

# 1. Vlastnosti atómov halogénov. Spôsob väzby.

- a. Uved'te vlastnosti, ktoré sú charakteristické pre nekovy.
- b. Vysvetlite skupinové trendy v atómových vlastnostiach halogénov (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita a kovalentný polomer).
- c. Uved'te najväčšie a najmenšie oxidačné čísla ( $N_o$ ) atómov halogénov v zlúčeninách. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.
- d. Uved'te najväčší počet dvojelektrónových  $\sigma$  väzieb atómov halogénov v zlúčeninách (väzbový poriadok). Odôvodnite a ukážte na príkladoch zlúčenín.

## PRVKY 17. SKUPINY (HALOGÉNY)

Elektr. konf. val. vrstvy je  $ns^2np^5$ . Široká škála reaktivity. Najreak. nekovom v celej periodickej tabuľke je **fluór**, pričom s rastúcim atóm. čísl. reaktivita klesá po najmenej reaktívny **jód**, teda **opačne ako reaktivita alkalických kovov**.

### 4.1 Vlastnosti atómov halogénov

**Elektrónová afinita**  $A_1$  má značne záp. hodnoty ( $A_1 \approx -300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a tak tvorba  $X^-$  v roztokoch aj v tuhej fáze je **energ. výhodná**. **Ionizačná energia**  $I_1$  halogénov je veľká a **preto tvorba katiónov (okrem I) je málo pravdepodobná**.

Veľkosť  $X^-$  s rastúcim at. číslom **rastie**. V  $X^-$  sa elektr. konfig. valenčnej vrstvy zhoduje s **oktetom vzácnych plynov a je primerane odolná voči ďalšej redukcii**.

	F	Cl	Br	I
elektrónová afinita, $A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	-328	-349	-325	-295
prvá ionizačná energia, $I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1681	1251	1139	1008
elektronegativita, $\chi^P$	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(X-X) / \text{kJ mol}^{-1}$	159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(X-X) / \text{pm}$	141	199	228	267
kovalentný polomer, $r \text{ pm}$	57	102	120	139



$$r(\text{F}) = 57 \text{ pm}$$
$$r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$$



$$r(\text{Cl}) = 102 \text{ pm}$$
$$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$$

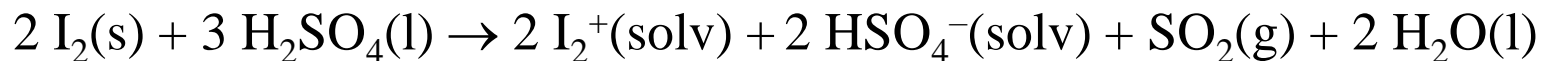


$$r(\text{Br}) = 120 \text{ pm}$$
$$r(\text{Br}^-) = 196 \text{ pm}$$

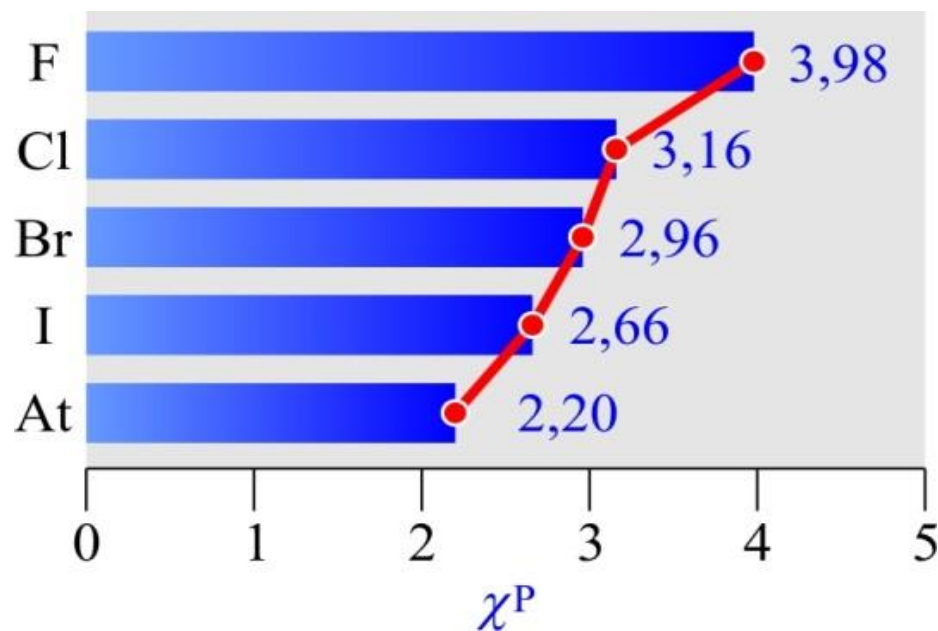


$$r(\text{I}) = 139 \text{ pm}$$
$$r(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$$

**Ionizačná energia  $I_1$**  v skupine smerom od F k I klesá a v prípade Br ( $I_1 = 1139 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a I ( $I_1 = 1008 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sa pozorujú hodnoty zrovnateľné ako hodnoty, ktoré pozorujeme v prípade značne elektropoz. kovov tej istej periódy, ako sú napr. Ca ( $I_2 = 1145 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) alebo Sr ( $I_2 = 1064 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Preto musíme, najmä v prípade jódu, počítať s istými prejavmi kov. vlastností, k akým patrí, okrem iného, aj tvorba katiónov  $I_2^+$  oxidáciou elementárneho  $I_2$  oleom ( $H_2SO_4$ ).



Halogény patria k **najelektro-negatívnejším prvkom** a ich schopnosť pútať elektróny je **mimoriadne vysoká**. **Fluor** má najväčšiu elektronegativitu spomedzi reaktívnych prvkov, z čoho je odvodená aj jeho schopnosť **tvoriť silné vodíkové väzby**.



**F** vystupuje v zlúč. **iba** v oxidačnom čísle **-I**. **Cl, Br a I** nadobúdajú oxid. čísla od **-I do VII**. Chémia **At** je málo preskúmaná v dôsledku toho, že všetky **izotopy At** existujú len veľmi krátko (najstabilnejší izotop má polčas rozpadu **8,3 h**). **Príklad 3.**

**Fluór**, ako prvý prvok skupiny, má vlastnosti, ktorými sa **podstatne odlišuje od ostat. halogénov**. Nápadná je predovš. **jeho vysoká elektronegat. a ion. energia**, s ktorými naopak kontrastujú **nízke hodnoty elektr. afinity a energie väzby  $E(\text{F}-\text{F})$**  – **nízkej hodnote energie väzby zodpovedá paradoxne malá hodnota dĺžky väzby  $l(\text{F}-\text{F})$** .

	F	Cl	Br	I
elektrónová afinita, $A_1$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	-328	-349	-325	-295
prvá ionizačná energia, $I_1$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	1681	1251	1139	1008
elektronegativita, $\chi^{\text{P}}$	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(\text{X}-\text{X})$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(\text{X}-\text{X})$ / pm	141	199	228	267
kovalentný polomer, $r$ pm	57	102	120	139

Ak by sme hodnoty atóm. vlast. halogénov **extrapolovali** z ich trendu v rade Cl–Br–I, prekvapujúco by sme získali iné hodnoty v porovnaní s hodnotami uvedenými pre atóm F. **Neúmerne vysoké hodnoty elektroneg. a ion. energie si vysvetľujeme veľkým ef. nábojom jadra atómu F**. Paradoxne, elektr. afinita atómu F je menej záporná, ako by sme očakávali. To možno vysvetliť **silným medzielektr. odpudz. v malom atóme F**.

	$\frac{E(\text{F}-\text{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{l(\text{F}-\text{F})}{\text{pm}}$	$\chi^{\text{P}}$	$\frac{I_1(\text{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{A_1(\text{F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
extrapolované	289	165	3,41	1373	-376
tabuľkové	159	141	3,98	1681	-328

**Zákl. atóm. vlastnosti sa v rade Cl–Br–I menia plynule a v súlade s očak. trendmi.** Jediná vážn. odchýlka, týkajúca sa atómu I, je spôsobená jeho at. polomerom. **Veľkosť atómu I** mu dovoľuje obklopiť sa **väčším počtom atómov**, než ako je to v prípade menších atómov Cl a Br. Z uvedeného dôvodu sa v chémii halogénov stretávame s **rozdielnym zložením analog. zlúčenín**. Typickým príkladom sú oxokyseliny **HClO<sub>4</sub>, HBrO<sub>4</sub>, HIO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>IO<sub>5</sub> a H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>**. Iná vlastnosť, ktorá je spôsobená veľkosťou atómu jódu, je ľahkosť, s akou HI a I<sup>-</sup> podliehajú oxidácii.

### *Spôsob väzby*

**Iónový** - pre väzb. schop. halogénov je charakter. ľahkosť, s akou dosahujú oktetovú konfiguráciu, predovšetkým **tvorbou aniónov X<sup>-</sup>**, ako vyplýva aj zo značne záporných hodnôt elektrónových afínít. Jej hodnoty klesajú v skupine od Cl k I, **avšak v prípade F je jej hodnota prekvapujúco na úrovni Br**. Aj napriek tomu, **najväčšiu schopnosť tvoriť anión X<sup>-</sup> má atóm fluóru**.

**Kovalentný** - iným spôsobom ako môžu halogény dosiahnuť konfiguráciu vz. plynu, je **tvorba zlúčenín prostr. koval. väzieb**. Halogény využívajú na tvorbu väzieb spravidla val. atómové orbitály *ns* a *np*. Začínajúc chlóróm sú energ. dostupné aj neobsadené orbitály *nd*. Vzhľadom na veľké hodnoty elektronegativít majú väzby halogénov často **značne polárny charakter**, pričom **najväčšiu polaritu majú väzby s F**. **Silné väzby, ktoré tvorí F s menej elektroneg. prvkami**, spôsobujú **inertnosť** jeho zlúčenín. Naopak, **väzby F s výrazne elektroneg. prvkami** (napr. O) sa vyznačujú **menším podielom iónovosti** – sú **relatívne slabé** a teda náchylné na rozpad.

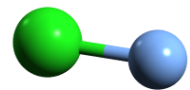
Vytvorením **jednej alebo viacerých jednoduchých väzieb** nie sú väzbové možnosti halogénov vyčerpané. V súlade s účasťou atómových orbitálov *nd* na tvorbe chemických väzieb halogénov vo vyšších oxidačných stavoch treba v prípade **Cl, Br a v menšej miere aj I uvažovať s násobným charakterom väzieb halogén–prvok**. Tieto schopnosti využívajú halogény (s výnimkou F) takmer výlučne **na posilnenie menej polárnych, relatívne slabých, jednod. kovalentných väzieb Cl, resp. Br s O**. Pokiaľ sa väzby X–O vyznačujú priemernou polaritou (iónovosťou) a sú teda dostatočne pevné, nie je potrebné ich posilnenie  $\pi$  interakciou. **Preto aj sklon halogénov tvoriť dvojité väzby nie je rovnaký, ale klesá v rade Cl > Br >> I**.

	Cl–O	Br–O	I–O
Energia väzby $E(X–O) / \text{kJ mol}^{-1}$	203	234	234
Iónovosť väzby / %	3	6	15

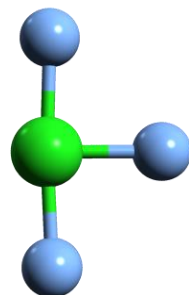
Aj fluór je schopný za určitých okolností vystupovať **ako  $\pi$  donor**. Vznik  $\pi$  väzieb je však, na rozdiel od ťažších atómov halogénov, **vynútený jeho malým polomerom a väzby majú donorovo-akceptorovú povahu**.

F vystupuje v zlúčeninách najčastejšie ako **jednoväzbový** (napr.  $\text{OF}_2$ ), menej často ako **dvojväzbový** ( $\text{H}_2\text{F}^+$  alebo vo funkcii mostíka v  $\mu$ -fluorido komplexoch). Cl a Br sú jedno- až **šestväzbové** (napr.  $\text{XY}$ ,  $\text{XO}^-$ ,  $\text{XO}_2^-$ ,  $\text{XY}_3$ ,  $\text{XO}_3^-$ ,  $\text{XO}_4^-$ ,  $\text{XF}_5$ ,  $\text{ClF}_6^+$  a  $\text{BrF}_6^-$ ). Jód môže byť až **sedemväzbový** ( $\text{IF}_7$ ).

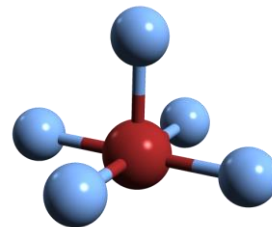
# Tvar molekúl pre najdôležitejšie vzájomné zlúčeniny halogénov $XY_n$ ( $n = 1, 3, 5$ a $7$ ), odvodených na základe teórie VSEPR



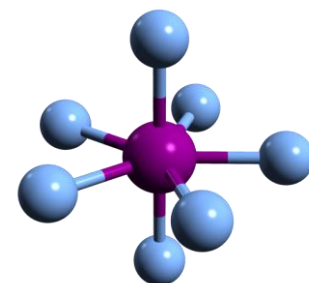
$XY$   
lineárny



$XY_3$   
tvar T

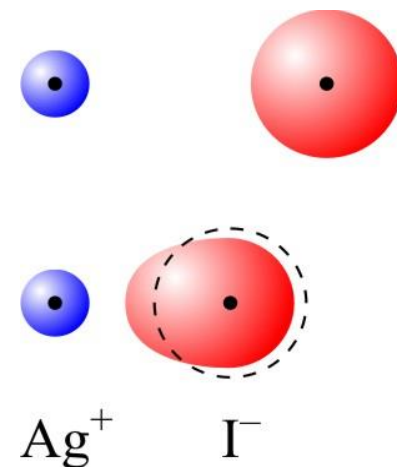


$XY_5$   
štvorcovo  
pyramidálny



$XY_7$   
pentagonálne  
bipyramidálny

Elektr. oblak malého aniónu  $F^-$  je len ťažko polarizovateľný (deformovateľný) účinkom kationu, **zatiaľ čo veľký  $I^-$  sa ľahko polarizuje**. V dôsledku tejto skutočnosti zlúčeniny obsahujúce anióny  **$I^-$  majú viac kovalentný charakter** v porovnaní so zlúčeninami **obsahujúcimi anióny  $F^-$** .



