

1. týždeň

(Chemat II, 2024)

Prvky 17. skupiny – Halogény

Prvky 16. skupiny – Kyslík

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

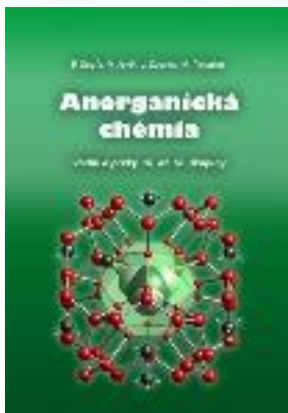
Obsah prednášky

1) Prvky 17. skupiny – halogény

2) Prvky 16. skupiny - kyslík

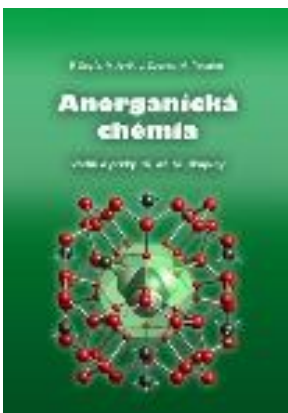
Obsah prednášky

1) Prvky 17. skupiny – halogény



kapitola 4: str. 159

2) Prvky 16. skupiny - kyslík



Kapitola 5 str. 216

Kapitola 4

Prvky 17. skupiny - Halogény

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lantanoidy	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Aktinoidy	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

⁹F

$2s^2 2p^5$

-I

¹⁷Cl

$3s^2 3p^5$

-I, VII,
V, III, I

³⁵Br

$4s^2 4p^5$

-I, VII,
V, III, I

⁵³I

$5s^2 5p^5$

-I, VII,
V, III, I

⁸⁵At

$6s^2 6p^5$

-I

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 σ väzieb atómov halogénov v zlúčeninách (väzbový poriadok). Odôvodnite a ukážte na príkladoch zlúčenín.

PRVKY 17. SKUPINY (HALOGÉNY)

Atómové vlastnosti halogénov

všeobecná konfigurácia skupiny: ns^2np^5

reaktivita: $\mathbf{F} > \mathbf{Cl} > \mathbf{Br} > \mathbf{I} > \mathbf{At}$

	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, χ^{P}	3,98	3,16	2,96	2,66
energia väzby, $E(\text{X-X}) / \text{kJ mol}^{-1}$	159	243	194	152
dĺžka väzby, $l(\text{X-X}) / \text{pm}$	141	199	228	267
kovalentný polomer, $r \text{ pm}$	57	102	120	139



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



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



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



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

Atómové vlastnosti halogénov

➤ Ionizačná energia I_1 : $F > Cl > Br > I > At$

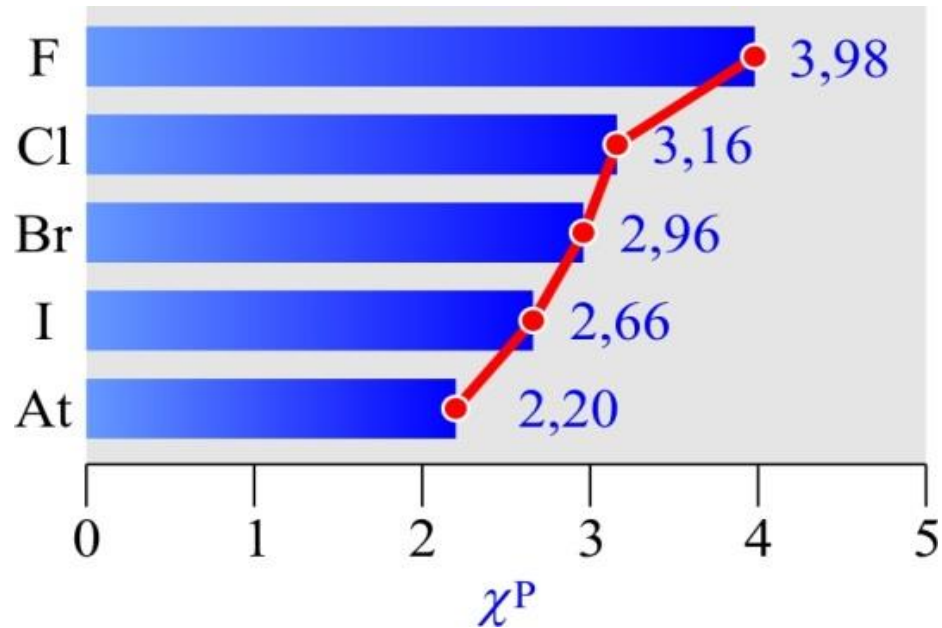
Br ($I_1 = 1139 \text{ kJ mol}^{-1}$) Ca ($I_2 = 1145 \text{ kJ mol}^{-1}$)
 I ($I_1 = 1008 \text{ kJ mol}^{-1}$) Sr ($I_2 = 1064 \text{ kJ mol}^{-1}$).

➔ **potenciálna tvorba katiónov** (podobnosť s kovmi)



➤ Elektronegativita χ :

Fluór = šampión medzi reaktívnymi prvkami



➤ Oxidačné čísla: **F: -I**
Cl, Br a I: -I do VII.

➤ Všetky izotopy At sú radioaktívne s krátkym polčasom rozpadu (najstabilnejší izotop má polčas rozpadu 8,3 h) = nebudeme sa ním zaoberať

Atómové vlastnosti fluóru

- **Atypické vlastnosti fluóru :** A_1 a $E(\text{F-F})$
- **Vysvetlenie:** kombinácia efektívneho náboja jadra a veľkosťou atómu

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

	$\frac{E(\text{F-F})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{l(\text{F-F})}{\text{pm}}$	χ^{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

Atómové vlastnosti halogénov

- vlastnosti v rade Cl–Br–I sa menia očakávane a plynule
- najväčší atómový polomer jódu = rozdielne zloženie analogických zlúčenín napr. **HClO₄**, **HBrO₄**, **HIO₄**, **H₃IO₅** a **H₅IO₆**.
- Iná vlastnosť, ktorá je spôsobená veľkosťou atómu jódu, je ľahkosť, s akou HI a I⁻ podliehajú oxidácii.

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

Spôsob väzby halogénov

➤ Iónový:

- tvorba aniónov X^- s najmenej elektronegatívnymi prvkami napr. NaF, $CaCl_2$
- najväčšiu schopnosť tvoriť anión X^- má atóm fluóru

➤ Kovalentný

- využívajú najmä orbitály ns a np a neobsadené orbitály nd v prípade ťažších prvkov (Cl, Br a I).
- kovalentné väzby halogénov majú **polárny charakter najmä u F**.
- **väzby XF s menej elektronegatívnymi prvkami = inertnosť jeho zlúčenín**
napr. SF_6
- **väzby XF s výrazne elektronegatívnymi prvkami sa vyznačujú menším podielom iónovosti – sú relatívne slabé a teda náchylné na rozpad**
napr. OF_2

Kovalentné väzby halogénov

- Väzby s násobným charakterom (najmä s O) : **klesá v rade Cl > Br >> I**

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

- V prípade F majú násobné väzby donorovo-akceptorovú povahu napr. BF₃

- **Väzbovosť:**

F : **jednoväzbový** (napr. OF₂),

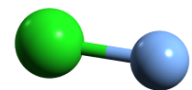
dvojväzbový (H₂F⁺ či ako mostík v μ -fluorido komplexoch)

Cl a Br: **jedno- až šesťväzbové** (napr. ClO₃⁻, BrO₄⁻, ClF₆⁺ a BrF₆⁻)

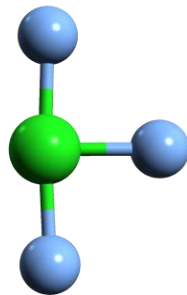
I : môže byť až **sedemväzbový** (IF₇).

Tvar interhalogenidových molekúl

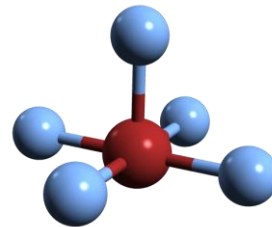
- Tvar molekúl pre vybrané vzájomné zlúčeniny halogénov XY_n ($n = 1, 3, 5$ a 7), odvodených na základe teórie VSEPR.



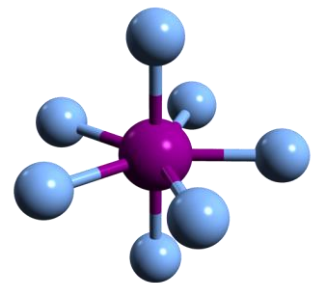
XY
lineárny



XY_3
tvar T



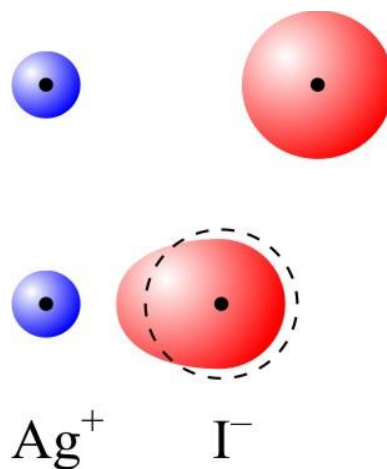
XY_5
štvorcovo
pyramidálny



XY_7
pentagonálne
bipyramidálny

Spôsob väzby halogénov

F^- je ťažko polarizovateľný (deformovateľný), I^- sa ľahko polarizuje účinkom katiónu $\Rightarrow\Rightarrow$ zlúčeniny s I^- majú viac kovalentný charakter v porovnaní so zlúčeninami s F^- .



