
Hélium, **neón** ani **argón** netvorí žiadne známe stabilné zlúčeniny.

Chémia **kryptónu** sa **zatiaľ ešte len rozvíja**. V súčasnosti je známy len fluorid kryptonatý **KrF₂** a jeho deriváty. Aj **xenón** a **radón** tvoria fluoridy **XeF₂** a **RnF₂**.



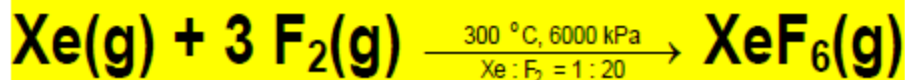
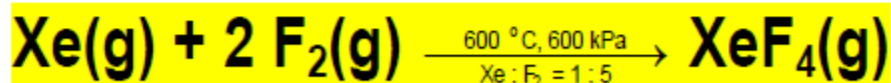
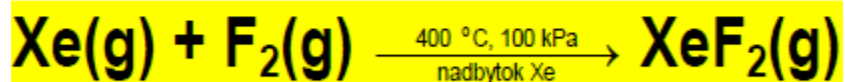
hexafluóropłatičitan dioxygenylu



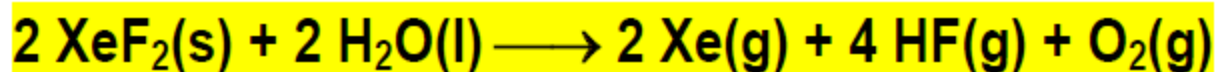


Najlepšie preskúmané sú zlúčeniny xenónu, napriek tomu, že sú to väčšinou nestále látky, v ktorých xenón má oxidačné čísla od II do VIII.

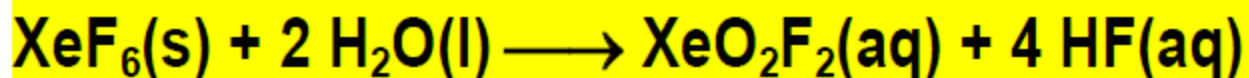
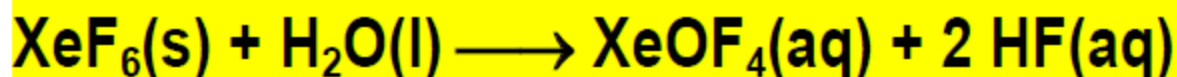
Fluoridy xenónu sú bezfarebné kryštalické látky, ktoré sa pripravujú priamou syntézou z prvkov

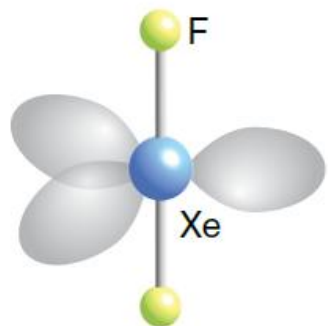


Fluoridy xenónu majú výrazné oxidačné vlastnosti, napr.

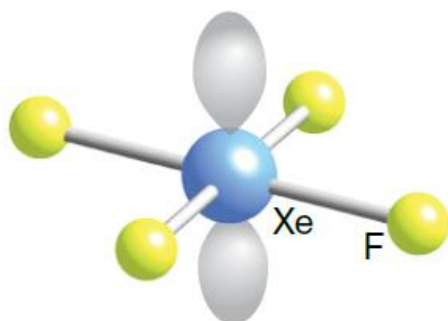


Hydrolyzou *fluoridu xenónového* XeF_6 sa podarilo pripraviť aj kyslíkaté zlúčeniny xenónu