F a I sa vysk. vo forme jedného prírod. izotopu ( $^{19}F$  a  $^{127}I$ ). Cl a Br majú dva prírodné izotopy (76 %  $^{35}Cl$  a 24 %  $^{37}Cl$  resp. 51 %  $^{79}Br$  a 49 %  $^{81}Br$ ). At je rádioak. prvok, ktorý sa vyskytuje v malých množstvách v uránových rudách. Jeho najstabilnejším izotopom je  $^{210}At$  s polčasom rozpadu 8,3 hodiny.

## Príklad 1 Vlastnosti nekovových prvkov

Ktoré vlastnosti nie sú charakteristické pre nekovy?

- a) nekovy majú relatívne malé hodnoty elektronegativity,
- b) nekovy sú slabými vodičmi tepla,
- c) nekovy tvoria oxoanióny,
- d) nekovy sú krehké,
- e) oxidy nekovov sú kyslé.

Nesprávne je a). Naopak, nekovové prvky majú relat. veľké hodnoty elektronegativity.

## Príklad 3 Oxidačné čísla atómov halogénov v zlúčeninách

Uved'te najväčšie a najmenšie oxid. čísla ( $N_o$ ) atómov halogénov v zlúčeninách. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxid. čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

$$N_{o,\max}(X) = \text{VII (okrem F)}$$

$$N_o(X)_{\min} = -\text{I}$$

$$N_o(X) = \text{I (Cl}_2\text{O, Br}_2\text{O, IO}^-)$$

$$N_o(X) = \text{II (ClO – nestály radikál)}$$

$$N_o(X) = \text{III (HClO}_2, \text{BrF}_3, \text{I}_2\text{Cl}_6)$$

$$N_o(X) = \text{IV (ClO}_2)$$

$$N_o(X) = \text{V (ClO}_3^-, \text{BrO}_3^-)$$

$$N_o(X) = \text{VI (Cl}_2\text{O}_6)$$

$$N_o(X) = \text{VII (ClO}_4^-, \text{IF}_7)$$

Bežnejšie sú nepárne oxidačné čísla (I, III, V, VII) v porovnaní s párnymi (II, IV, VI).

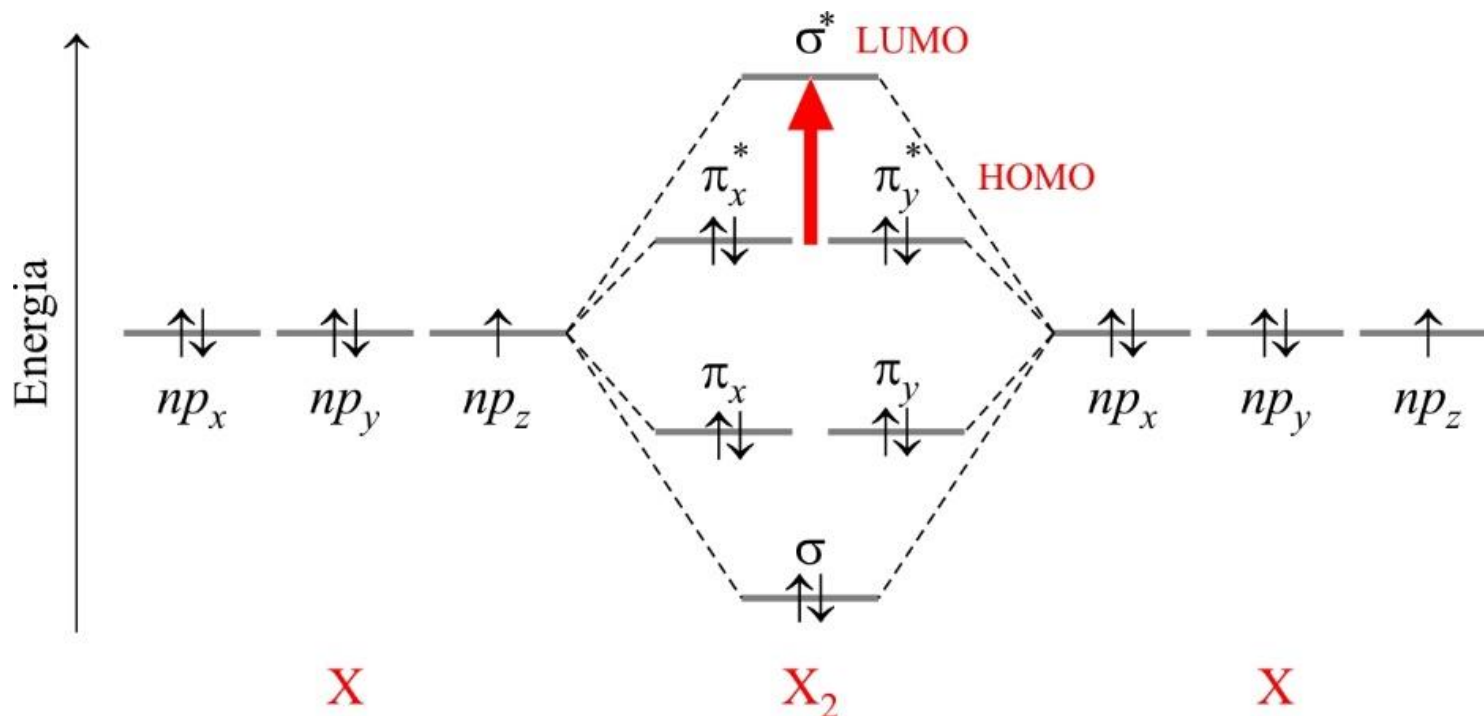


## 2. Vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok, výskyt výroba a použitie halogénov. Výnimočné postavenie fluóru.

- a. Pomocou molekulových orbitálov opíšte väzby v molekulách  $X_2$  ( $X = F, Cl, Br$ )
- b. Opíšte fyzikálne vlastnosti (skupenstvo, farbu, rozpustnosť vo vode) halogénov  $X_2$ . Uveďte poradie vzrastu teploty topenia (varu) ako aj štandardných oxidačno-redukčných potenciálov  $E^\circ(X_2/X^-)$  halogénov. Posúďte oxidačnú schopnosť halogénov  $X_2$  ako aj redukčnú schopnosť aniónov  $X^-$ .
- c. Sumarizujte jedinečné črty chémie fluóru.
- d. Navrhnite vysvetlenie, prečo je difluór tak reaktívny k iným nekovom.

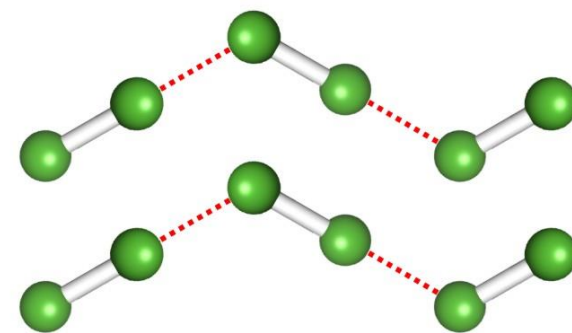
## 4.2 Vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok, ich výskyt, výroba a použitie

Halogény vytvárajú vo všetkých skupenstvách molekuly  $X_2$ . Ich elektr. konfig. je  $(\sigma)^2(\pi)^4(\pi^*)^4(\sigma^*)^0$ . Na stabilizácii molekuly sa podieľa iba väzbový MO  $\sigma$ , obsadený dvoma elektrónmi. Väzbový poriadok  $N(X_2) = (6 - 4) / 2 = 1$ . Pevnosť väzby zodpovedá jednoduchej väzbe.



V rade molekúl  $F_2$ – $Cl_2$ – $Br_2$ – $I_2$  sa znižuje rozdiel energie medzi posledným obsad. MO (HOMO)  $\pi^*$  a prvým neobsad. MO (LUMO)  $\sigma^*$ . Preto molekula  $F_2$  absorbuje iba vysokoenergetické krátkovlnné UV žiarenie a javí sa bezfarebná. Naproti tomu ostatné molekuly absorbujú menej energ. žiarenie vo VIS a preto sú postupne stále tmavšie sfarbené –  $Cl_2$  je žltozelený,  $Br_2$  je červenohnedý a  $I_2$  je fialový (v parách).

**Fyzik. vlastnosti halogénov  $X_2$**  sú uvedené v tabuľke. Väčšina sa mení plynule od fluóru po jód. Za bežných podmienok jestvujú halogény v podobe dvojit. molekúl. **V kvapalnom a tuhom stave sú molekuly viazané disperznými silami.** Pretože molekula  $I_2$  je najväčšia a najľahšie polarizovateľná, medzimolekulové sily pôsobiace medzi molekulami  $I_2$  sú najväčšie. Preto má jód najväčšiu teplotu topenia a varu.



Prvok	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
skupenstvo	plynné	plynné	kvapalné	tuhé
farba	bezfarebný	žltozelený	červenohnedý	sivočierny
teplota topenia $t_t / ^\circ\text{C}$	-220	-102	-7	114*
teplota varu $t_v / ^\circ\text{C}$	-188	-34	59	184
$E^\circ(X_2/X^-) / \text{V}$	2,87	1,36	1,08	0,54
Rozpustnosť g $X_2$ v 100 g H <sub>2</sub> O pri 20 °C	ochotne reaguje	slabo reaguje	3,6	0,018

\* Pri zahr. tuhého  $I_2$  pri nižších tepl. ako je tepl. topenia, dochádza k sublimácii  $I_2$  (vznik fial. pár).

**Halogény sú málo rozpustné vo vode, ale dobre rozpustné v nepol. rozpúšťadlách.**



# Oxidačná schopnosť halogénov $X_2$ a redukčná schopnosť aniónov $X^-$

Vďaka veľkej elektroneg. majú atómy halogénov tendenciu prijať elektróny od iných látok a teda pôsobiť ako **oxid. činidlá**. Oxidačnú schopnosť halogénov vyjadrujú **hodnoty štand. oxid.-reduk. potenciálov  $E^\circ(X_2/X^-)$** , ktoré v skupine **stúpajú zdola nahor**:

$$I_2 < Br_2 < Cl_2 < F_2$$

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

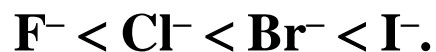
↑  
nárast oxidačných vlastností  $X_2$

↓  
nárast redukčných vlastností  $X^-$

**Halogén  $X_2$  je schopný oxidovať anióny halogénov  $X^-$** , ktoré sa v skupine nachádzajú pod ním (napr.  **$Cl_2$  je schopný oxidovať  $Br^-$  a  $I^-$  ale už nie  $F^-$** ).

Halogény priamo reagujú prakticky so všetkými prvkami a aj navzájom medzi sebou. Ich ochota k zlučovaniu klesá v rade  **$F \gg Cl > Br > I$** , ale súvisí aj s ochotou druhých atómov poskytnúť na vznik väzby svoje elektróny. Z tohto dôvodu halogény (okrem fluóru) **nereagujú priamo s kyslíkom a dusíkom**. Naopak, **najľahšie reagujú s elektropozitívnymi kovmi**, schopnými poskytnúť na väzbu elektróny.

**Redukčná schopnosť aniónov  $X^-$  stúpa zhora nadol:**

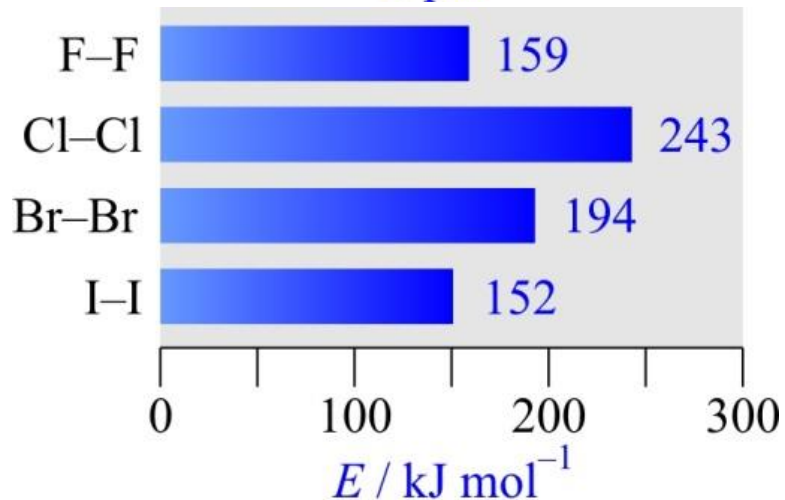
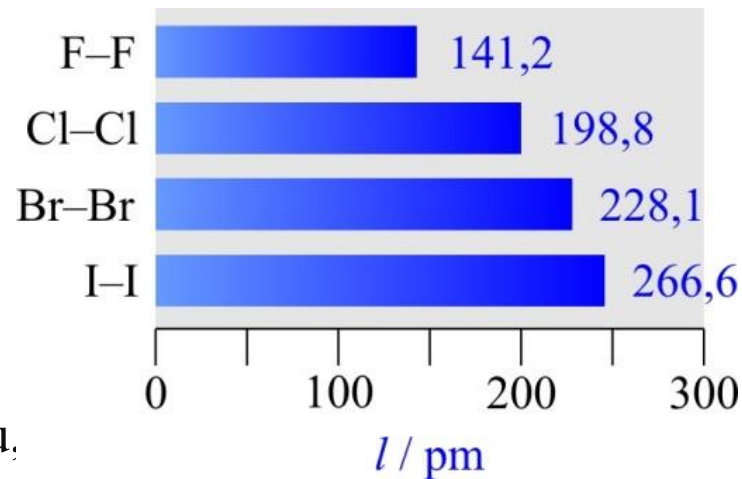


### 4.2.1 Výnimočné postavenie fluóru

Prvý prvok skupiny neprechodných prvkov v periodickej tabuľke (prvok 2. periódy) sa vo vlastnostiach odlišuje od ostatných členov skupiny – v 17. skupine je to fluór.

So zväčšovaním sa atóm. polomeru atómu halogénu, t.j. s rastom jeho atóm. čísla, rastie aj väzbová vzdialenosť  $X-X$  v molekulách halogénov  $X_2$ . V súlade s tým väzbová energia halogénov od chlóru k jódu vykazuje systematický pokles, ale väzbová energia  $F_2$  sa nespráva podľa tohto vzoru. Malá hodnota väzb. energie  $F_2$ ,  $159 \text{ kJ mol}^{-1}$ , čiastočne spôsobuje jeho extrémne veľkú reaktivitu.