Izotopové zastúpenie

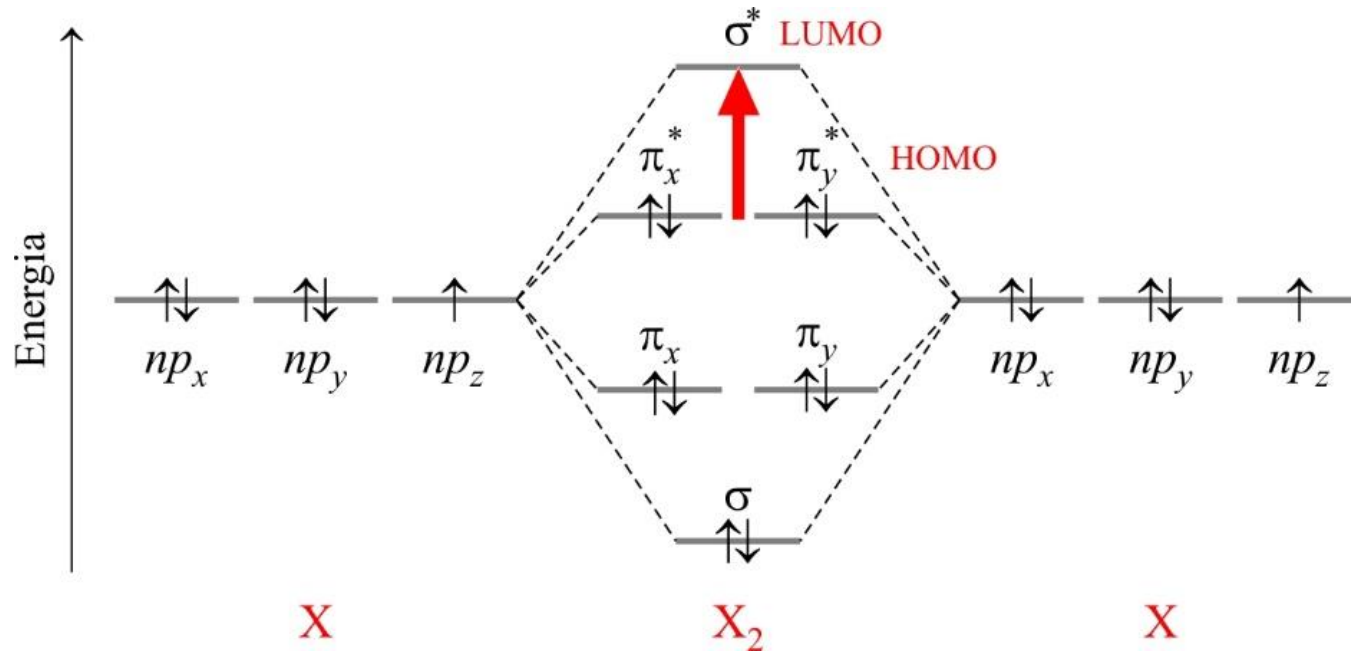
- **F** a **I** : jeden prírodný izotop ^{19}F a ^{127}I
- **Cl** a **Br**: dva prírodné izotopy (76 % ^{35}Cl a 24 % ^{37}Cl resp. 51 % ^{79}Br a 49 % ^{81}Br)
- **At**: výskyt v malých množstvách v uránových rudách (najstabilnejším izotopom je ^{210}At s polčasom rozpadu 8,3 hodiny)

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.

Vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok

- Halogény vytvárajú vo všetkých skupenstvách molekuly X_2 viazané jednoduchou väzbou.

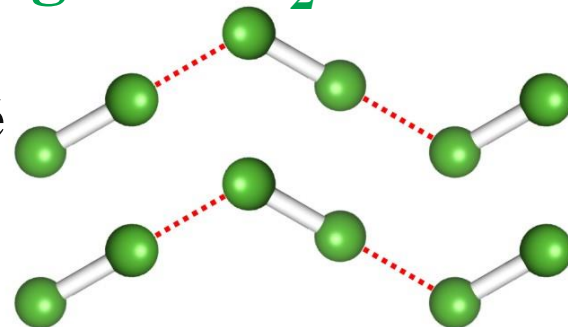


- Rozdielne sfarbenie molekúl F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2 :

– F_2 - bezfarebný; Cl_2 - žltozelený, Br_2 - červenohnedý, I_2 - fialový (v parách).

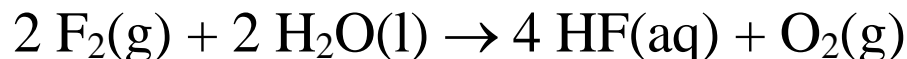
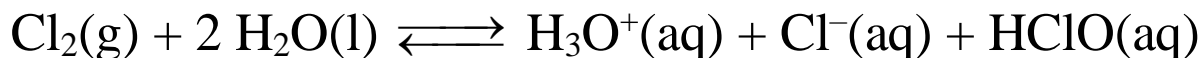
Fyzikálne (látkové) vlastnosti halogénov X₂

- V kvapalnom a tuhom stave sú molekuly viazané disperznými silami.



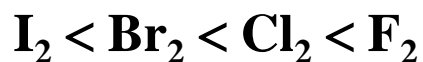
Prvok	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
skupenstvo	plynné	plynné	kvapalné	tuhé
farba	bezfarebný	žltozelený	červenohnedý	sivočierny
teplota topenia $t_t / ^\circ\text{C}$	-220	-102	-7	114*
teplota varu $t_v / ^\circ\text{C}$	-188	-34	59	184
$E^\circ(\text{X}_2/\text{X}^-) / \text{V}$	2,87	1,36	1,08	0,54
Rozpustnosť g X ₂ v 100 g H ₂ O pri 20 °C	ochotne reaguje	slabo reaguje	3,6	0,018

- Halogény sú málo rozpustné vo vode, ale dobre rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách.



Oxidačná schopnosť X_2 a redukčná schopnosť X^-

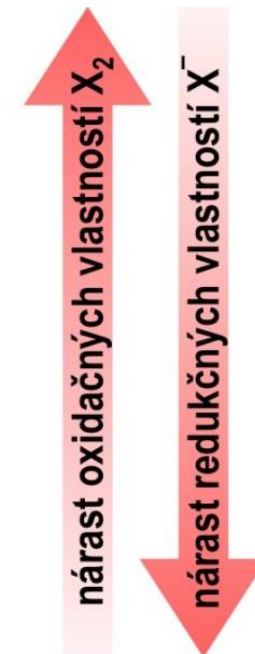
Oxidačná schopnosť halogénov:



Redukčná schopnosť aniónov X^- :



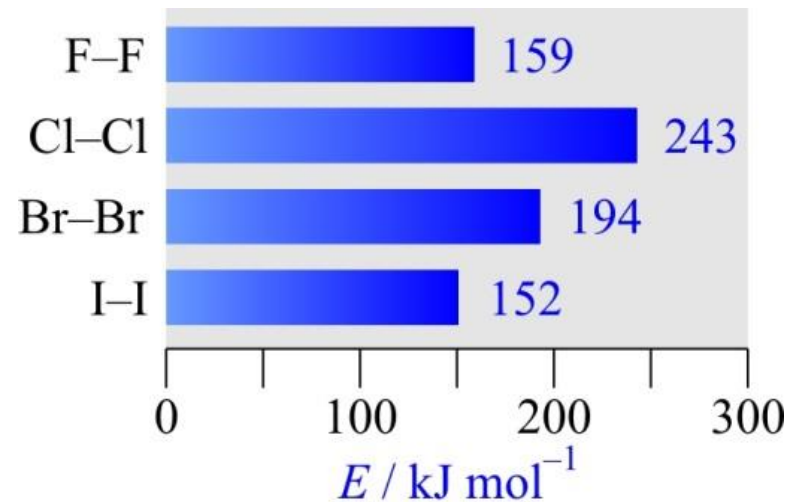
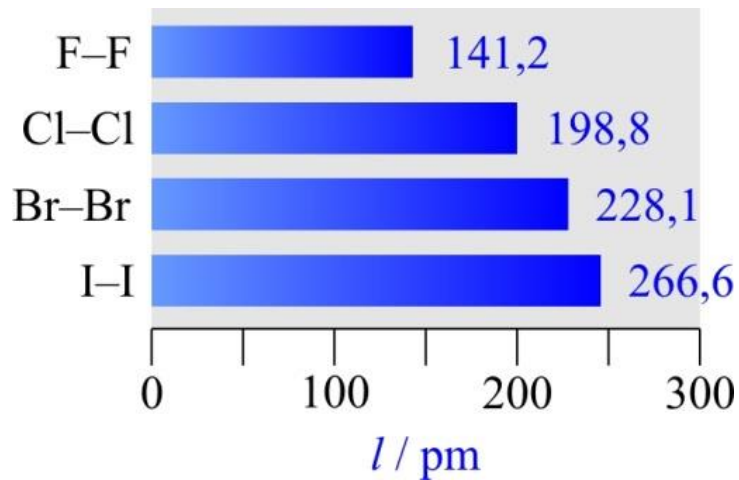
1							18
H							He
2							
Li	Be	13	14	15	16	17	Ne
Na	Mg	B	C	N	O	F	Ar
K	Ca	Al	Si	P	S	Cl	Kr
Rb	Sr	Ga	Ge	As	Se	Br	Xe
Cs	Ba	In	Sn	Sb	Te	I	Rn
		Tl	Pb	Bi	Po	At	



- Halogény priamo reagujú prakticky so všetkými prvkami a aj navzájom medzi sebou.
- Ich ochota k zlučovaniu klesá v rade $F \gg Cl > Br > I$
- Halogény (okrem fluóru) nereagujú priamo s kyslíkom a dusíkom. Najľahšie reagujú s elektropozitívnymi kovmi, schopnými poskytnúť na väzbu elektróny

Výnimočné postavenie fluóru

- Fluór sa odlišuje od ostatných členov skupiny.
- Anomálne nízka hodnota väzbovej energie F_2 , 159 kJ mol^{-1} čiastočne spôsobuje jeho extrémne veľkú reaktivitu.