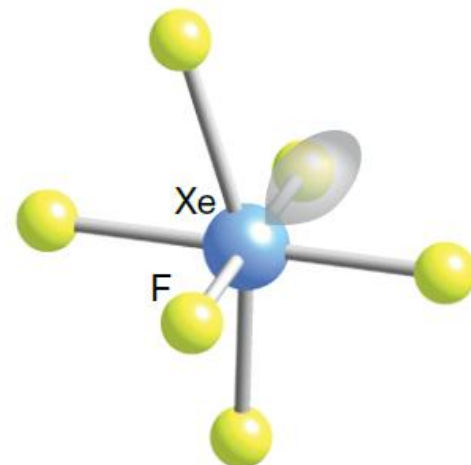




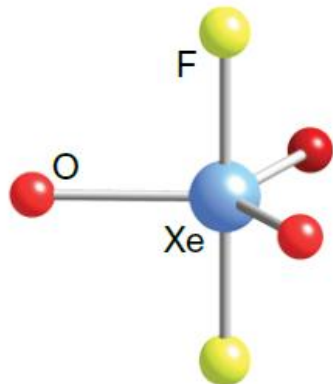
XeF_2



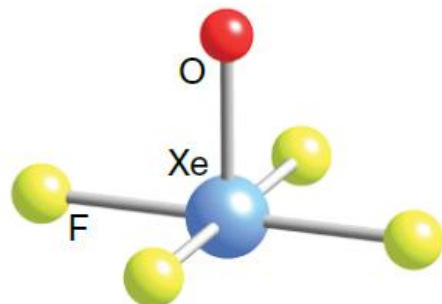
XeF_4



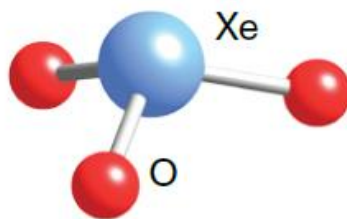
XeF_6



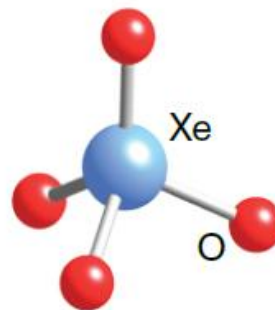
XeO_3F_2



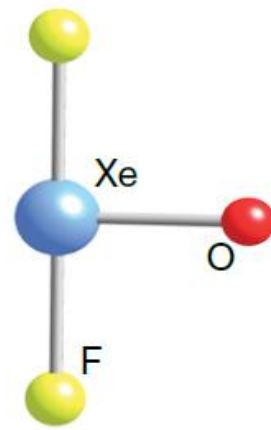
XeOF_4



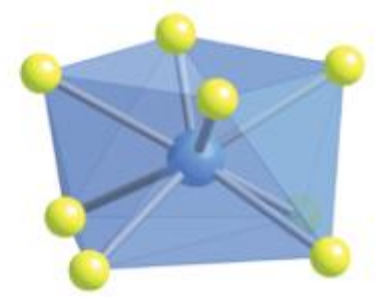
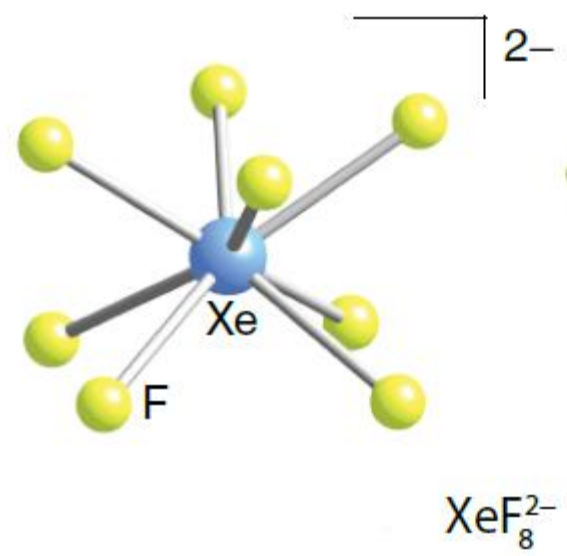
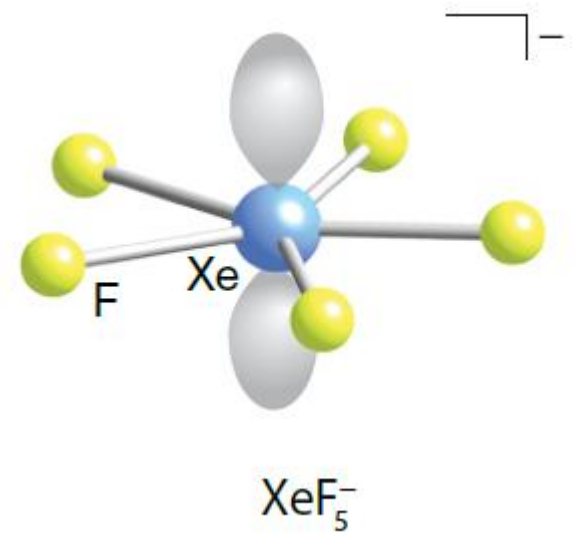
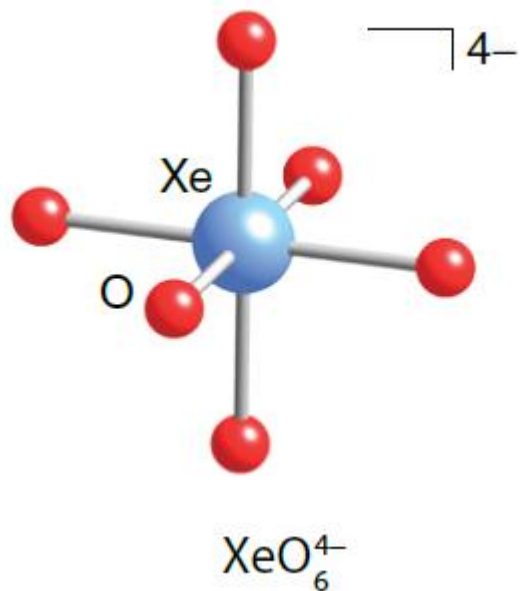
XeO_3