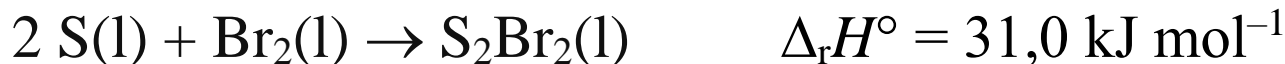
Všetky odchýlky atómu fluóru od ostatných halogénov majú spoločný pôvod v jeho mimoriadne malej veľkosti. Navyše, malý rozmer sa významne prejavuje vo väčšom odpudzovaní medzi priestorovo náročnejšími neväzbovými elektrónovými párami v molekule  $F_2$ , ktorá má najkratšiu dĺžku jednoduchej väzby ( $141,2 \text{ pm}$ ) medzi prvkami 2. periódy.



**Pretože energia väzby F–F je medzi halogénmi najmenšia, schopnosť fluóru priamo sa zlučovat' s takmer všetkými prvkami nemá obdobu.** Výnimočnosť fluóru dokresľujú tiež energeticky silné väzby, ktoré vytvára fluór s inými prvkami.

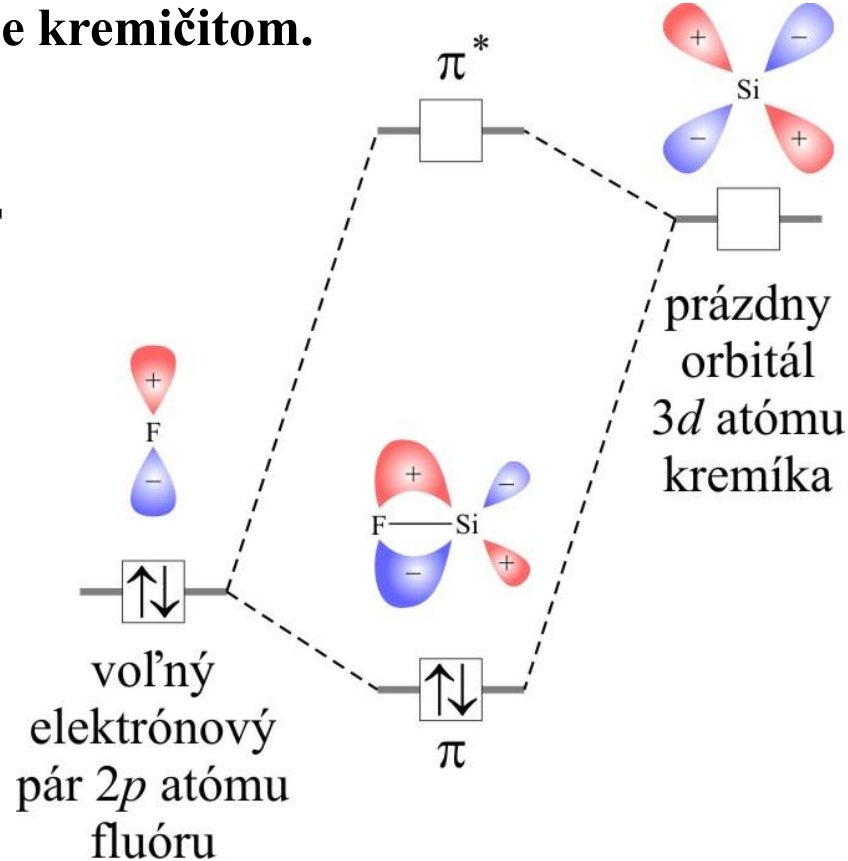
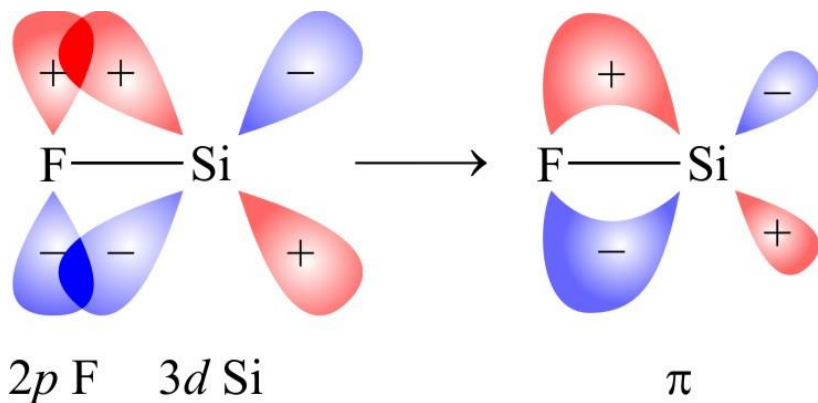
Halogén	BX <sub>3</sub>	AlX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>	NX <sub>3</sub>
F	645	582	439	272
Cl	444	427	347	201
Br	368	360	276	243
I	272	285	238	–

**Preto je zlučovanie fluóru v porovnaní s inými halogénmi sprevádzané uvoľnením veľkého množstva energie, napr.**



## Vznik $\pi$ väzby vo fluoride kremičitom.

Okrem polarity je častou príčinou silných kovalentných väzieb niektorých atómov s F tiež význ. podiel  $\pi$  väzieb. Snaha malého atómu F vyhnúť sa odpudz., ku ktorému dochádza medzi voľnými elektr. pármami, presunutím (delokalizáciou) jednej dvojice neväzb. elektrónov do prázdneho  $\pi$  akceptorového orbitálu druhého atómu.



**Napr.  $\text{SiF}_4$** , v ktorom sa neväzb. elektr. pár na atóme F stabilizuje **obsadením vhodného d orbitálu** s nižšou energiou na atóme Si a tým zvyšuje väzbový poriadok väzby Si–F.

	Si–F	Si–Cl	Si–Br	Si–I
pozorované $l(\text{Si–X})$ / pm	156	204	216	240
vypočítané $l(\text{Si–X})^*$ / pm	168	213	231	250
skrátene väzby / %	8	4	7	4

## **Príklad 10 Jedinečné črty chémie fluóru**

Sumarizujte jedinečné črty chémie fluóru.

Fluór má veľmi slabú väzbu F–F. Jeho zlúčeniny s kovmi sú často iónové, zatiaľ čo porovnateľné chloridy sú kovalentné. Fluór tvorí najsilnejšiu známu vodíkovú väzbu, má tendenciu stabilizovať vysoké oxidačné stavy, rozpustnosť fluoridov kovov je často úplne iná, ako je to v prípade ostatných halogenidov.

## **Príklad 11 Veľká reaktivita fluóru voči nekovom**

Navrhňte vysvetlenie, prečo je difluór tak reaktívny k iným nekovom.

Dôvodom je pomerne malá hodnota väzbovej energie  $F_2$  ako aj tvorba energeticky silných väzieb fluóru s inými prvkami. Reakcie difluóru s nekovmi sú entalpicky riadené deje.

## **Príklad 3.7 Typy väzieb v $BF_3$ a $[BF_4]^-$**

Objasnite výrazne kratšiu väzbovú vzdialenosť väzby bór–fluór vo fluoride boritom (131,3 pm) v porovnaní s tetrafluoridoboritanovým aniónom (145 pm).

Príčinou skrátenia väzieb bór–fluór v molekule  $BF_3$  (v porovnaní s aniónom  $[BF_4]^-$ ) je vznik  $\pi(p_{\pi}-p_{\pi})$  donorovo-akceptorovej delokalizovanej väzby, na ktorej vzniku sa podieľa prázdny  $2p$  orbitál atómu bóru a neväzbové elektrónové páry na atómoch fluóru. V tetrafluoridoboritanovom anióne  $[BF_4]^-$  sú len jednoduché väzby B–F.



### 3. Výskyt, príprava a použitie halogénov. Reakcie halogénov.

- a. Uved'te zdroje halogénov v Zemskej kôre. Na základe štandardných oxidačno-redukčných potenciálov  $E^\circ(X_2/X^-)$  posúďte možnosti prípravy halogénov  $X_2$ .
- b. Uved'te, v akom prostredí možno fluór pripraviť, z akého materiálu je zložená katóda a anóda a napíšte príslušné elektródové reakcie.
- c. Uved'te priemyselné a laboratórne postupy prípravy chlóru.
- d. Uved'te priemyselné a laboratórne postupy prípravy brómu a jódu.
- e. Uved'te príklady reakcie halogénov s kovmi.
- f. Uved'te príklady reakcie halogénov s nekovmi.

## 4.2.2 Výskyt, príprava a použitie halogénov

Halogény sú tak reaktívne, že sa v **nezlúčenej forme  $X_2$  v prírode ani nenachádzajú**. F a Cl sú najrozšírenejšie halogény v Zemskej kôre. F sa nachádza v mnohých mineráloch, ako napr. v **kazivci ( $CaF_2$ )**, **kryolite ( $Na_3AlF_6$ )** a **vo fluoroapatite ( $Ca_5F(PO_4)_3$ )**. Najrozšírenejším zdrojom Cl, Br a I sú **solí halogenidov rozp. v morskej vode**.

Halogény sa získavajú oxidáciou  $X^-$ :  $2 X^- \rightarrow X_2 + 2 e^-$

### Fluór

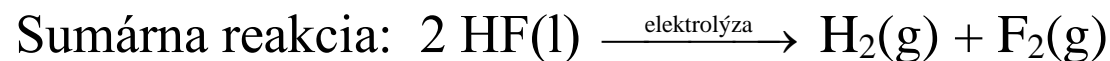
Ako vyplýva zo štandardných oxidačno-redukčných potenciálov halogénov, **najobťažnejšie sa oxidujú  $F^-$  a najľahšie  $I^-$** . Preto sa  $F_2$  pripravuje **radšej elektrolýzou ako chemickou oxidáciou  $F^-$** . Elektrolýzu nemôžeme uskutočniť vo vod. roztoku fluoridov, pretože fluór s vodou reaguje.

$F_2$  sa získava **elektrolýzou KF v kvap. HF** (mól. pomer KF:HF = 1:2) pri 90 °C. V strede elektrolýzéra je uhlíková anóda, **na ktorej sa  $F^-$  oxidujú na  $F_2$** . Katódou sú oceľové steny nádoby, **na ktorých vzniká  $H_2$** . **Diafragma je membrána prepúšťajúca ióny, avšak oddelujúca vznikajúce  $H_2$  a  $F_2$** .

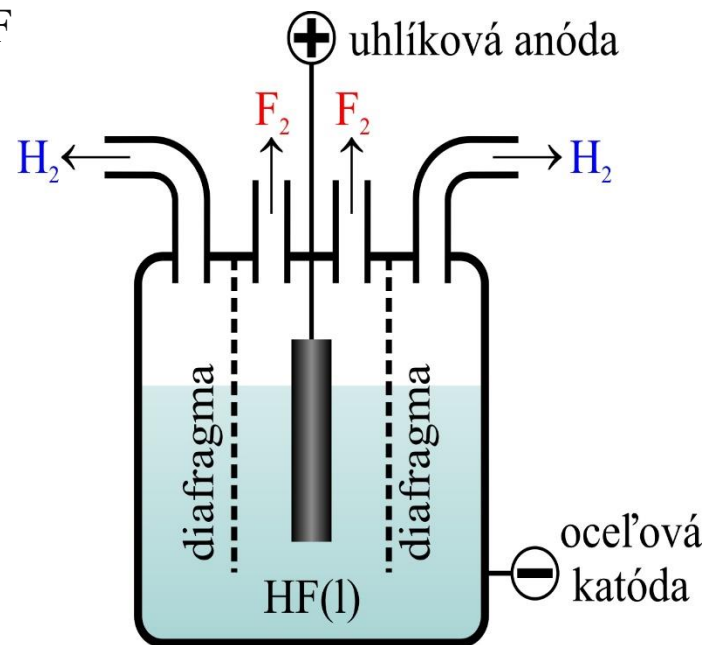
**Anóda** – grafitová tyč (oxidácia):



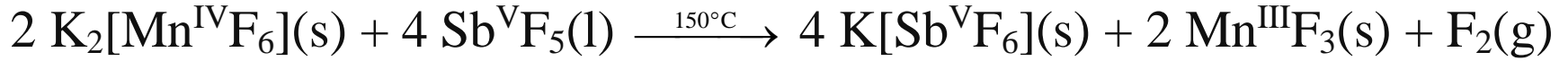
**Katóda** – oceľová nádoba (redukcia):



Kvapalný fluorovodík musí byť **kontinuálne privádzaný do nádoby** ako náhrada už spotrebovaného v procese elektrolýzy

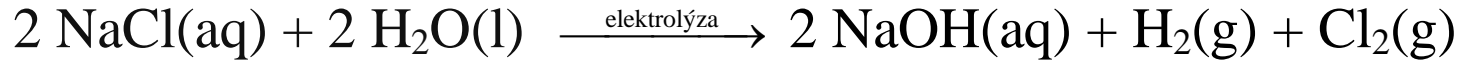


V roku 1986 sa zistilo, že **silná Lew. kyselina  $\text{SbF}_5$**  je schopná prijať  $\text{F}^-$  od slabšej Lew. kys.  $[\text{MnF}_6]^{2-}$ . Prech. vznikajúci  $\text{MnF}_4$  je **termodynamicky nestabilný** a rozkladá sa na  $\text{MnF}_3$  a  $\text{F}_2$ .

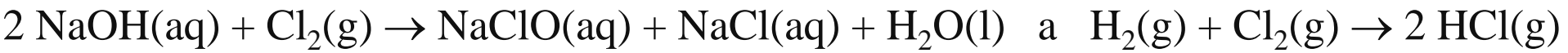


## Chlór

$\text{Cl}_2$  sa vyrába buď **elektrolýzou taveniny  $\text{NaCl}$**  (aj príprava  $\text{Na}$ ) alebo **elektrolýzou konc. vod. rozt.  $\text{NaCl}$**  (sol'anka). Dva typy elektrolyzérovo – s **diafragmou** alebo s **Hg katódou**.