- Malý rozmer sa významne prejavuje vo väčšom odpudzovaní neväzbovými elektrónovými párami v molekule F_2 , ktorá má najkratšiu dĺžku jednoduchej väzby (141,2 pm) medzi prvkami 2. periódy.

Väzbové vlastnosti fluóru

- Slabá väzba F–F umožňuje fluóru priamo sa zlučovať s takmer všetkými prvkami
- Fluór tvorí energeticky silné väzby s inými prvkami.

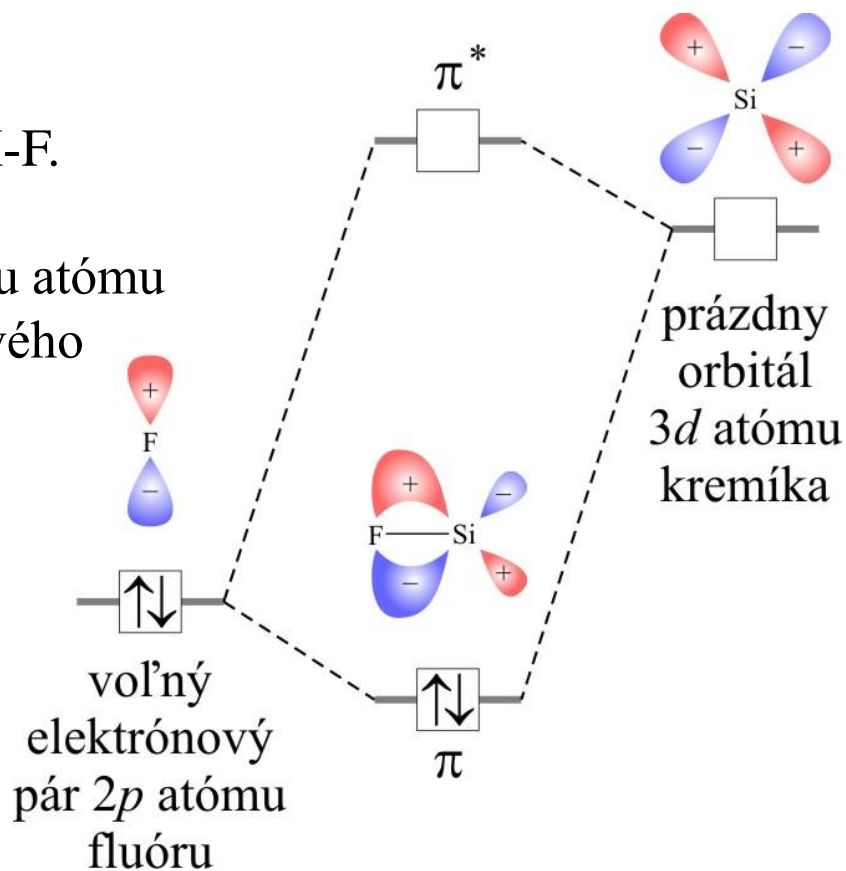
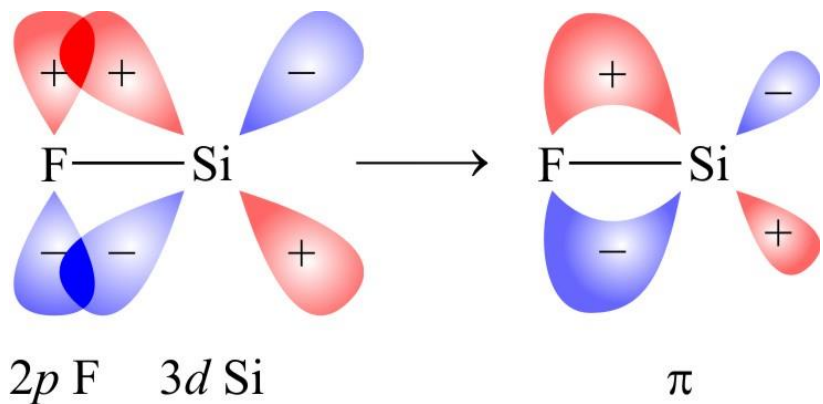
Halogén	BX ₃	AlX ₃	CX ₄	NX ₃
F	645	582	439	272
Cl	444	427	347	201
Br	368	360	276	243
I	272	285	238	–

- Zlučovanie fluóru je sprevádzané uvoľnením veľkého množstva energie, napr.



Vznik π väzby vo fluoride kremičitom.

- Významný podiel π väzieb vo väzbách X-F.
- Delokalizácia voľného elektrónového páru atómu fluóru (zníženie repulzie) do π akceptorového orbitálu partnera



Napr. V SiF_4 sa 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
skrútenie väzby / %	8	4	7	4

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.

Výskyt, príprava a použitie halogénov

- Kvôli reaktivite sa v nezlúčenej forme X_2 v prírode nenachádzajú.
- Zdrojom F sú minerály 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 soli halogenidov rozp. v morskej vode.



- Halogény sa získavajú oxidáciou X^- :

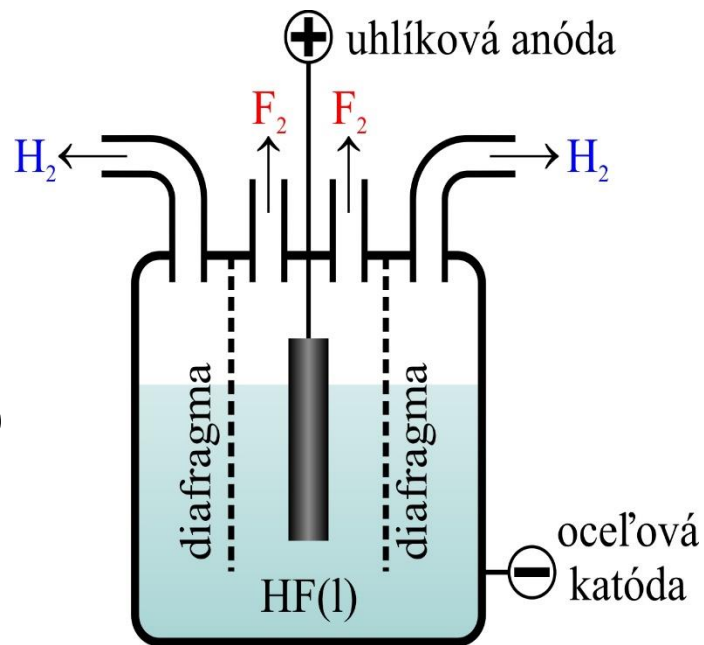
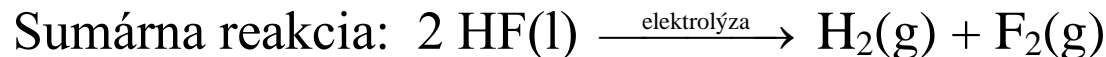
Výroba F₂

- F₂ sa pripravuje **elektrolyticky**. Elektrolýzu nemôžeme uskutočniť vo vodnom roztoku fluoridov, pretože fluór s vodou reaguje.
- F₂ za získava **elektrolýzou KF v kvapalnom HF** (mól. pomer KF:HF = 1:2) pri 90 °C.

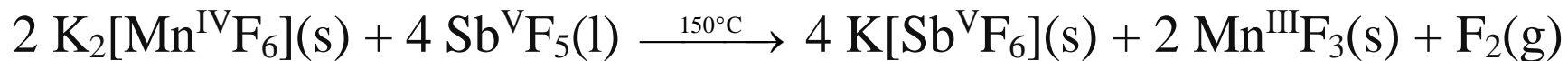
Anóda – grafitová tyč (oxidácia):



Katóda – ocel'ová nádoba (redukcia):

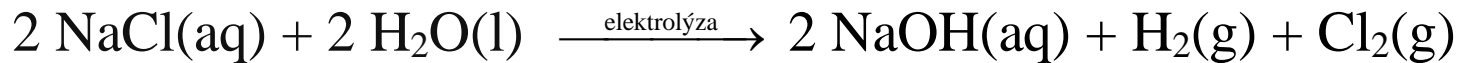


➤ Chemická príprava F₂:

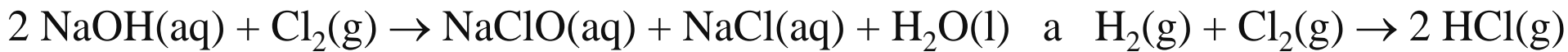


Výroba Cl₂

- elektrolýzou taveniny NaCl alebo elektrolýzou koncentrovaného vodného roztoku NaCl (soľanka).
- Dva typy elektrolýzérovo – s diafragmou alebo s Hg katódou.