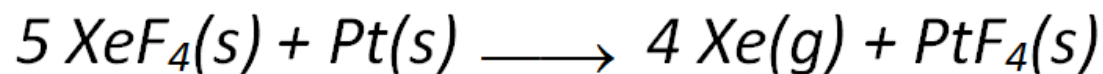
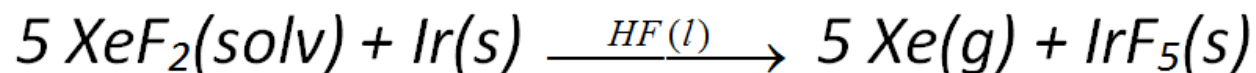
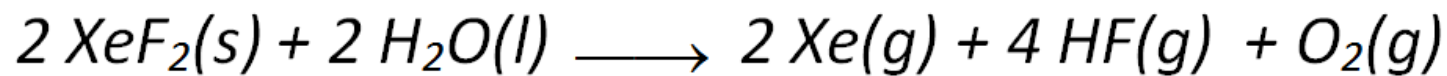


XeO_4



XeOF_2





Výskyt prvkov

Zastúpenie prvkov v celom zemskom telese

prvok	pomerne zastúpenie
<u>Kyslík</u>	46,6 %
<u>Kremík</u>	27,7 %
<u>Hliník</u>	8,1 %
<u>Železo</u>	5,0 %
<u>Vápnik</u>	3,6 %
<u>Sodík</u>	2,8 %
<u>Draslík</u>	2,6 %
<u>Horčík</u>	2,1 %
<u>Titán</u>	0,4 %
<u>Vodík</u>	0,1 %
<u>Fosfor</u>	0,1 %
<u>Mangán</u>	0,1 %
<u>Síra</u>	0,05 %
<u>Uhlík</u>	0,03 %
Ostatné prvky	0,7 %

Desať najrozšírenejších prvkov vo vesmíre	
Prvok	Perc. zastúpenie
<u>Vodík</u>	73,900 %
<u>Hélium</u>	24,000 %
<u>Kyslík</u>	1,070 %
<u>Uhlík</u>	0,460 %
<u>Neón</u>	0,134 %
<u>Železo</u>	0,109 %
<u>Dusík</u>	0,097 %
<u>Kremík</u>	0,065 %
<u>Horčík</u>	0,058 %
<u>Síra</u>	0,044

Pomerne zastúpenie kovov [%]