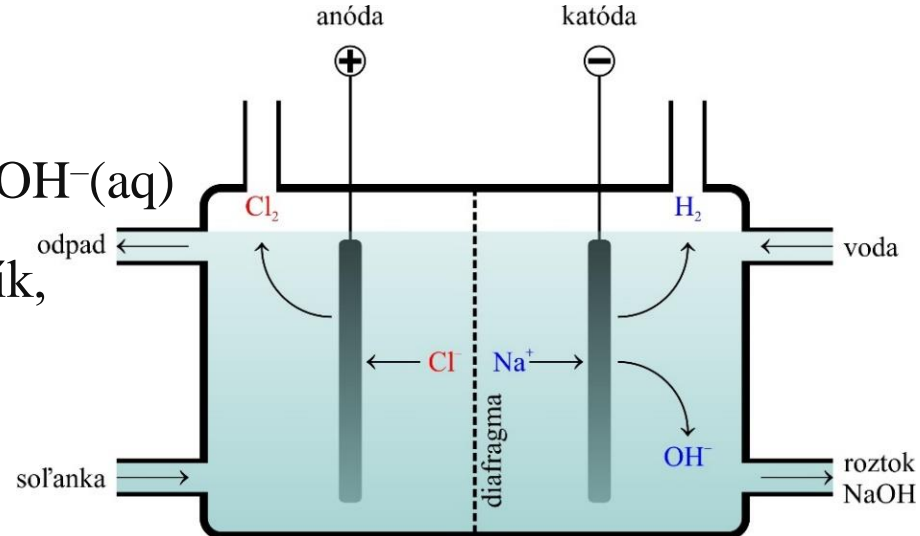
Diafragmový elektrolyzer má **anód. a kat. priestor oddelený azb. diafragmou**, ktorá je priepustná pre **katióny aj anióny**, avšak **zabr. zmiešaniu  $\text{Cl}_2$  s roztokom  $\text{NaOH}$  a  $\text{H}_2$** :



**Anóda (grafit):**  $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

**Katóda (Fe):**  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

Na katóde sa redukujú molekuly vody na vodík, čím sa v katódovom priestore **zväčšuje konc.  $\text{OH}^-$** . Na anóde sa **oxidujú  $\text{Cl}^-$  na  $\text{Cl}_2$** .



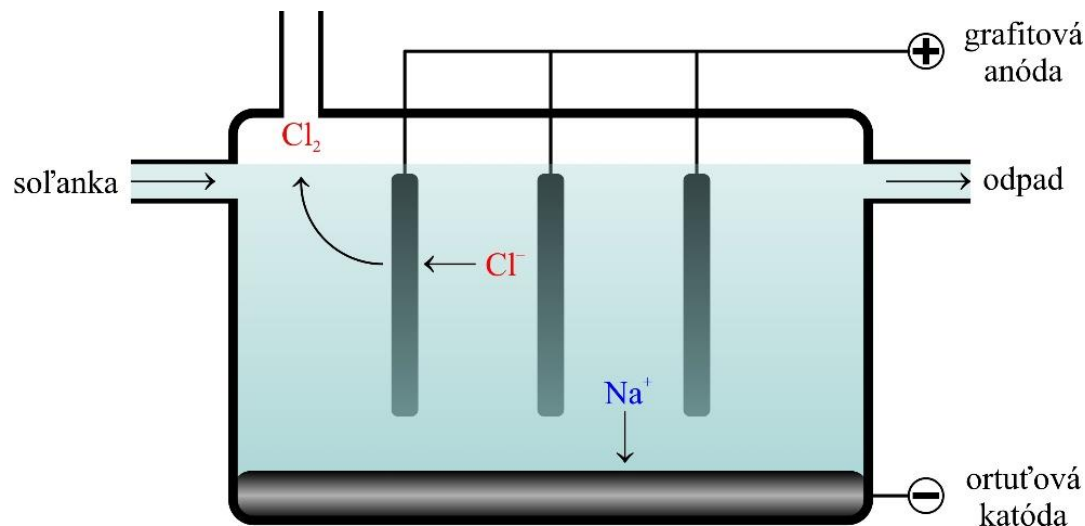
Počas elektrolýzy sa na anódový priestor pôsobí zvýšeným tlakom, aby sa zabránilo migrácii  $\text{OH}^-$  z kat. priestoru. Nevýhodou je **získ. roztoku  $\text{NaOH}$  zneč. nezreag.  $\text{NaCl}$** .

V elektrolyzéri s Hg katódou je **Hg(l)** umiestnená v bazéne na dne elektrolyzéra.

Na elektródach prebiehajú nasledujúce reakcie: **Anóda:**  $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$

**Katóda:**  $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Na}/\text{Hg}(\text{l})$  (sodný amalgám)

**Celková reakcia:**  $2 \text{NaCl}(\text{aq}) + 2 \text{Hg}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Na}/\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$



Vznikajúci sodný amalgám reaguje mimo elektrolyzéra s vodou za vzniku plynného vodíka a veľmi čistého vodného roztoku NaOH:



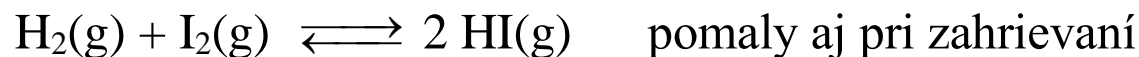
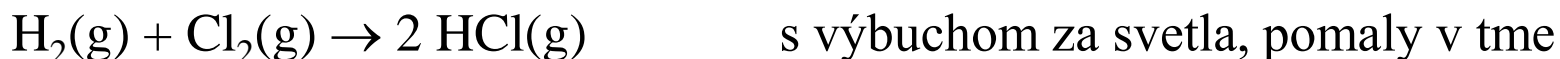
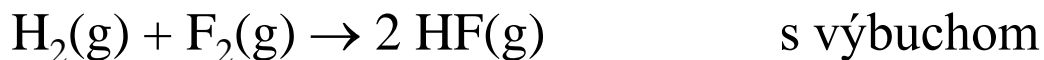
Hlavnou nevýhodou uvedeného spôsobu je **znečistenie odpadových vôd a teda aj životného prostredia ortuťou** (aj napriek tomu, že ortuť sa recykluje).

## 4.3 Reakcie halogénov

### Reakcie halogénov s nekovmi

$F_2$  oxiduje väčšinu nekovov, okrem He, Ne a Ar.  $Cl_2$  reag. priamo s fosforom a sírou. C,  $N_2$  a  $O_2$  nereagujú priamo s  $Cl_2$ ,  $Br_2$  alebo  $I_2$ . **Pokles reaktivity** – reakcie s  $H_2$ :

Všeobecná reakcia	Poznámka
$X_2 + H_2 \rightarrow 2 HX$	X = F, Cl, Br a I
$3 X_2 + 2 P \rightarrow 2 PX_3$	X = F, Cl, Br a I; rovnako aj s As, Sb a Bi
$5 X_2 + 2 P \rightarrow 2 PX_5$	X = F, Cl a Br ; s Sb (X = F a Cl), s As (X = F) a s Bi (X = F)
$X_2 + H_2S \rightarrow S + 2 HX$	X = F, Cl, Br a I
$X_2 + 2 Y^- \rightarrow 2 X^- + Y_2$	ak $X_2 = F_2$ tak Y = Cl, Br a I; ak $X_2 = Cl_2$ tak Y = Br a I; Ak $X_2 = Br_2$ tak Y = I
$X_2 + n Y_2 \rightarrow 2 XY_n$	Vznik vzájomných zlúčenín halogénov ( $n = 1, 3, 5, 7$ ), atóm X je väčší ako atóm Y



**Rôznu chem. reaktivitu halogénov ( $Cl_2 > Br_2 > I_2$ ) môžeme využiť pri výrobe  $Br_2$  a**



Následné reakcie – vznik vzájomných zlúčenín halogénov.

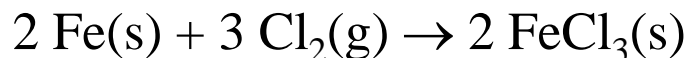
## Reakcie halogénov s kovmi

Halogény ochotne **reagujú s kovmi**:  $n X_2 + 2 M \rightarrow 2 MX_n$

Najreaktívnejší je  $F_2$ , ktorý obyčajne oxiduje iné atómy do **ich maximálnych oxidačných stavov (z kovov sú najreaktívnejšie alkalické kovy)**. Jód je len slabé oxidačné činidlo a zvyčajne **jód neoxiduje iné atómy do vysokých oxidačných stavov**.

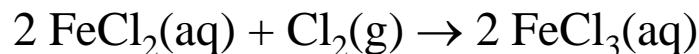
**$F_2$  ľahko oxiduje všetky kovy**, vrátane ušľachtilých, napr. Au a Ag.

$Cl_2$  oxiduje neušľachtilé kovy, ako sú napr. Ca alebo Fe:



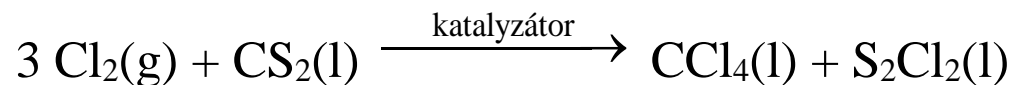
So železom	S meďou
$2 Fe(s) + 3 F_2(g) \rightarrow 2 FeF_3(s)$	
$2 Fe(s) + 3 Cl_2(g) \rightarrow 2 FeCl_3(s)$	$Cu(s) + X_2(g, l) \rightarrow 2 CuX_2 (X = F, Cl, Br)$
$Fe(s) + I_2(g) \rightarrow FeI_2(s)$	$2 Cu(s) + I_2(solv) \rightarrow 2 CuI(solv)$
$2 Fe^{3+}(aq) + 2 I^{-}(aq) \rightarrow 2 Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$	$2 Cu^{2+}(aq) + 4 I^{-}(aq) \rightarrow 2 CuI(s) + I_2(s)$

**$Cl_2$  sa môže použiť na oxid. zeleného vod. roztoku  $FeCl_2$  na žltohnedý roztok  $FeCl_3$ :**



### Príklad 14 Oxidačné vlastnosti chlóru

Chlorid uhličitý sa pripravuje zavádzaním plynného chlóru do kvapalného sulfidu uhličitého v prítomnosti katalyzátora. Reakciou vzniká aj  $S_2Cl_2$ . Napíšte chemickú rovnicu tejto reakcie a uveďte oxidovadlo a redukovadlo.

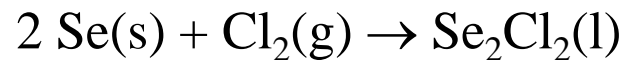


Oxidovadlo:  $Cl_2$ , redukovadlo:  $CS_2$

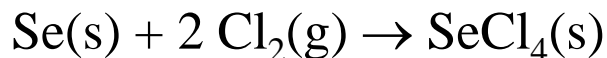
### Príklad 15 Oxidačné vlastnosti chlóru

Navrhňte spôsob prípravy: a)  $Se_2Cl_2$  zo selénu, b)  $SeCl_4$  zo selénu

a) Na prípravu halogenidu selénu v nižšom oxidačnom stave je potrebné použiť stechiometrické množstvo dichlóru:



b) Na prípravu halogenidu selénu vo vyššom oxidačnom stave je potrebné použiť prebytok dichlóru:



#### 4. Halogenidy. Klasifikácia halogenidov.

- a. Podľa štruktúrnych a väzbových aspektov klasifikujte halogenidy.
- b. Porovnajte vlastností molekulových fluoridov a chloridov síry, dusíka a bóru.
- c. Uveďte príklady hydrolyzy molekulových halogenidov bóru, kremíka a fosforu.
- d. Opíšte vlastnosti iónových halogenidov. Ako sa mení kovalentný charakter iónovej väzby so zmenou halogenidu (napr. v NaX), ako aj so zväčšujúcim sa nábojovým číslom katiónu (napr. v KCl, CaCl<sub>2</sub> a ScCl<sub>3</sub>).
- e. Ako sa mení mriežková energia a rozpustnosť so zmenou halogenidu (napr. v NaX). Porovnajte rozpustnosť CaF<sub>2</sub> a CaCl<sub>2</sub>.
- f. Opíšte typ štruktúr polymérnych halogenidov. Uveďte príklady.



### 4.4.1 Klasifikácia halogenidov

Podľa štruktúrnych a väzbových aspektov **rozdeľujeme halogenidy na:**

- a) molekulové halogenidy                      b) iónové (soľotvorné) halogenidy  
c) halogenidy s periodickou atómovou štruktúrou, ktorá je buď trojrozmerná (skeletová), dvojrozmerná (vrstevnatá) alebo jednorozmerná (reťazcová).

#### *Molekulové (kovalentné) halogenidy*

Tvoria individuálne molekuly konečnej veľkosti. **Sú to halogenidy nekovov, polokovov alebo kovov vo vysokom oxidačnom stave**, napr.  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  (vo vode hydrolyzujú),  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CCl}_4$  (odolné voči hydrolýze). Spravidla sú to plynné alebo ľahko prchavé halogenidy, prípadne tuhé látky.