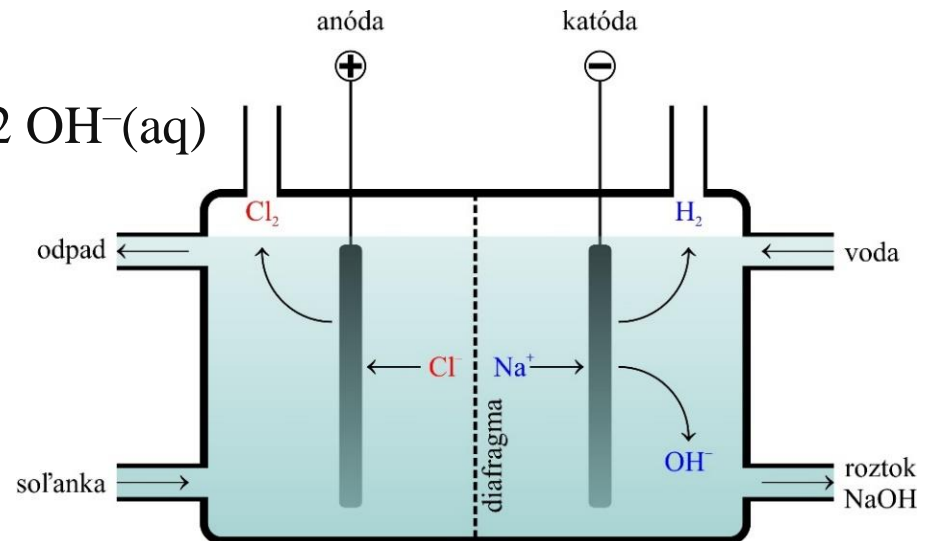


- Diafragmový elektrolýzer:



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

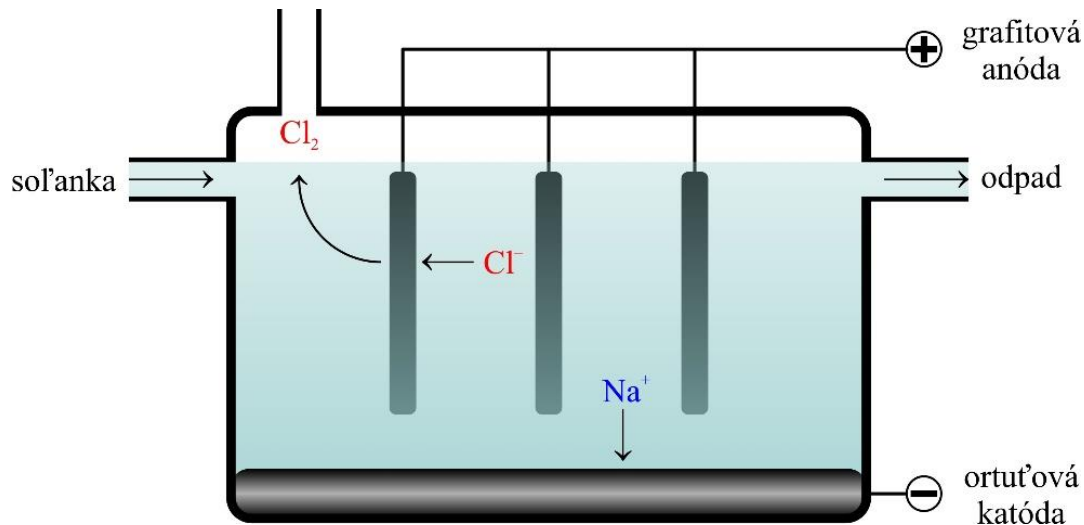
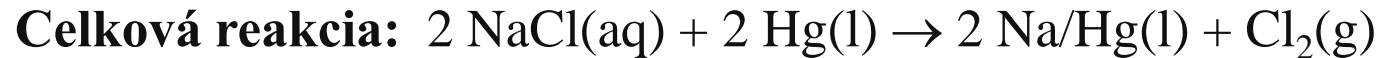
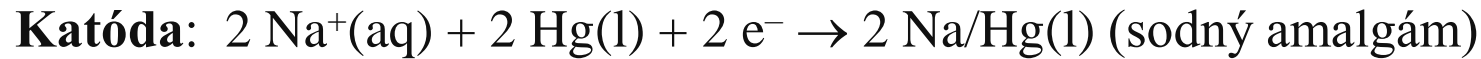
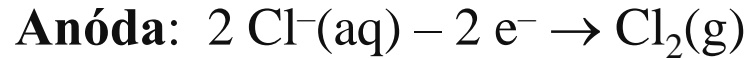
Katóda (Fe): $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-\text{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2 \text{OH}^-\text{(aq)}$



- Počas elektrolýzy sa na anódový priestor pôsobí zvýšeným tlakom na zabránenie migrácii OH⁻. Nevýhodou je zisk NaOH znečisteného nezreagovaným NaCl.

Výroba Cl₂

V elektrolyzéři s Hg katódou je Hg(l) umiestnená v bazéne na dne elektrolyzéřa.



Sodný amalgám reaguje mimo elektrolyzéřa s vodou za vzniku plynného vodíka a veľmi čistého vodného roztoku NaOH:

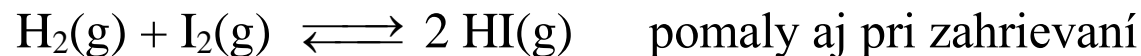
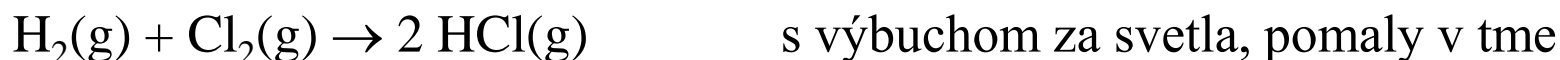
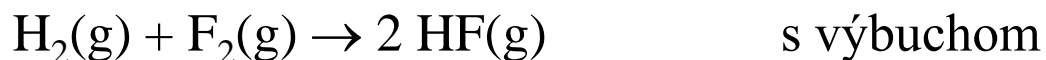


Nevýhoda: znečistenie životného prostredia ortuťou

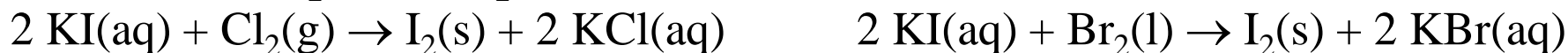
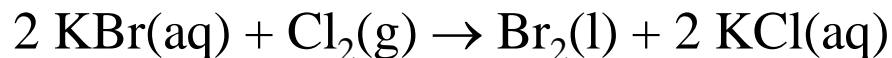
Reakcie halogénov s nekovmi

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



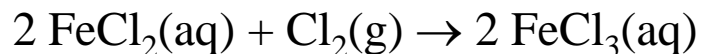
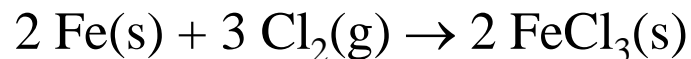
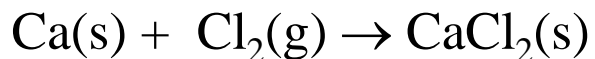
Výrobe Br_2 a I_2 z vodných roztokov ich halogenidov:



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 - oxiduje iné atómy do **ich maximálnych oxidačných stavov**
- Jód je len slabé oxidačné činidlo
- **F_2 oxiduje všetky kovy**, vrátane ušľachtilých, napr. Au a Ag.
- Cl_2 oxiduje neušľachtilé kovy, ako sú napr. Ca alebo Fe:



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

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 kationu (napr. v KCl, CaCl₂ a ScCl₃).
- e. Ako sa mení mriežková energia a rozpustnosť so zmenou halogenidu (napr. v NaX). Porovnajte rozpustnosť CaF₂ a CaCl₂.
- f. Opíšte typ štruktúr polymérnych halogenidov. Uveďte príklady.

Klasifikácia halogenidov

- a) molekulové halogenidy
- b) iónové (soľotvorné) halogenidy
- c) halogenidy s periodickou atómovou štruktúrou:
 - ✓ trojrozmerná (skeletová),
 - ✓ dvojrozmerná (vrstevnatá)
 - ✓ jednorozmerná (reťazcová)

Molekulové (kovalentné) halogenidy

- Tvoria individuálne molekuly konečnej veľkosti.
- **halogenidy nekovov, polokovov alebo kovov vo vysokom oxidačnom stave**
 - ✓ napr. BCl_3 , PBr_3 , SiCl_4 , SbCl_3 , TiCl_4 ; vo vode hydrolyzujú
 - ✓ SF_6 , CCl_4 ; odolné voči hydrolýze
 - ✓ väčšinou plynné alebo ľahko prchavé halogenidy, prípadne tuhé látky.