Li 10^{-3}	Be 10^{-4}													
Na 2,68	Mg 1,95											Al 7,57		
K 2,40	Ca 3,38	Sc 10^{-3}	Ti 0,41	V 0,01	Cr 0,02	Mn 0,08	Fe 4,7	Co 10^{-3}	Ni 0,02	Cu 0,01	Zn 0,01	Ga 10^{-3}	Ge 10^{-4}	As 10^{-4}
Rb 0,03	Sr 0,01	Y 10^{-6}	Zr 0,02	Nb 10^{-3}	Mo 10^{-3}	Tc -	Ru 10^{-6}	Rh 10^{-7}	Pd 10^{-6}	Ag 10^{-5}	Cd 10^{-5}	In 10^{-3}	Sn 10^{-3}	Sb 10^{-4}
Cs 10^{-3}	Ba 0,03	La 10^{-3}	Hf 10^{-4}	Ta 10^{-3}	W 10^{-3}	Re 10^{-7}	Os 10^{-6}	Ir 10^{-7}	Pt 10^{-7}	Au 10^{-7}	Hg 10^{-5}	Tl 10^{-5}	Pb 10^{-3}	Bi 10^{-5}
Fr 10^{-21}	Ra 10^{-10}	Ac -	Th 10^{-3}	Pa 10^{-10}	U 10^{-4}									

Ce 10^{-3}	Pr 10^{-4}	Nd 10^{-3}	Pm -	Sm 10^{-3}	Eu 10^{-4}	Gd 10^{-3}	Tb 10^{-4}	Dy 10^{-4}	Ho 10^{-4}	Er 10^{-4}	Tm 10^{-5}	Yb 10^{-4}	Lu 10^{-5}
-----------------	-----------------	-----------------	---------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

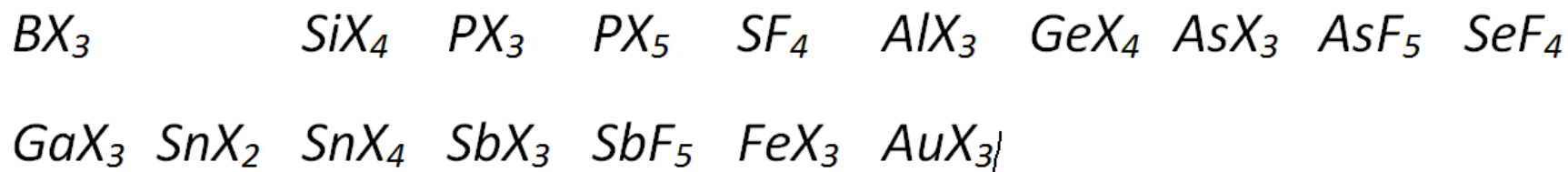
Odhadovaná celoročná spotreba kovov v tonách.

Li 10 ³	Be 10 ³												Al 10 ⁷	
Na 10 ⁵	Mg 10 ⁵													
Tab-02														
K 10 ³	Ca 10 ²	Sc 10	Ti 10 ⁴	V 10 ⁴	Cr 10 ⁶	Mn 10 ⁷	Fe 10 ⁹	Co 10 ⁵	Ni 10 ⁶	Cu 10 ⁷	Zn 10 ⁷	Ga 10	Ge 10 ²	As 10 ⁴
Rb 10	Sr ?	Y ?	Zr 10 ⁴	Nb 10 ³	Mo 10 ⁵	Tc -	Ru ?	Rh ?	Pd ?	Ag 10 ⁴	Cd 10 ⁴	In 10	Sn 10 ⁵	Sb 10 ⁵
Cs 10	Ba 10	Lanthanoidy 10 ²	Hf ?	Ta 10 ³	W 10 ⁵	Re 1	Os ?	Ir ?	Pt 10	Au 10 ³	Hg 10 ⁴	Tl 10	Pb 10 ⁷	Bi 10 ³
Fr ..	Ra 10 ⁻⁴	Ac -	Th 10	Pa -	U 10 ⁵									

Zastúpenie niektorých biokovov v organizme človeka s priemernou hmotnosťou 70 kg

prvok	množstvo	prvok	množstvo
Ca	1700 g	Fe	5 g
K	170 g	Zn	2 g
Na	70 g	Cu	0.1 g
Mg	42 g	ostatných biokovov	menej ako 0.1 g

Molekulové halogenidy – Lewisové kyseliny



Ionové halogenidy a kyseliny halogénovodíkové – Lewisové zásady