#### *Porovnanie vlastností molekulových fluoridov a chloridov*

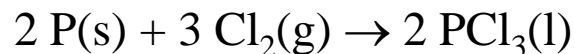
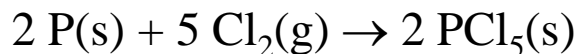
Fluoridy nekovov sú známe vo vyššom oxid. stave v porovnaní s ostatnými halogenidmi. Napr.  $\text{SF}_6$  a  $\text{SCl}_2$ . **Fluoridy majú tendenciu byť termodyn. viac stabilné a chem. nereaktívne v porovnaní so zodp. chloridmi.** Fluoridy majú nižšie teplotu topenia a varu v porovnaní so zodp. chloridmi. **Napr.  $\text{NF}_3$  je nereaktívny plyn, zatiaľ čo  $\text{NCl}_3$  je hustá, prchavá a vysoko explozívna kvapalina.**

Väzba fluóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$	Väzba chlóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
F–F	159	Cl–Cl	243
C–F	453	C–Cl	339
H–F	565	H–Cl	427

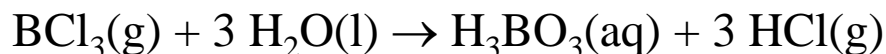
V dôsledku slabých medzimolekulových interakcií, **väčšina mol. halogenidov sú plyny alebo kvapaliny s nízkymi tepl. varu.** Ak sú tieto halogenidy **nepolárne, ich tepl. varu sú priamo závislé od veľkosti disperzných síl medzi molekulami.** Veľkosť týchto intermol. síl závisí od počtu elektrónov. Typická séria takýchto zlúčenín sú halogenidy borité, ktoré **ilustrujú vzťah medzi tepl. varu a celk. počtom elektrónov v molekule.**

Zlúčenina	Teplota varu $t_v / ^\circ\text{C}$	Počet elektrónov
$\text{BF}_3$	-100	32
$\text{BCl}_3$	+13	56
$\text{BBr}_3$	+91	110
$\text{BI}_3$	+210	164

Molekulové halogenidy **môžeme pripraviť reakciou prvku so zodpovedajúcim halogénom.** Keď môže vzniknúť viac ako jeden produkt, zmena mól. pomeru môže uprednostniť tvorbu jedného produktu pred druhým. Napr. pri reakcii P s  $\text{Cl}_2$  v prítomnosti **väčšieho prebytku  $\text{Cl}_2$  sa tvorí  $\text{PCl}_5$ , zatiaľ čo v prítomnosti menšieho prebytku sa tvorí  $\text{PCl}_3$ :**

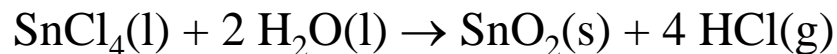


Väčšina mol. halogenidov v dôsledku **donorovo-akceptorových interakcií intenzívne reaguje s vodou, napr.**



Niektoré molekulové halogenidy sú kineticky inertné, ako napr. fluoridy  $\text{CF}_4$  a  $\text{SF}_6$ .

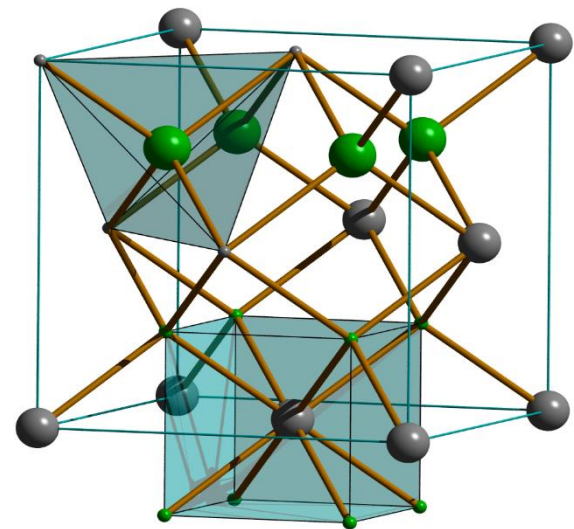
Je dôležité si uvedomiť, že aj **kovové halogenidy môžu mať koval. väzby, ak je kov vo vysokom oxid. stave**. Napr. **SnCl<sub>4</sub>** sa správa ako **typický molekulový halogenid**:



Ak nekovový prvok jestvuje vo viacerých oxid. stavoch, potom **najvyšší oxidačný stav je obyčajne stabilizovaný fluórom a najnižší jódrom**. Tento trend odráža klesajúcu oxid. schopnosť prvkov 17. skupiny s ich rastúcim prot. číslom. Avšak musíme byť opatrní pri aplikácii takýchto zjednodušených predstáv. Napr. **neexistencia PI<sub>5</sub>** je pravdepodobnejšie spôsobená skutočnosťou, že **veľkosť jodidových aniónov obmedzuje počet atómov jódu okolo atómu P**, než samovoľnou redukciou atómu fosforu z V na III.

### *Iónové (sol'otvorné) halogenidy*

Sú to najmä halogenidy alk. kovov, kovov alk. zemín, kovov 3. skupiny a lantanoidov. Ako **príklad ión. halogenidu môžeme uviesť CaF<sub>2</sub>**. Táto zlúčenina má plošne centrovanú kubickú mriežku, kde je kation Ca<sup>2+</sup> obklopený 8 aniónmi F<sup>-</sup> a anión F<sup>-</sup> je obklopený 4 kationmi Ca<sup>2+</sup>. **Iónové halogenidy majú vysoké teplotu topenia a varu a v roztavenom stave vedú elektrický prúd.**



**Kovalentný charakter ión. väzby rastie s rastom deform. X<sup>-</sup>: NaF < NaCl < NaBr < NaI.** Podobne, koval. charakter väzby v rastie so zväčš. sa náb. číslom kationu a teda poklesom jeho ión. polomeru: KCl < CaCl<sub>2</sub> < ScCl<sub>3</sub>. Typickou vlastnosťou ión. halogenidov je ich **disociácia na ióny v polárnych rozpúšťadle: K<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>(s) → K<sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq)**

**Vznik ión. fluoridov** ovplyvňujú dva kľúčové faktory. Prvým je malá **disoc. energia väzby F–F** v porovnaní s ostatnými halogénmi. Druhým je skutočnosť, že **fluoridy** majú **väčšiu mriež. energiu** v porovnaní s ostatnými halogenidmi, čo je spôsobené malým aniónom  $F^-$  s veľkou náb. hustotou. Vplyv veľkosti aniónu  $X^-$  na mriež. energiu je evidentný z hodnôt mriež. energií pre  $NaX$  (všetky majú štruktúru typu  $NaCl$ ).

Halogenid	Mriežková energia $U_m / \text{kJ mol}^{-1}$	Rozpustnosť g $NaX / 100 \text{ g H}_2\text{O}$
NaF	910	4
NaCl	769	36
NaBr	732	95
NaI	682	184

**Väčšina ión. chloridov, bromidov a jodidov je rozp. vo vode** a často kryštalizuje ako hydráty. Naopak, mnohé **fluoridy kovov sú málo rozpustné**. Pretože anión  $F^-$  je oveľa menší ako anióny ostatných halogenidov, rozpustnosť fluoridov sa líši od rozpustnosti zodp. halogenidov. Napr.  **$CaF_2$  je málo rozpustný** a  **$CaCl_2$  je dobre rozpustný**. Mriežková energia  $CaF_2$  ( $2640 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) je väčšia v porovnaní s  $CaCl_2$  ( $2268 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

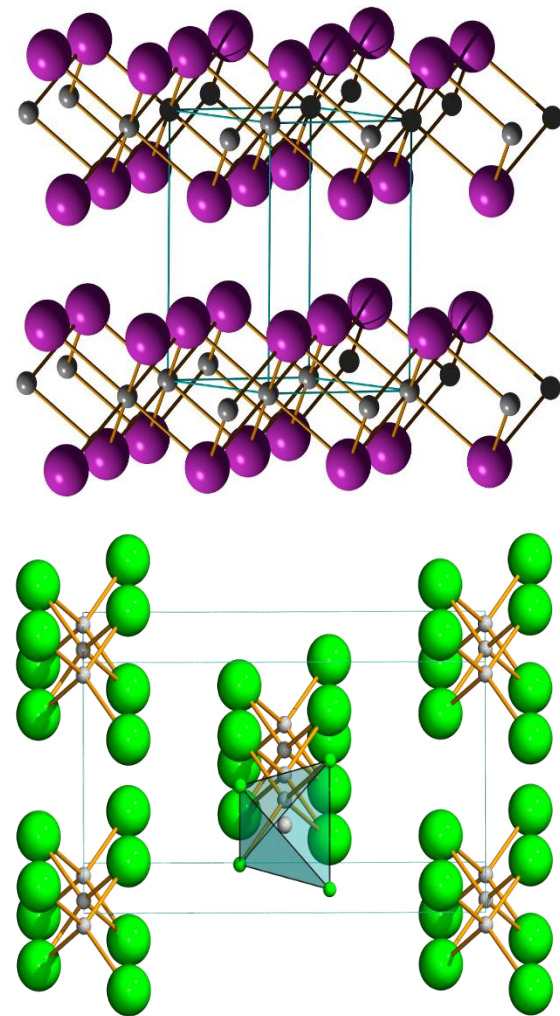
Uvedené tvrdenie o malej rozpustnosti fluoridov však **neplatí všeobecne**, napr.  $AgF$  ( $953 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) **je rozpustný**, zatiaľ čo  $AgCl$  ( $910 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) je **málo rozpustný**. Málo rozpustné halogenidy sú napr.  $CuX$ ,  $AgX$ ,  $TlX$ ,  $Hg_2X_2$  a  $PbX_2$ .

## *Polymérne kovalentné halogenidy*

Sú viazané prevažne **kovalentnými väzbami do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových útvarov**. Sú to halogenidy  $\text{BeX}_2$ , halogenidy prechodných kovov v nízkych oxid. číslach (II a III) ako aj halogenidy kovových  $p$  prvkov.

**Vrstevnaté halogenidy** vytvárajú dvojrozmerné siete, medzi ktorými sa uplatňujú **slabé medzimol. interakcie**. Napr. v kryšt. štruktúre  $\text{CdI}_2$  (Niggliho vzorec  $\{\text{CdI}_{6/3}\}$ ) je **každý kation  $\text{Cd}^{2+}$  oktaédricky obklopený 6 aniónmi  $\text{I}^-$** , zatiaľ čo **každý anión  $\text{I}^-$  je obklopený 3 kationmi  $\text{Cd}^{2+}$** . V porovnaní s ión. halogenidmi majú vrstevnaté halogenidy menšiu tvrdosť v dôsledku vzájomného odpudz. rovnako nabitých rovín susediacich vrstiev. **Vrstevnaté halogenidy** majú v porovnaní s ión. **nižšie teploty topenia a varu**. V roztavenom stave len slabo vedú elektrický prúd.

**Reťazcové halogenidy** sa vlastnosťami podobajú na vrst. halogenidy. Ako príklad reťazcového halogenidu môžeme uviesť **tuhý chlorid berylnatý**, ktorý má polymérnu štruktúru  $(\text{BeCl}_2)_n$  s koordináciou atómu  $\text{Be}^{\text{II}}$  v tvare deform. tetraédra.



V plyn. stave majú niektoré polym. halogenidy (napr.  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) mol. štruktúru

## 5. Príprava halogenidov. Kvalitatívne určenie halogenidových aniónov. Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión.

- a. Uved'te príklady syntézy kovových halogenidov z prvkov ako aj reakciou kovu s halogenvodíkom (napr. reakcie Fe).
- b. Uved'te príklady prípravy tuhých hydrátov  $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ :
  - rozpúšťaním neúšľachtilých kovov v roztokoch HX,
  - reakciou oxidov, hydroxidov, resp. solí slabých kyselín s roztokom HX.
- c. Uved'te príklady prípravy tuhých bezvodých halogenidov  $\text{MX}_n(\text{s})$ .
- d. Opíšte bežný test na rozlíšenie chloridu, bromidu a jodidu pomocou  $\text{AgNO}_3$ .
- e. Uved'te aspoň tri príklady ako sa kyanidový anión podobá na halogenidové anióny.

### 4.4.3 Príprava halogenidov

Syntéza z prvkov:  $2 \text{Ga(s)} + 3 \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{GaBr}_3(\text{s})$

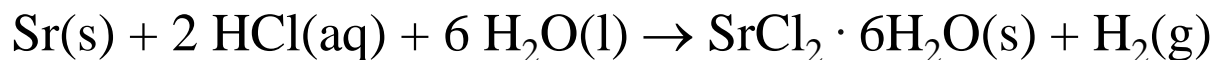


#### Reakcia kovu s halogenovodíkom

Syntézou z prvkov obyčajne vzniká halogenid obsahujúci atóm kovu vo vyššom oxid. stave, ale pri reakcii kovu s **HX** vzniká halogenid obsahujúci atóm kovu v nižšom oxid. stave, napr.:



Tuhé hydráty  $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$  sa dajú **prípraviť rozp. neušľachtilých kovov v roztoku HX** a následnou kryštalizáciou, napr.

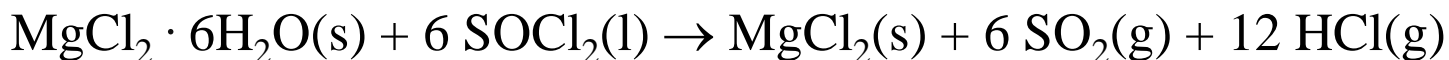


Podobne sa dajú pripraviť hydráty  $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$  **reakciou oxidov, hydroxidov, resp. solí slabých kyselín s roztokom HX**. Napr.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}$  môžeme pripraviť reakciou:  $\text{MgO(s)} + 2 \text{HCl(aq)} + 5 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}$

**Bezvodá soľ** sa nemôže pripraviť **zahrievaním hydrátu**, pretože dochádza k hydrolyt. rozkladu halogenidu. Napr. zahrievanie  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O(s)}$  vedie k tvorbe  $\text{MgCl(OH)}$ :



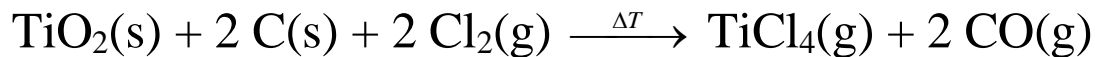
Na získanie **bezvodého  $\text{MgCl}_2$  z hydrátu** musíme vodu odstrániť **chemickým spôsobom**. To môžeme uskutočniť (v digestórii) za použitia  $\text{SOCl}_2$ :



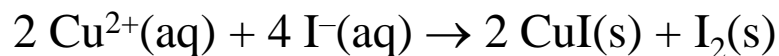
Všeobecný spôsob dehydratácie hydrátov chloridov kovov.



V prípade keď hrozí nebezpečenstvo, že **vznikajúci halogenid by sa mohol hydrolyticky rozkladať**, alebo chceme pripraviť bezvodý halogenid, použijeme **iné postupy**, napr.



Nie všetky jodidy kovov, v ktorých má kovový ión vyšší oxidačný stav, môžeme pripraviť, pretože **samotný jodidový anión má redukčné vlastnosti**, napr.:



Bežný test na rozlíšenie chloridu, bromidu a jodidu je pridanie  $\text{AgNO}_3$  k roztoku neznámeho halogenidu  $\text{X}^{-}$  za vzniku málo rozpustnej zrazeniny  $\text{AgX}$ :



$\text{AgCl}$  je biela zrazenina,  $\text{AgBr}$  je smotanovo sfarbená zrazenina a  $\text{AgI}$  je žltá zrazenina. Ako väčšina zlúčenín striebra, aj tieto sú citlivé na svetlo a v priebehu niekoľkých hodín sa farby tuhých látok menia na odtiene šedej, čo zodpovedá vzniku kovového striebra.