Porovnanie vlastností molekulových fluoridov a chloridov

- Fluoridy nekovov stabilizujú vyšší oxidačný stav. Napr. SF₆ a SCl₂.
- Fluoridy sú termodynamicky viac stabilné a chemicky viac nereaktívne v porovnaní s chloridmi.
- Fluoridy majú nižšie teplotu topenia a varu v porovnaní s chloridmi.
- ✓ Napr. **NF₃** je nereaktívny plyn, **NCl₃** je hustá, prchavá, vysoko explozívna kvapalina.

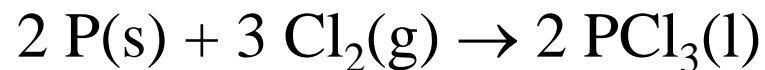
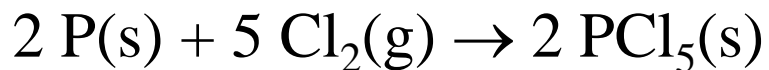
Väzba fluóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$	Väzba chlóru	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
F–F	159	Cl–Cl	243
C–F	453	C–Cl	339
H–F	565	H–Cl	427

Molekulové (kovalentné) halogenidy

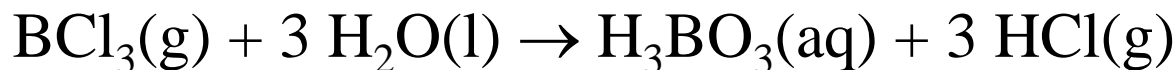
- vzťah medzi teplotou varu a celkového počtu elektrónov v molekule.

Zlúčenina	Teplota varu $t_v / ^\circ\text{C}$	Počet elektrónov
BF_3	-100	32
BCl_3	+13	56
BBr_3	+91	110
BI_3	+210	164

- Molekulové halogenidy pripravujeme reakciou prvku so zodpovedajúcim halogénom. :



- Väčšina molekulových halogenidov intenzívne reaguje s vodou, napr.

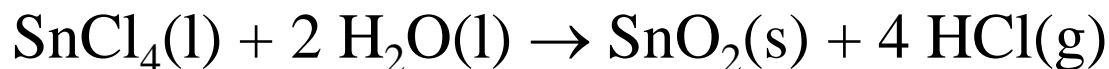


- Niektoré molekulové halogenidy sú kineticky inertné, ako napr. fluoridy CF_4 a SF_6 .

Molekulové (kovalentné) halogenidy

- Patria sem aj kovové halogenidy s kovalentnými väzbami, ak je kov vo vysokom oxidačnom stave.

Napr. **SnCl₄** :



- Ak nekovový prvok jestvuje vo viacerých oxid. stavoch, potom **najvyšší oxidačný stav je obyčajne stabilizovaný fluórom a najnižší jódom.**



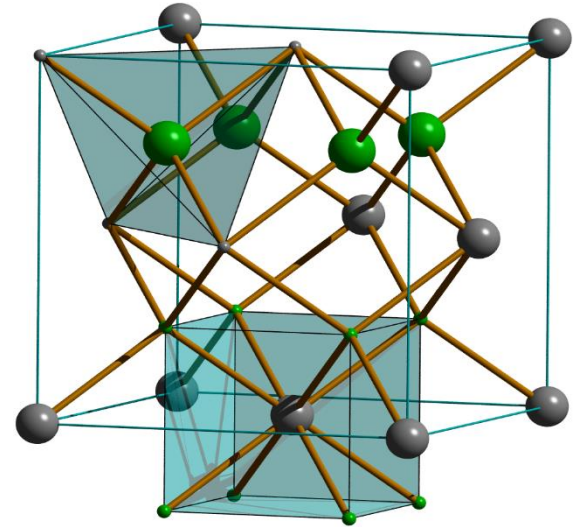
- Avšak napr. **neexistencia PI₅** je pravdepodobnejšie spôsobená sterickými dôvodmi, než samovoľnou redukciou atómu fosforu z V na III.

Iónové (soľotvorné) halogenidy

- halogenidy kovov 1.- 3. skupiny a lantanoidov.

Napr. CaF_2 .

- Iónové halogenidy majú vysokú teplotu topenia a varu a v roztavenom stave vedú elektrický prúd.



- **Kovalentný charakter** iónovej väzby rastie s rastom deformovateľnosti X^- :
 $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$
- **Kovalentný charakter** iónovej väzby rastie s rastom náboja katiónu (poklesom jeho iónového polomeru): $\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{ScCl}_3$.
- disociáciu na ióny v polárnych rozpúšťadle:
$$\text{K}^+\text{Cl}^-(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

Iónové fluoridy

- Ich tvorba súvisí v porovnaní s ostatnými halogénmi :
 - ✓ s disociačnou energia väzby F–F.
 - ✓ s väčšou mriežkovou energiou (veľká nábojová hustota F⁻)

Halogenid	Mriežková energia $U_m / \text{kJ mol}^{-1}$	Rozpustnosť g NaX / 100 g H ₂ O
NaF	910	4
NaCl	769	36
NaBr	732	95
NaI	682	184

- fluoridy kovov sú často málo rozpustné vo vode na rozdiel od ostatných halogenidov (často kryštalizuje ako hydráty)

Napr. **CaF₂** je málo rozpustný a **CaCl₂** je dobre rozpustný.

$$U_m(\text{CaF}_2) = 2640 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ a } U_m(\text{CaCl}_2) = 2268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- ✓ **neplatí to všeobecne,**
napr. AgF ($U_m = 953 \text{ kJ mol}^{-1}$) **je rozpustný**; AgCl ($U_m = 910 \text{ kJ mol}^{-1}$) **je málo rozpustný**

- Málo rozpustné halogenidy sú napr. CuX, AgX, TlX, Hg₂X₂ a PbX₂

Polymérne kovalentné halogenidy

- Sú viazané kovalentnými väzbami do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových útvarov.
- Sú to halogenidy typu BeX_2 , halogenidy prechodných kovov v nízkych oxid. číslach (II a III) ako aj halogenidy kovových p prvkov.

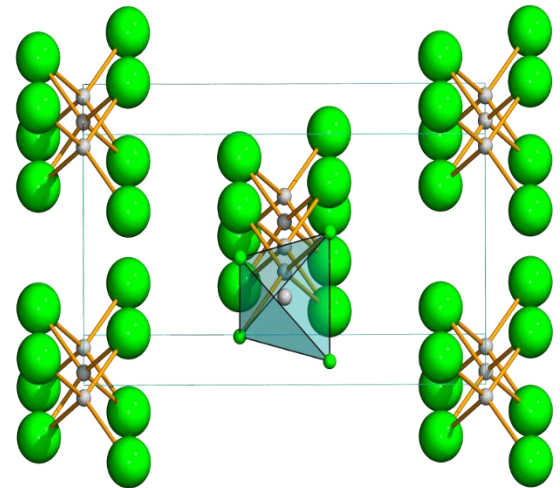
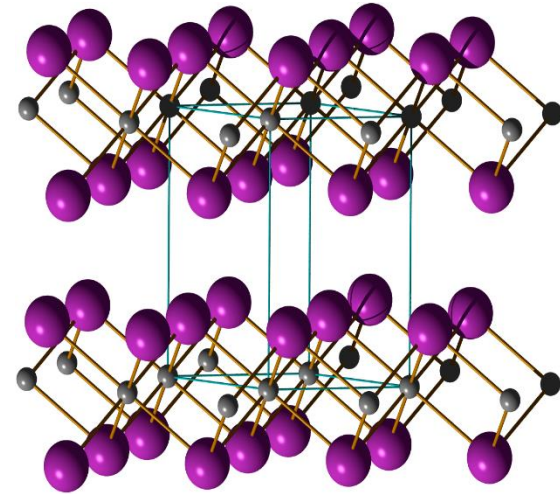
Vrstevnaté halogenidy vytvárajú 2D siete, medzi ktorými sa uplatňujú **slabé medzimolekulové interakcie**.



V porovnaní s iónovými halogenidmi:

- ✓ majú menšiu tvrdosť v dôsledku vzájomného odpudzovania rovnako nabitých rovín susediacich vrstiev.
- ✓ majú **nižšie teploty topenia a varu**.
- ✓ V roztavenom stave len slabo vedú elektrický prúd.

- **Reťazcové halogenidy** sa vlastnosťami podobajú na vrstevnaté halogenidy.



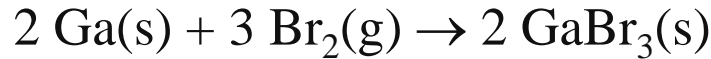
V plynnom stave majú (napr. BeCl_2 , Fe_2Cl_6 , ZnCl_2) molekulovú štruktúru.

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

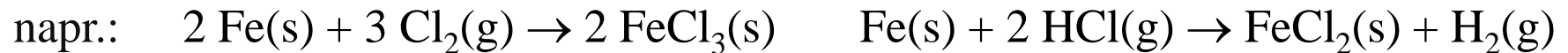
- a. Uved'te príklady syntézy kovových halogenidov z prvkov ako aj reakciou kovu s halogenvodíkom (napr. reakcie Fe).
- b. Uved'te príklady prípravy tuhých hydrátov $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$:
 - rozpúšťaním neušľachtilých kovov v roztokoch HX,
 - reakciou oxidov, hydroxidov, resp. 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 AgNO_3 .
- e. Uved'te aspoň tri príklady ako sa kyanidový anión podobá na halogenidové anióny.

Príprava halogenidov

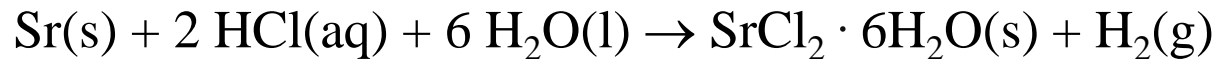
➤ Syntéza z prvkov:



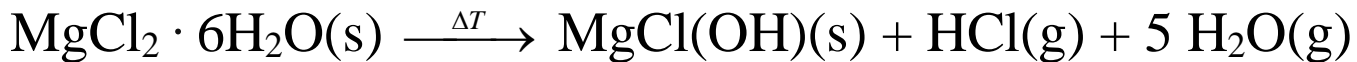
Reakcia kovu s halogenovodíkom



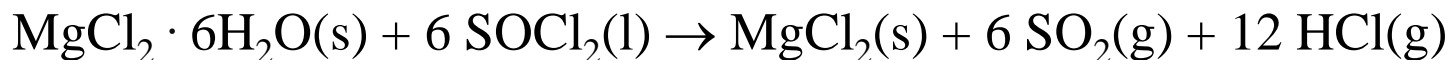
➤ Tuhé hydráty $\text{MX}_n \cdot x\text{H}_2\text{O(s)}$:



➤ **Bezvodá soľ** sa nemôže pripraviť **zahrievaním hydrátu**, môže dochádzať k hydrolytickému rozkladu halogenidu. Napr.



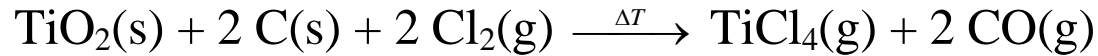
➤ **Chemická dehydratácia** za použitia SOCl_2 (v digestóriu) :



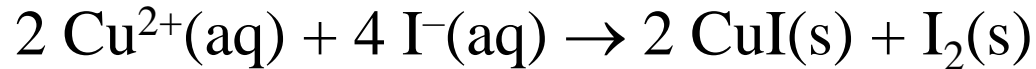
Všeobecný spôsob dehydratácie hydrátov chloridov kovov.

Príprava halogenidov

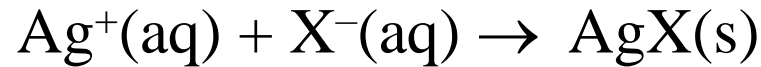
- Iný spôsob prípravy halogenidov kovov



- jodidový anión má preukázateľné redukčné vlastnosti, napr.:



- Bežný test na rozlíšenie chloridu, bromidu a jodidu je pridanie AgNO_3 k roztoku neznámeho halogenidu X^{-} za vzniku málo rozpustnej zrazeniny AgX :



- AgCl - biela zrazenina, AgBr - smotanovo sfarbená zrazenina; AgI - žltá zrazenina.
- Zrazeniny sú citlivé na svetlo a v priebehu hodín sa mení farba na šedú (kovové Ag).
- Na potvrdenie identity halogenidu sa AgX pridáva zriedený roztok amoniaku.



Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión

➤ CN^- sa podobá na halogenidové anióny (pseudohalogenid):

1. Soli CN^- s Ag(I) , Pb(II) a Hg(I) sú nerozpustné, podobne ako u Cl^- , Br^- , a I^- .



2. Ako AgCl , aj AgCN reaguje s NH_3 za tvorby $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$:



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



Kyanidový anión ako pseudohalogenidový anión

4. Anión CN^- 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 CN^- môžeme oxidovať na dikyán (kyanogén), podobne ako môžeme oxidovať halogenidy na halogény:



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



6. Vzájomné zlúčeniny halogénov.

a. Typy vzájomných zlúčení halogénov XF_n , XCl_n a XBr a ich iónov. Tvary vzájomných zlúčení halogénov a ich iónov. Vznik iónov vysvetlite na príklade ICl_3 .

b. Príprava, reaktivita a použitie vzájomných zlúčení halogénov. Posud'te termodynamické aspekty prípravy IF_7 .

c. Lewisove vlastnosti vzájomných zlúčení 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).

Vzájomné zlúčeniny halogénov

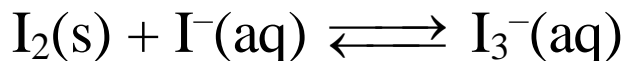
- zlúčeniny všeobecného vzorca XY_n .
- Ak je n nepárne číslo, ide o diamagnetické neutrálne molekuly (**interhalogenidy**).
- Ak je n párne číslo, majú tieto častice povahu aniónov a katiónov.

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

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

Vzájomné zlúčeniny halogénov

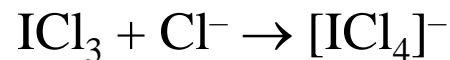
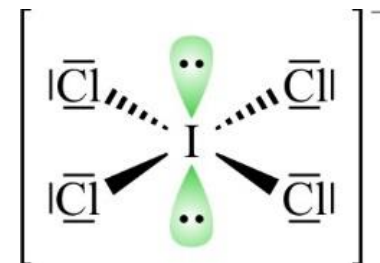
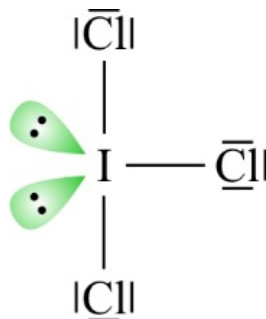
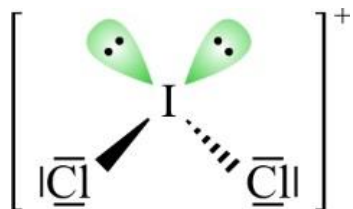
➤ polyhalogenidové anióny (I_3^- , I_5^- , I_7^- a I_9^-):



Vybrané anióny a katióny interhalogenidov

	Oxidačný stav stredového atómu			
	I	III	V	VII
Anióny	$[BrCl_2]^-$ $[ICl_2]^-$ $[IBr_2]^-$	$[ClF_4]^-$ $[BrF_4]^-$ $[ICl_4]^-$	$[BrF_6]^-$ $[IF_6]^-$	$[IF_8]^-$
Katióny		ClF_2^+ ICl_2^+	ClF_4^+ BrF_4^+ IF_4^+	ClF_6^+ BrF_6^+ IF_6^+

Tvary vzájomných zlúčení halogénov a ich iónov



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

- a.** Uved'te reakcie prípravy halogenvodíkov HX ($X = \text{F, Cl, Br a I}$) z halogenidov.
- b.** Vysvetlite poradie vzrastu teploty varu halogenvodíkov HX ($X = \text{F, Cl, Br a I}$).
- c.** Vysvetlite silu (kyslosť) vodných roztokov halogenvodíkových 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?

Halogenovodíky a ich kyseliny

Príprava a vlastnosti halogenovodíkov

➤ Halogenovodíky sa pripravujú:

- ✓ Priamou syntézou z prvkov:



- ✓ b) reakciou halogenidu so silnou neprchavou kyselinou (najčastejšie H_2SO_4):



- ✓ Nedá pripraviť HBr a HI (dochádza k ich oxidácii):

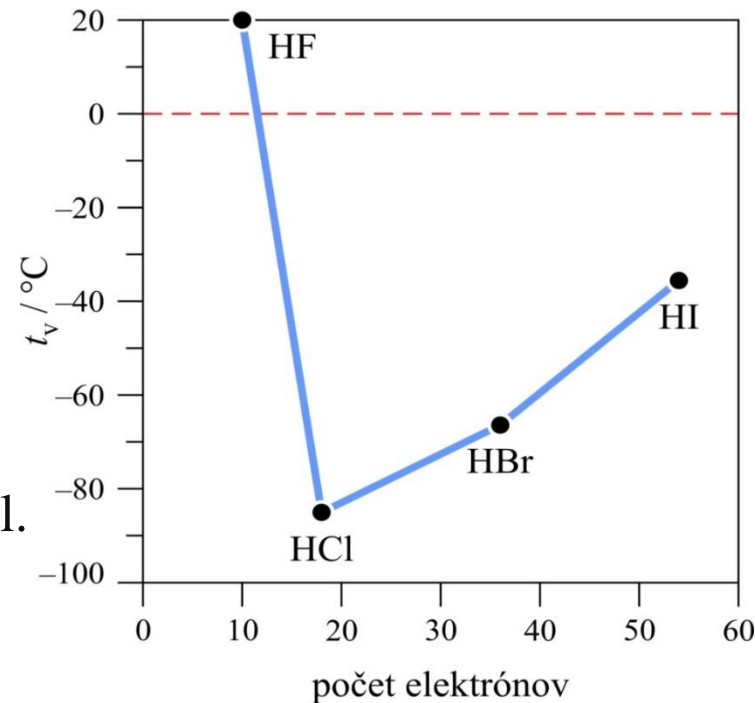


- ✓ Na prípravu HBr a HI sa preto používa H_3PO_4 bez oxidačných vlastností:



Halogenovodíky a ich kyseliny

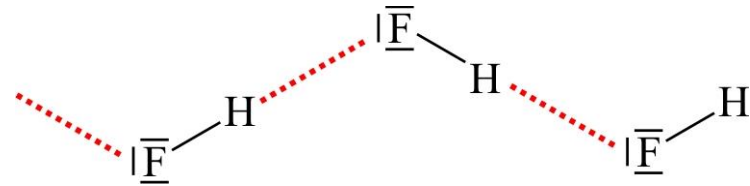
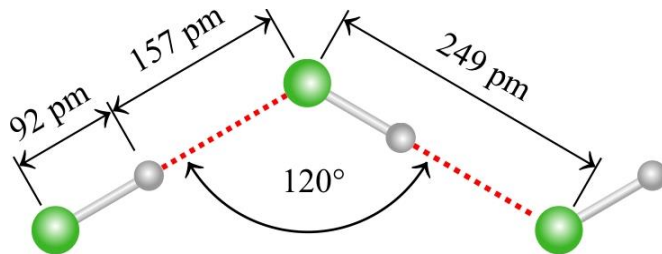
- HX sú za normálnych podmienok **bezfarebné, ostro páchnuce plyny**
- dajú sa **ľahko skvapalniť**.
- Majú pomerne vysoké teploty varu (**polarita molekúl**)
- **fluorovodík tvorí silné vodíkové väzby.**
Např. HF (l) je bezfarebná dymiaca kvapalina s tepl. varu 20°C.