Na potvrdenie identity konkrétneho halogenidu sa k zrazenine halogenidu striebra  $\text{AgX}$  pridáva zriedený roztok amoniaku.



## 4.9 Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión

Najlepším príkladom pseudoprvkového iónu je  $\text{CN}^-$ . Nielenže sa správa veľmi podobne ako anióny  $\text{X}^-$ , ale poznáme aj zodpovedajúci pseudohalogén – dikyán  $(\text{CN})_2$ .

Kyanidový anión sa podobá na halogenidové anióny:

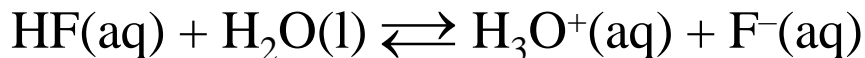
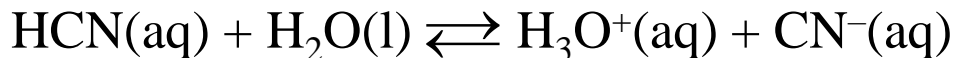
1. Soli kyanidového aniónu s  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  a  $\text{Hg(I)}$  sú nerozpustné, podobne ako zodpovedajúce chloridy, bromidy a jodidy. Napr.:



2. Podobne ako  $\text{AgCl}$ , aj  $\text{AgCN}$  reaguje s amoniakom za tvorby  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$ :

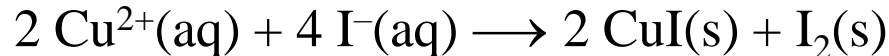
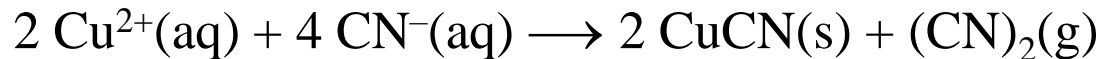


3. Kyanidový anión je konjugovanou zásadou k slabej kyseline  $\text{HCN}(\text{aq})$ , podobne ako  $\text{F}^-$  k  $\text{HF}(\text{aq})$ :



4. Kyanidový anión tvorí veľký počet komplexných iónov s prechodnými kovmi, ako napr.  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , ktorý sa podobá na  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ .

**5.** Anión  $\text{CN}^-$  môžeme oxidovať na dikyán (kyanogén), podobne ako môžeme oxidovať halogenidy na halogény. V tom sa podobá na anión  $\text{I}^-$ , pretože oba môžu byť oxidované veľmi slabými oxidačnými činidlami, ako je meďnatý katión:



**6.** Dikyán reaguje so zásadami za vzniku kyanidu a kyanatanových aniónov:



## 6. Vzájomné zlúčeniny halogénov.

a. Typy vzájomných zlúčenín halogénov  $\text{XF}_n$ ,  $\text{XCl}_n$  a  $\text{XBr}$  a ich iónov. Tvary vzájomných zlúčenín halogénov a ich iónov. Vznik iónov vysvetlite na príklade  $\text{ICl}_3$ .

b. Príprava, reaktivita a použitie vzájomných zlúčenín halogénov. Posuďte termodynamické aspekty prípravy  $\text{IF}_7$ .

c. Lewisove vlastnosti vzájomných zlúčenín halogénov (interhalogenidov). Napíšte reakcie  $\text{BrF}_3(\text{l})$

- pri ktorých sa bude správať ako Lewisova kyselina a ako Lewisova zásada, s vodou,

- vlastnej ionizácie (autoionizácie).

## 4.5 Vzájomné zlúčeniny halogénov

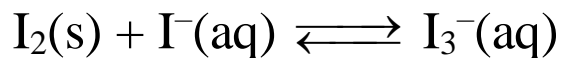
### *Typy vzájomných zlúčení halogénov a ich iónov*

Halogény tvoria medzi sebou navzájom zlúčeniny **všeob. vzorca  $XY_n$** , ktoré v závislosti na hodnote  $n$  predstavujú zlúčeniny úplne odlišného charakteru. Ak je  $n$  **nepárne číslo**, ide o **diamagnetické neutrálne molekuly** označované ako interhalogenidy. Naopak, ak je  $n$  **párne číslo**, majú tieto častice **povahu aniónov a katiónov**.

Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav
ClF	bezfarebný plyn	BrF	nestály plyn, rozkladá sa na Br <sub>2</sub> a BrF <sub>3</sub>	IF	nestála hnedá tuhá látka, rozkladá sa na I <sub>2</sub> a IF <sub>5</sub>
ClF <sub>3</sub>	bezfarebný plyn	BrF <sub>3</sub>	svetložltá kvapalina	IF <sub>3</sub>	žltá tuhá látka *
ClF <sub>5</sub>	bezfarebný plyn	BrF <sub>5</sub>	svetložltá kvapalina	IF <sub>5</sub>	bezfarebná kvapalina
				IF <sub>7</sub>	bezfarebný plyn

Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav	Zlúčenina	Stav
BrCl	nestály červenohnedý plyn, rozkladá sa na Br <sub>2</sub> a Cl <sub>2</sub>	ICl	červená tuhá látka	IBr	červená tuhá látka
		I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	žltá tuhá látka		

Od vzájomných zlúčenín halogénov sa odvodzujú polyhalogenidové anióny, napr.



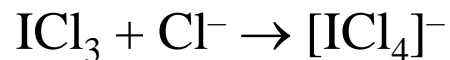
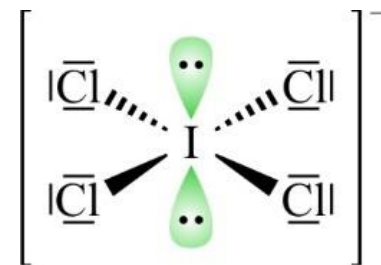
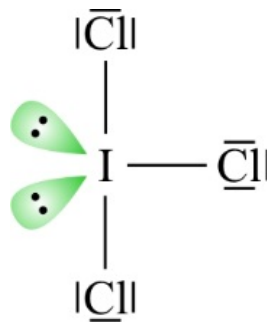
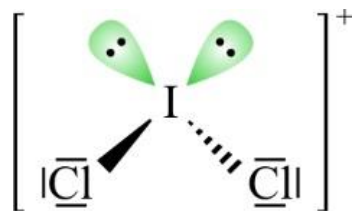
Je aj mnoho ďalších menej stabilných iónov, ako napr.  $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$  a  $\text{I}_9^-$

### Vybrané anióny a katióny interhalogenidov

	Oxidačný stav stredového atómu			
	I	III	V	VII
Anióny	$[\text{BrCl}_2]^-$	$[\text{ClF}_4]^-$	$[\text{BrF}_6]^-$	$[\text{IF}_8]^-$
	$[\text{ICl}_2]^-$	$[\text{BrF}_4]^-$	$[\text{IF}_6]^-$	
	$[\text{IBr}_2]^-$	$[\text{ICl}_4]^-$		
Katióny		$\text{ClF}_2^+$	$\text{ClF}_4^+$	$\text{ClF}_6^+$
		$\text{ICl}_2^+$	$\text{BrF}_4^+$	$\text{BrF}_6^+$
			$\text{IF}_4^+$	$\text{IF}_6^+$

Ako príklady iónov môžeme uviesť napr.  $\text{ICl}_2^+$  a  $[\text{ICl}_4]^-$  odvodených od  $\text{ICl}_3$ .

### Tvary vzájomných zlúčenín halogénov a ich iónov



## **7. Halogenovodíky a ich kyseliny, príprava a vlastnosti halogenovodíkov. Kyselina chlorovodíková.**

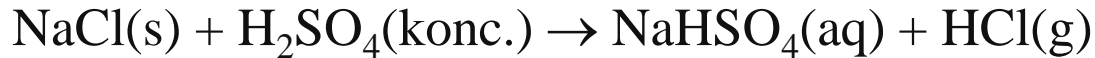
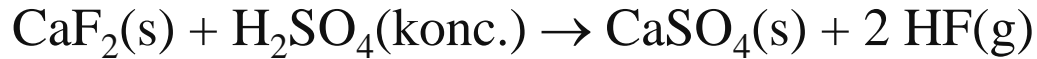
- a.** Uved'te reakcie prípravy halogenovodíkov HX ( $X = \text{F, Cl, Br a I}$ ) z halogenidov.
- b.** Vysvetlite poradie vzrastu teploty varu halogenovodíkov HX ( $X = \text{F, Cl, Br a I}$ ).
- c.** Vysvetlite silu (kyslosť) vodných roztokov halogenovodíkových kyselín HX(aq). Ako sa táto sila mení v prípade koncentrovaného roztoku kyseliny fluorovodíkovej.
- d.** Prečo sa v laboratóriu na vytvorenie kyslého prostredia uprednostňuje použitie kyseliny chlorovodíkovej pred kyselinou dusičnou?

## 4.6 Halogenovodíky a ich kyseliny

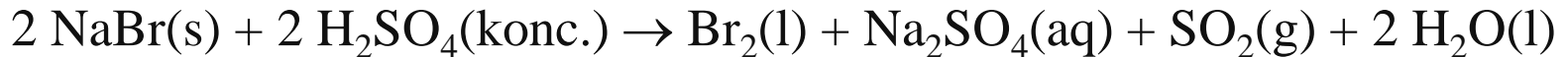
### Príprava a vlastnosti halogenovodíkov

Halogenovodíky sa pripravujú – a) **syntézou z prvkov**:  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$

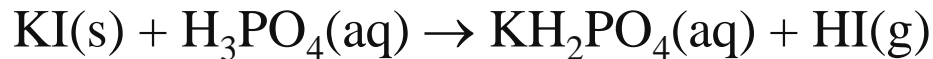
b) **reakciou halogenidu so silnou neprchavou kyselinou** (najčastejšie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Nedá pripraviť HBr a HI (dochádza k ich oxidácii), napr.:

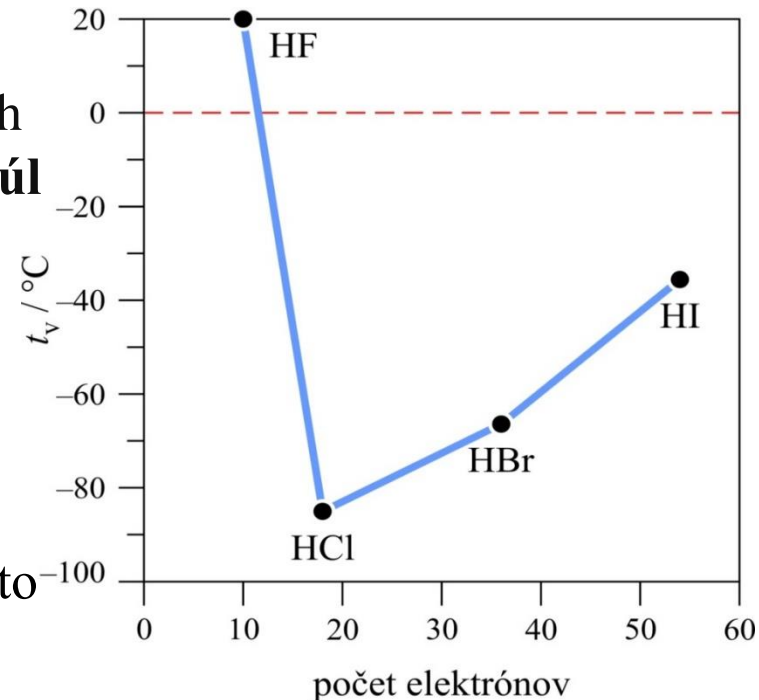


Na prípravu HBr a HI sa preto používa  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ktorá nemá oxidačné vlastnosti, napr.:

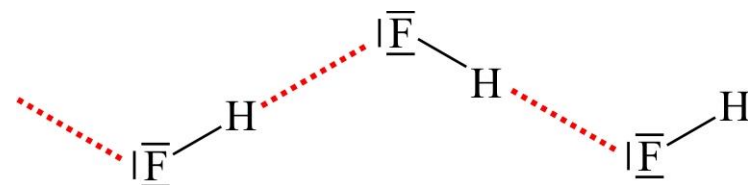
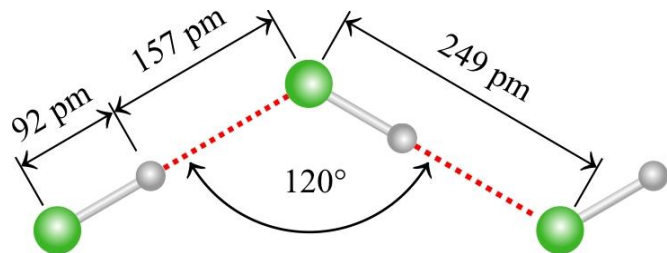


HX sú za normálnych podmienok **bezfarebné, ostro páchnuce plyny**, ktoré sa dajú **ľahko skvapalniť**. Ich pomerne vysoké tepl. varu súvisia s **polaritou molekúl** a pri HF aj s **tvorbou vod. väzieb**. Napr. HF je bezfarebná dymiacou kvapalinou s tepl. varu  $20^\circ\text{C}$ .

Vysoká teplota varu HF je dôsledkom **veľmi silných vod. väzieb medzi molekulami**. Fluór ma najväčšiu elektroneg. zo všetkých prvkov, takže vod. väzby tvorené F sú najsilnejšie zo všetkých vod. väzieb. Tieto vod. väzby sú v prípade HF **už aj v plynnom stave**.



Molekuly HF v tuhom stave vytvárajú „cik-cak“ usporiadanie



HF(l) je **veľmi silná kyselina**. Pôsobí ako veľmi **dobré rozpúšťadlo** mnohých solí.