- Vysoká teplota varu HF je dôsledkom **veľmi silných vodíkových väzieb medzi molekulami**. Fluór tvorí najsilnejšie zo všetkých vodíkových väzieb (sú prítomné aj v plynnom stave).

Halogenovodíky a ich kyseliny

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 rozpustné vo vode, tvoria azeotropnú zmes.
- **HCl(aq)** ($pK_a = -7$), **HBr(aq)** ($pK_a = -9$) a **HI(aq)** ($pK_a = -11$) sú silné kyseliny
HF(aq) je slabá kyselina ($pK_a = 3,46$)
- 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^{-1}	570	431	366	298
Iónovosť väzby, %	41	18	12	6

8. Oxokyseliny halogénov.

a. Uved'te vzorce oxokyselín halogénov v závislosti od oxidačného stavu atómu halogénu. V čom sa odlišujú oxokyseliny jódu v oxidačnom stave I^{VII}.

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 ClO_3^- , zatiaľ čo kyselina chloritá sa uvádza ako HClO_2 ?

Napíšte nasledujúce reakcie:

- kyselina chlorečná je schopná v kyslom roztoku oxidovať anióny Br^- ,
- kyselina chloritá vo vodnom roztoku disproportionuje.

d. NaClO (používaný ako dezinfekčné činidlo) sa vyrába reakciou Cl_2 s vodným roztokom NaOH . Takto pripravený komerčný NaClO je znečistený chloridom sodným. V prítomnosti katiónov H_3O^+ vzniknutá HClO reaguje s NaCl za vzniku jedovatého Cl_2 . Napíšte reakcie uvedených chemických dejov.

e. Napíšte chemickú reakciu

- nekatalyzovanej tepelnej disproportionácie KClO_3 ,
- tepelného rozkladu KClO_3 v prítomnosti MnO_2 ,
- tepelného rozkladu chloristanu amónneho.

Oxokyseliny halogénov

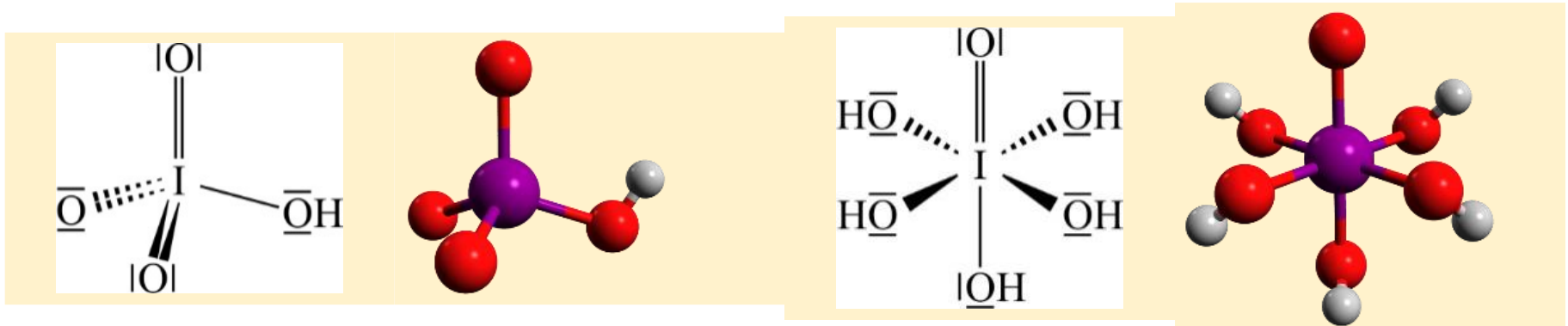
Oxidačný stav	Chlór	Bróm	Jód
I	HClO^a	HBrO^a	HIO^a
III	HClO_2^a	–	–
V	HClO_3^a	HBrO_3^a	HIO_3^c
VII	HClO_4^b	HBrO_4^a	$\text{HIO}_4^c, \text{H}_3\text{IO}_5^c, \text{H}_5\text{IO}_6^c$

^a stála len vo vodnom roztoku, ^b bezfarebná kvapalina, ^c jestvuje aj v tuhom stave.

- sú známe aj **oxokyseliny jódu** – HI_3O_8 a $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$
- HClO_4 , HIO_3 , HIO_4 a H_5IO_6 boli pripravené aj **v bezvodom stave**. Ostatné sú známe len **vo vodnom roztoku** alebo **vo forme solí**.
- Jediná pripravená oxokyselina fluóru je **nestála HFO**.
- Väčší význam z oxokyselín halogénov má len **kyselina chloristá**.

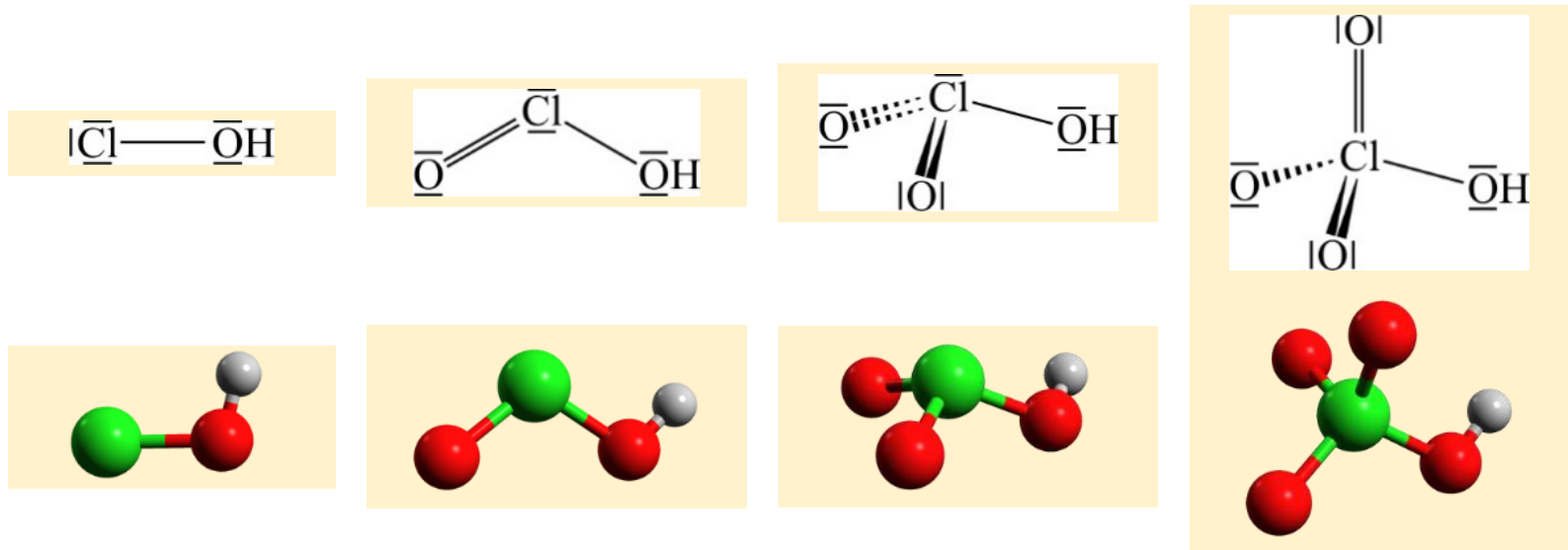
Oxokyseliny halogénov

- **Jód v oxidačnom stave VII** tvorí viac kyselín. H_3IO_5 ako aj H_5IO_6 môžeme formálne pokladať za **produkty hydratácie HIO_4** ($\text{p}K_a = 1,6$).
- V skutočnosti sa napr. slabá H_5IO_6 ($\text{p}K_a = 3,3$) pripravuje reakciou jej soli $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ so silnou kyselinou.