HX(g) sa dobre rozp. vo vode, s ktorou tvoria azeotropnú zmes. HX(aq) sa označujú ako kyseliny. Avšak iba HCl(aq), HBr(aq) a HI(aq) sú silné kyseliny. Sila HX(aq) klesá s rastúcou iónovosťou (energiou) väzby H–X v poradí: HI > HBr > HCl >> HF

Vlastnosť	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
Energia väzby, kJ mol <sup>-1</sup>	570	431	366	298
Iónovosť väzby, %	41	18	12	6



### Príklad 34 Acidobázické vlastnosti kyseliny fluorovodíkovej

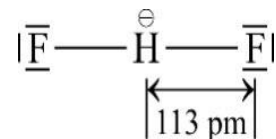
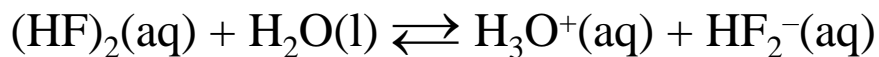
Vysvetlite,

a) prečo kyselina fluorovodíková je slabá kyselina, zatiaľ čo binárne kyseliny ostatných halogénov sú silné kyseliny,

b) prečo viac ionizuje kyselina fluorovodíková (je viac kyslá), keď sa jej roztok stáva koncentrovanejším?

a) Väzba H–F je mimoriadne silná.

b) Pri vyšších koncentráciách kyseliny fluorovodíkovej dochádza k následnej reakcii fluoridového aniónu s HF za vzniku aniónu  $\text{HF}_2^-$ , následkom čoho sa zvyšuje ionizácia HF a tým sa zvyšuje jej kyslosť.



## 8. Oxokyseliny halogénov.

a. Uveďte vzorce oxokyselín halogénov v závislosti od oxidačného stavu atómu halogénu. V čom sa odlišujú oxokyseliny jódu v oxidačnom stave I<sup>VII</sup>.

b. Vysvetlite silu oxokyselín halogénov.

c. Oxokyseliny halogénov a ich ióny pôsobia ako silné oxidovadlá. Prečo vo Frostovom diagrame chlóru, je kyslá forma kyseliny chlorečnej uvedená ako  $\text{ClO}_3^-$ , zatiaľ čo kyselina chloritá sa uvádza ako  $\text{HClO}_2$ ?

Napíšte nasledujúce reakcie:

- kyselina chlorečná je schopná v kyslom roztoku oxidovať anióny  $\text{Br}^-$ ,
- kyselina chloritá vo vodnom roztoku disproportionuje.

d.  $\text{NaClO}$  (používaný ako dezinfekčné činidlo) sa vyrába reakciou  $\text{Cl}_2$  s vodným roztokom  $\text{NaOH}$ . Takto pripravený komerčný  $\text{NaClO}$  je znečistený chloridom sodným. V prítomnosti katiónov  $\text{H}_3\text{O}^+$  vzniknutá  $\text{HClO}$  reaguje s  $\text{NaCl}$  za vzniku jedovatého  $\text{Cl}_2$ . Napíšte reakcie uvedených chemických dejov.

e. Napíšte chemickú reakciu

- nekatalyzovanej tepelnej disproportionácie  $\text{KClO}_3$ ,
- tepelného rozkladu  $\text{KClO}_3$  v prítomnosti  $\text{MnO}_2$ ,
- tepelného rozkladu chloristanu amónneho.

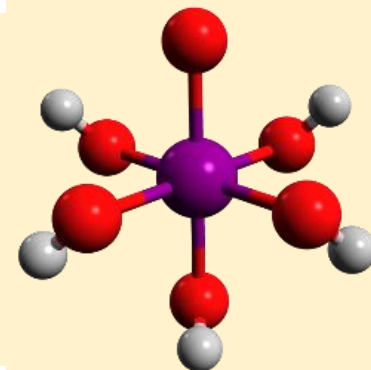
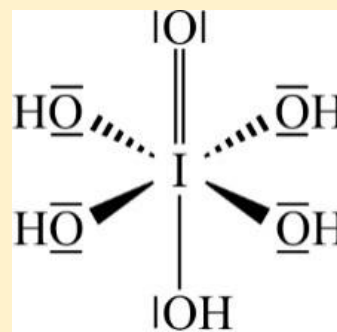
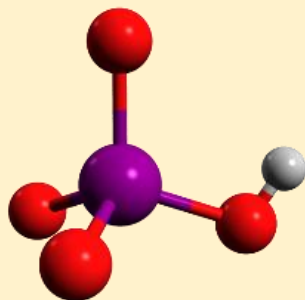
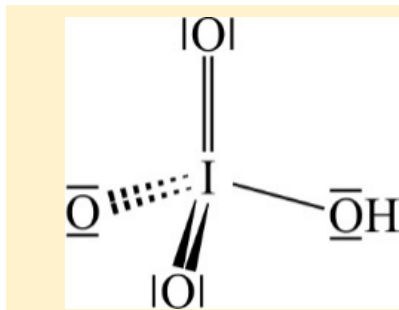
## 4.7 Oxokyseliny halogénov

Okrem oxokyselín uvedených v tabuľke sú známe aj **oxokyseliny jódu** –  $\text{HI}_3\text{O}_8$  a  $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ . Len 4 oxokyseliny  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HIO}_4$  a  $\text{H}_5\text{IO}_6$  boli pripravené aj **v bezvodom stave**. Ostatné sú známe len **vo vod. roztoku** alebo vo **forme solí**. Jediná priprav. oxokyselina fluóru je **nestála HFO**. Väčší význam z oxokyselín halogénov má len **kyselina chloristá**.

Oxidačný stav	Chlór	Bróm	Jód
I	$\text{HClO}^a$	$\text{HBrO}^a$	$\text{HIO}^a$
III	$\text{HClO}_2^a$	–	–
V	$\text{HClO}_3^a$	$\text{HBrO}_3^a$	$\text{HIO}_3^c$
VII	$\text{HClO}_4^b$	$\text{HBrO}_4^a$	$\text{HIO}_4^c, \text{H}_3\text{IO}_5^c, \text{H}_5\text{IO}_6^c$

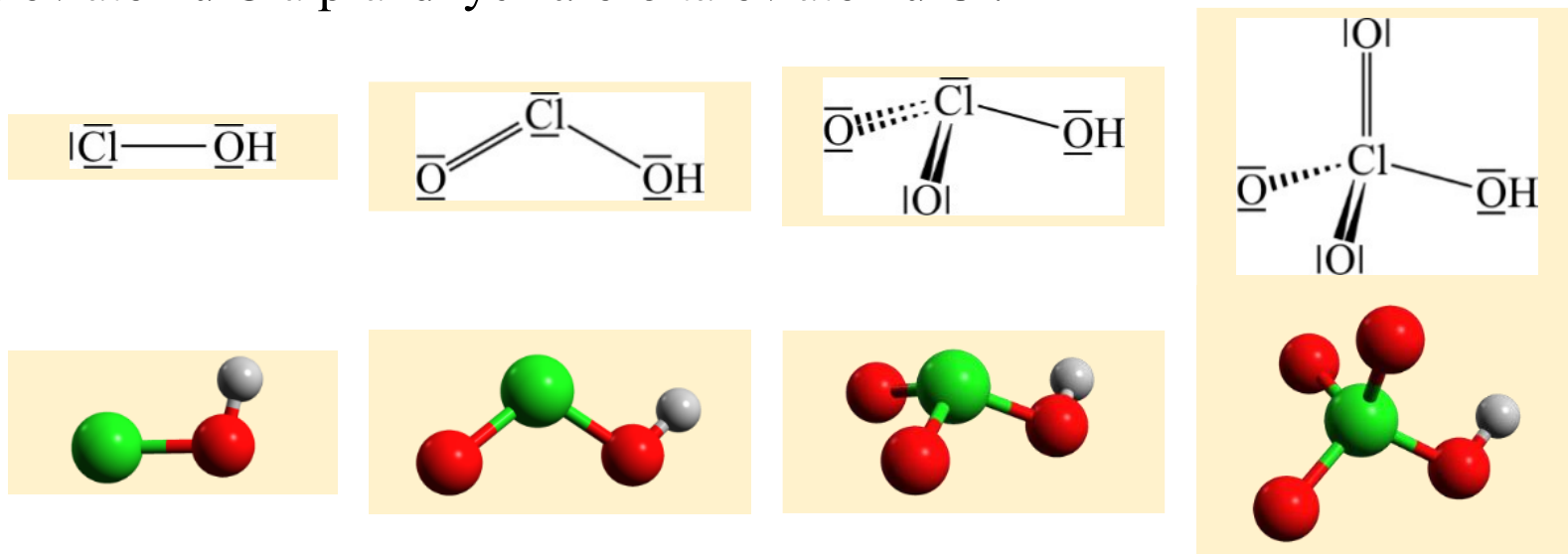
<sup>a</sup> stála len vo vodnom roztoku, <sup>b</sup> bezfarebná kvapalina, <sup>c</sup> jestvuje aj v tuhom stave.

**Jód sa líši od ostatných halogénov**, pretože tvorí viac kyselín, v ktorých má atóm jód oxid. číslo VII.  $\text{H}_3\text{IO}_5$  ako aj  $\text{H}_5\text{IO}_6$  môžeme formálne pokladať za **produkty hydratácie  $\text{HIO}_4$**  ( $\text{p}K_a = 1,6$ ). V skutočnosti sa napr. slabá  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ( $\text{p}K_a = 3,3$ ) pripravuje reakciou jej soli  $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$  so silnou kyselinou.



### 4.7.1 Oxokyseliny chlóru

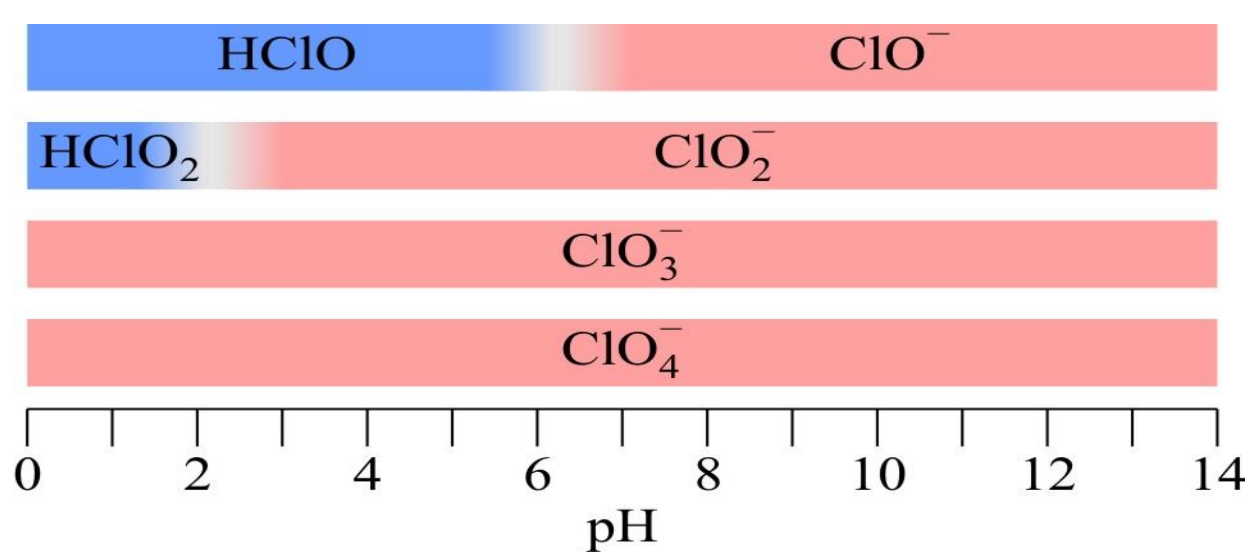
Tvar molekúl kyselín (ako aj oxoaniónov) vyplýva z **tetraedrického obklopenia okolo atómu halogénu**. Krátka väzbová vzdialenosť Cl–O poukazuje na jej **násobný charakter** vyplývajúci pravdepodobne z  $\pi$  väzby vzniknutej prekrytím obsadených  $p$  orbitálov atómu O a prázdnych  $d$  orbitálov atómu Cl.



Sila  $\text{HXO}_n$  ( $n = 1$  až  $4$ ) **rastie s počtom atómov O**. Napr. HClO je veľmi slabá kyselina HClO<sub>2</sub> je slabá kyselina, HClO<sub>3</sub> je silná kyselina a HClO<sub>4</sub> je najsilnejšou oxokyselinou.

Kyselina	$K_a$
HClO	$4,0 \cdot 10^{-8}$
HClO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO <sub>3</sub>	$10^3$
HClO <sub>4</sub>	$10^{10}$

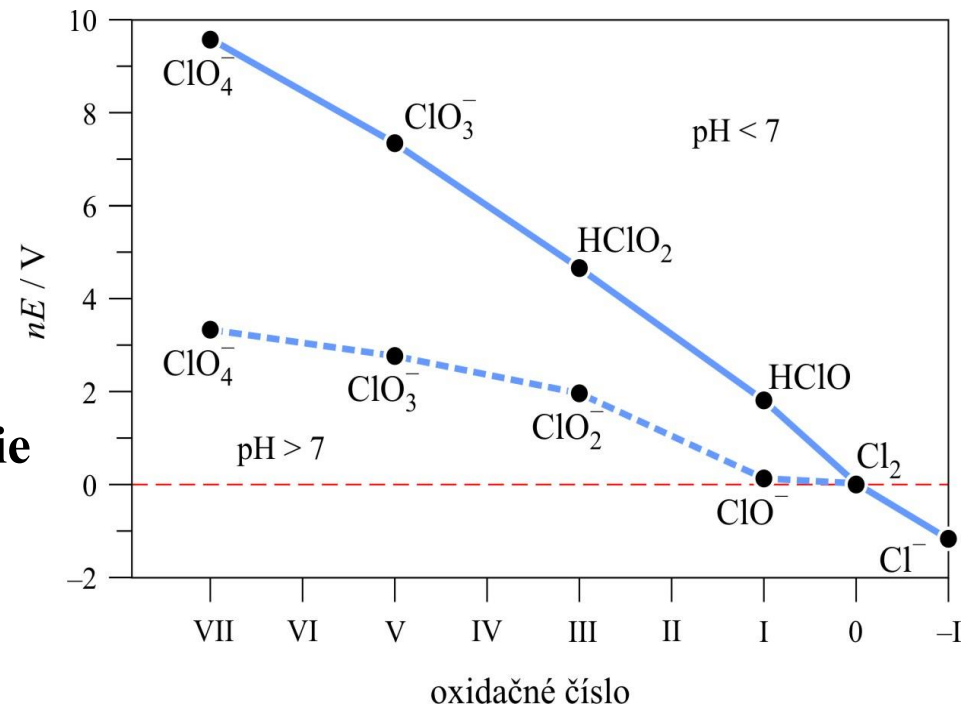
Relatívnu silu oxokyselín Cl najlepšie vidíme z **diagramu vyjadrujúcom stupeň ionizácie kyseliny** v závislosti od pH



Z obr. je zrejmé, že HClO je ionizovaná až pri hodnotách pH **väčších ako 6**. Naopak, HClO<sub>3</sub> a HClO<sub>4</sub> sú úplne **ionizované** v celej oblasti.

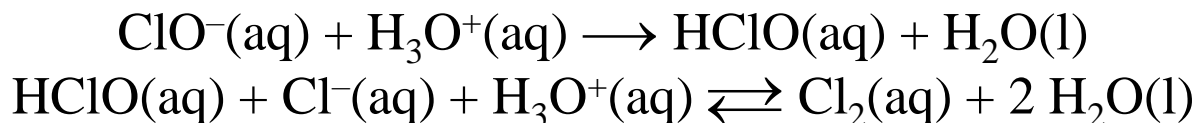
Oxokyseliny halogénov a ich ióny pôsobia ako **silné oxidovadlá**. Táto charakteristická vlastnosť je evidentná z **Frostovho diagramu Cl pre kyslé a zásadité prostredie**

- A) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> **reaguje len ako oxid. činidlo.**
- B) Častice obs. atómy Cl v **nižších oxid. stavoch** (okrem Cl<sup>-</sup>) **môžu reagovať aj ako red. činidlá**, ale vo všeob. sú to **oxidovadlá**. Napr. ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> oxiduje Br<sup>-</sup>.
- C) Oxokyseliny a ich anióny sú **oveľa lepšie oxid. činidlá** v kyslom ako zás. roztoku.
- D) Mnohé **častice Cl** sú **citlivé na disproportionáciu** (napr. HClO<sub>2</sub>)



NaClO aj Ca(ClO)<sub>2</sub> sa používajú na dezinfekciu (napr. v mliekarnách, pivovaroch a pri spracovaní potravín).

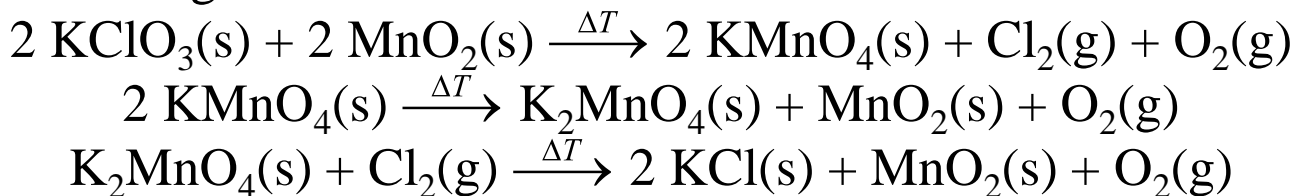
Komerčný roztok chlórnanu sodného obsahuje aj ióny Cl<sup>-</sup>, pochádzajúce z výroby. V prítomnosti kationov H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ktoré sú obsiahnuté v čistiacich prostriedkoch založených na hydrogensírane sodnom, kyselina chlórna reaguje s Cl<sup>-</sup> za tvorby plynného chlóru:



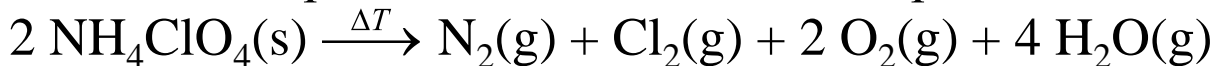
Ak zahrievame chlorečnan pri teplote o niečo nižšej ako 370 °C, nastáva disproportionácia:  $4 \text{KClO}_3(\text{l}) \xrightarrow{\Delta T} \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{KClO}_4(\text{s})$

Ak sa chlorečnan draselný zohrieva nad teplotou 370 °C, vznikajúci chloristan sa ďalej rozkladá:  $\text{KClO}_4(\text{s}) \xrightarrow{\Delta T} \text{KCl}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g})$

Mechanizmus reakcie katalyzovanej oxidom manganičitým je iný ako uvedenej pomalej nekatalyzovanej reakcie. Pri katalyzovanej reakcii sa pozoruje okrem vzniku Cl<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> aj tvorba manganistanu draselného



Pri manipulácii a skladovaní chloristanu amónneho musíme brať do úvahy jeho hygrosk. povahu, ako aj skutočnosť, že pri zahriatí nad 200 °C sa explozívne rozkladá:

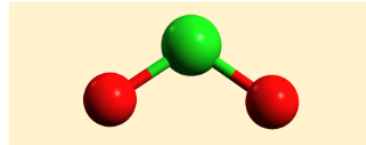
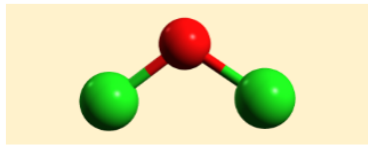
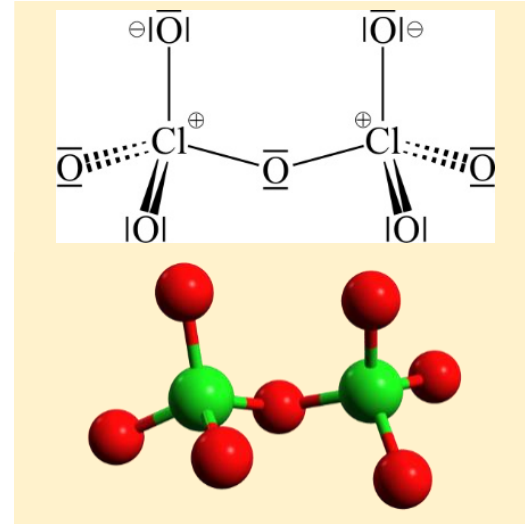
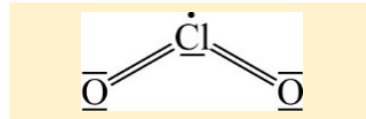
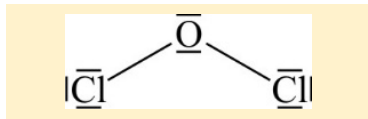


## 9. Oxidy halogénov.

- a. Napíšte vzorce známych oxidov chlóru v nepárnych a párnych oxidačných stavoch. Uveďte, ktoré oxidy sú paramagnetické.
- b. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec  $I_2O_5$ ,  $ClO_2$  a diméru  $ClO$ . Na základe hodnôt formálnych nábojov vyberte pravdepodobnejší vzorec.
- c. **Príprava a využitie  $ClO_2$**
- d. Vysvetlite úlohu  $ClO$  ako kľúčovej stratosférickej molekuly zodpovednej za vznik „ozónovej diery“.

## 4.8 Oxidy halogénov

V **nepárnych oxid. stavoch** sú známe nasledujúce oxidy Cl a Br –  $X_2O$ ,  $X_2O_3$ ,  $Br_2O_5$  a  $Cl_2O_7$  a v **párnych oxid. stavoch** –  $ClO$ ,  $XO_2$  a  $Cl_2O_6$ . Všetky sú **termodyn. nestabilné**. V dôsledku toho, ako aj nízkej akt. energie rozkladu majú tendenciu explodovať.



Jód je jediný halogén, ktorý tvorí **termodyn. stabilný oxid**  $I_2O_5$

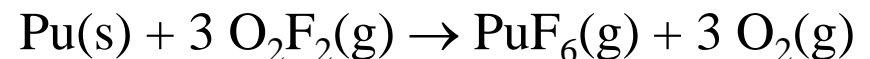


$I_2O_5$  má **oxid. účinky**:  $I_2O_5(s) + 5 CO(g) \rightarrow I_2(s) + 5 CO_2(g)$

**Vysoko toxický  $OF_2$** :  $2 F_2(g) + 2 OH^-(aq) \rightarrow OF_2(g) + 2 F^-(aq) + H_2O(l)$

Fluorid dikyslíka(2+)  $O_2F_2$  (FOOF) je možné pripraviť fotolýzou zmesi  $F_2(l) + O_2(l)$

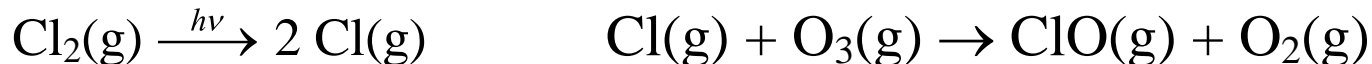
**Používa na získavanie Pu:**





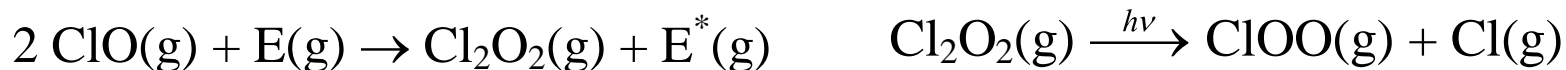
## Oxid chlórnatý ClO

ClO je kľúčová stratosferická molekula zodp. za vznik „ozónovej diery“ a pokles konc. O<sub>3</sub>. vznik ClO sa začína nahromadením molekúl Cl<sub>2</sub>, vzniknutých predovšetkým rozpadom freónov – chlorovaných a fluorovaných derivátov uhl'ovodíkov (skr. CFC z angl. *chloro-fluoro-carbons*)

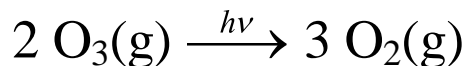


ClO sa zúčastňuje reakčného cyklu, v ktorom sa regenerujú atómy chlóru spôsobujúce, že proces sa stáva katalytický.

1. krokom v tomto procese je reakcia dvoch radikálov ClO za tvorby ClOOCl. Avšak k tvorbe diméru nedochádza, ak nedôjde k zrážke dvoch radikálov ClO súčasne s tret'ou časticou E. Častica E má za úlohu odoberať prebytok energie. Molekulou E môže byť akákoľvek molekula, obyčajne N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>.



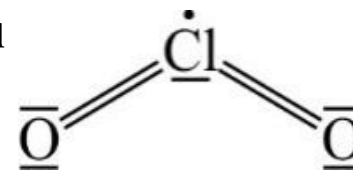
Sčítaním posledných štyroch rovníc dostaneme sumárnu rovnicu, vyjadrujúcu deštrukciu ozónovej vrstvy:



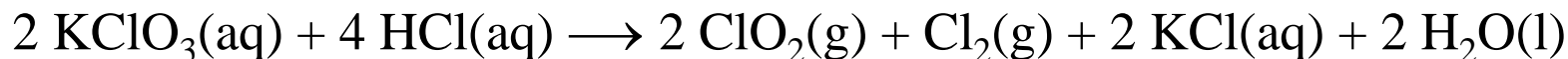
## Oxid chloričitý ClO<sub>2</sub>

ClO<sub>2</sub> je žltý plyn, ktorý **kondenzuje na tmavočervenú kvapalinu** pri 11 °C. ClO<sub>2</sub> je paramag. radikálová častica.

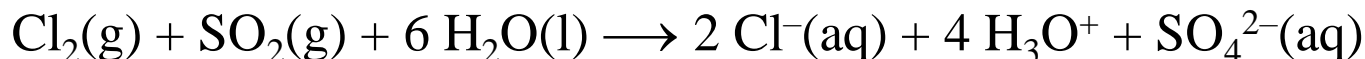
Na rozdiel od N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sa však nepozoruje vznik diméru.



ClO<sub>2</sub> je nebezpečný explozívny plyn a preto sa vyrába v malých množstvách priamo na miestach jeho použitia:



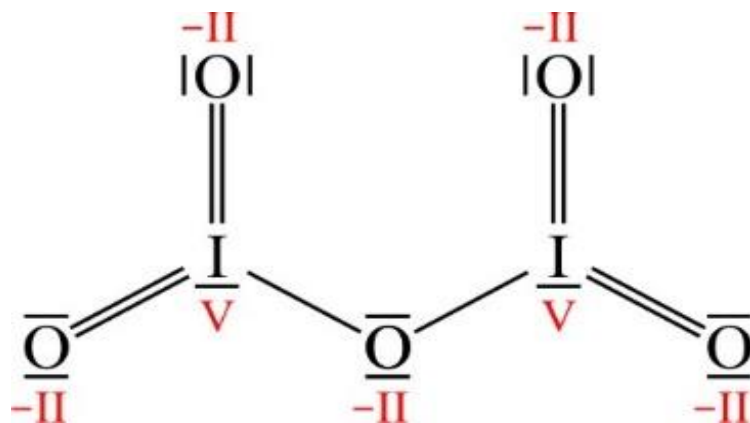
odstraňovanie vznikajúceho plynného chlóru:



Ak použijeme ClO<sub>2</sub> na bielenie múky tento je **30-krát účinnejší ako dichlór**. Veľké množstvá oxidu chloričitého sa používajú ako zriedené vodné roztoky na bielenie celulózy pri výrobe bieleho papiera. Na tento účel sa ClO<sub>2</sub> uprednostňuje pred použitím Cl<sub>2</sub>, pretože **pri bielení pôsobením ClO<sub>2</sub> nevznikajú nebezpečné chlórované odpadové látky**. Ďalšou výhodou použitia ClO<sub>2</sub> je, že na rozdiel od Cl<sub>2</sub> sa pri jeho použití nemení štruktúra celulózy, takže sa zachováva mechanická pevnosť papiera. Podobne sa **ClO<sub>2</sub> používa na úpravu vody pre domácnosti**, pretože v tomto prípade nevznikajú chlórované uhl'ovodíkové nečistoty. Teda, pri použití ClO<sub>2</sub> sa vyhneme **enviromentálnym problémom, o ktorých sme diskutovali skôr pri použití chlóru**.

## $\text{I}_2\text{O}_5$

Väzby v  $\text{I}_2\text{O}_5$  a  $\text{N}_2\text{O}_5$  sú rozdielne, pretože atóm jódu má o dva valenčné elektróny viac. Takže v tomto prípade je na každom atóme jódu voľný elektrónový pár, v dôsledku čoho má každý atóm jódu trigonálno-pyramidálnu geometriu. Koncové väzby jód–kyslík majú pravdepodobne násobný charakter.



## ClO

Oxidačný stav atómov chlóru je I, atómov kyslíka -I. Podľa hodnôt formálnych nábojov je pravdepodobnejšia štruktúra Cl–O–O–Cl.