Oxokyseliny chlóru

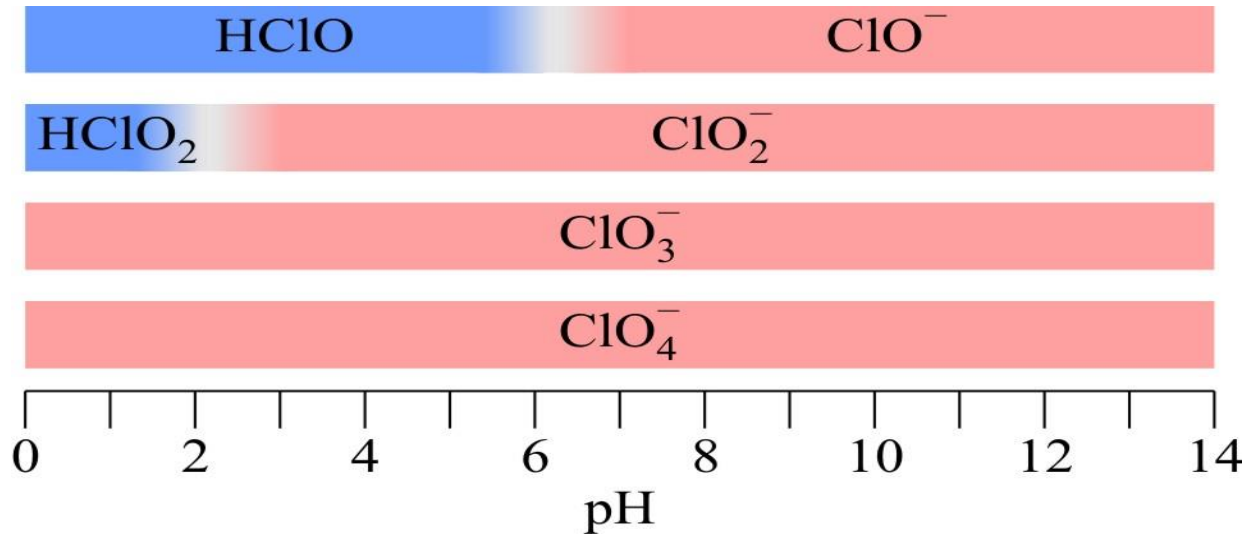
- Tvar molekúl kyselín (oxoaniónov) vyplýva z **tetraedrického obklopenia okolo atómu Cl**. Krátka $r(\text{Cl}-\text{O})$ poukazuje na jej **násobný charakter**



- Sila HXO_n ($n = 1$ až 4) **rastie s počtom atómov O**.

Kyselina	K_a
HClO	$4,0 \cdot 10^{-8}$
HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
HClO_3	10^3
HClO_4	10^{10}

Oxokyseliny chlóru



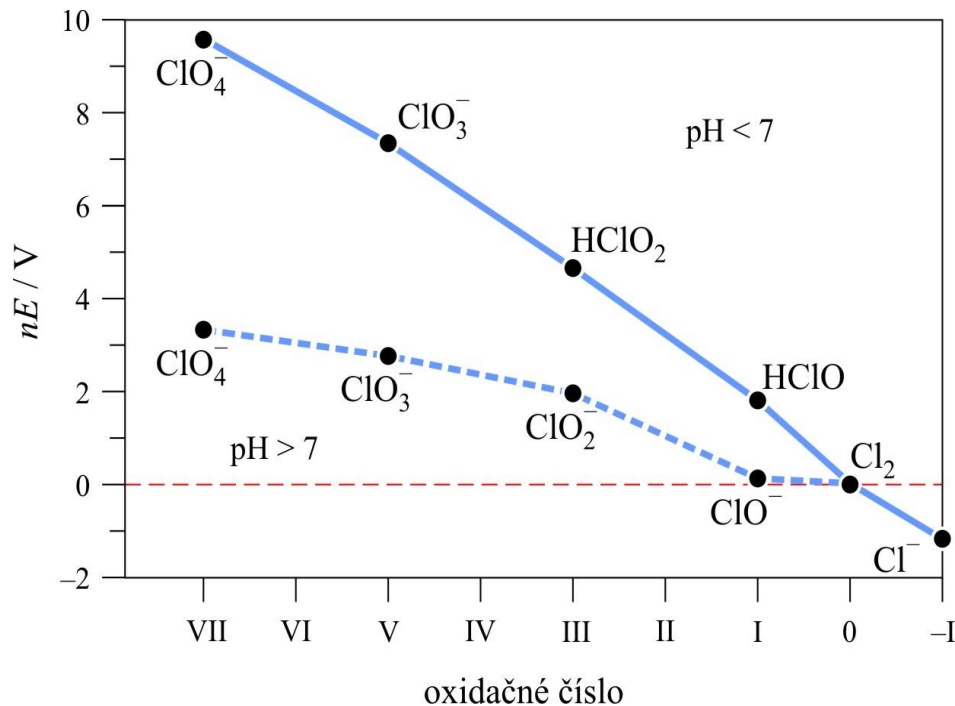
Z obr. je zřejmé, že HClO je ionizovaná až pri hodnotách pH **väčších ako 6**. Naopak, HClO₃ a HClO₄ sú úplne **ionizované v celej oblasti**.

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

Oxokyseliny chlóru

➤ Oxokyseliny halogénov a ich ióny pôsobia ako silné oxidovadlá.

Frostov diagram Cl pre kyslé a zásadité prostredie



A) ClO_4^- reaguje len ako oxid. činidlo.

B) Častice s Cl v nižších oxid. stavoch (okrem Cl^-) môžu reagovať aj ako red. činidlá, ale vo všeob. sú to oxidovadlá. Napr. ClO_3^- oxiduje Br^- .

C) Oxokyseliny a ich anióny sú oveľa lepšie oxidovadlá v kyslom roztoku.

D) Mnohé častice Cl sú citlivé na disproportionáciu (napr. HClO_2)

Soli oxokyselín chlóru

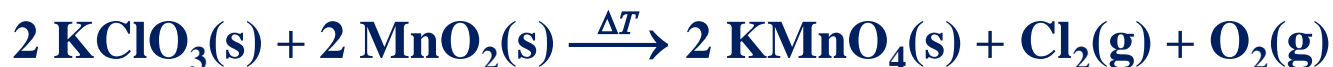
- Ak zahrievame chlorečnan pri $t < 370\text{ }^{\circ}\text{C}$, nastáva disproporcionácia:



- Ak sa chlorečnan draselný zahrieva nad teplotou $370\text{ }^{\circ}\text{C}$, dochádza k rozkladu



- V prípade katalyzovanej reakcie oxidom manganičitým prebiehajú reakcie:



- chloristan amónny je hygroskopický, pri zahriatí nad $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa explozívne rozkladá:

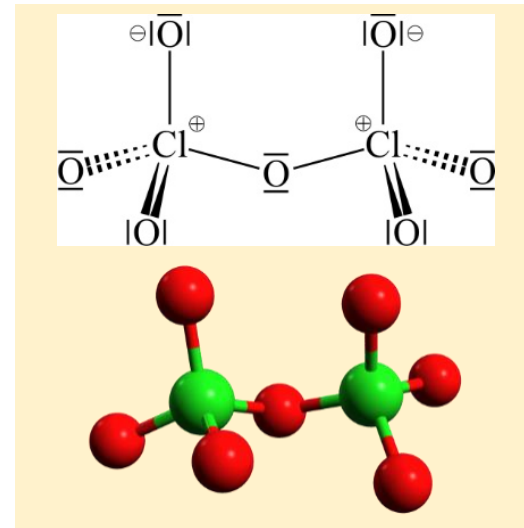
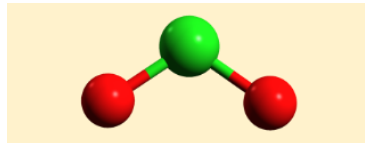
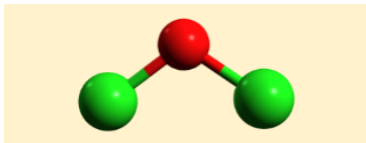
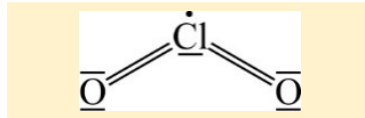
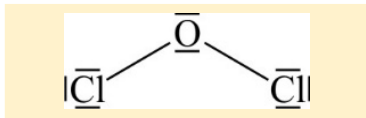


9. Oxidy halogénov.

- a. Napíšte vzorce známych oxidov chlóru v nepárnych a párných oxidačných stavoch. Uved'te, 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“.

Oxidy halogénov

- V nepárnych oxidačných stavoch poznáme oxidy Cl a Br – X_2O , X_2O_3 , Br_2O_5 a Cl_2O_7
- v párnych oxidačných stavoch – ClO , XO_2 a Cl_2O_6 .
- Všetky sú termodynamicky nestabilné s tendenciou explodovať.

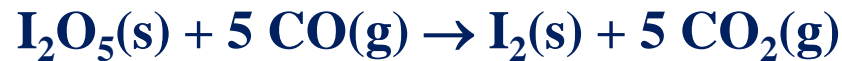


Oxidy halogénov

- Jód tvorí jediný **termodynamicky stabilný oxid I₂O₅**



- **I₂O₅ má oxidačné účinky:**



- **Vysoko toxický OF₂:**



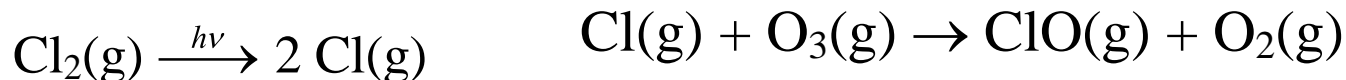
- Fluorid dikyslíka(2+) O₂F₂ (FOOF) je možné pripraviť fotolýzou zmesi F₂(l) + O₂(l)

- **Používa na získavanie Pu:**



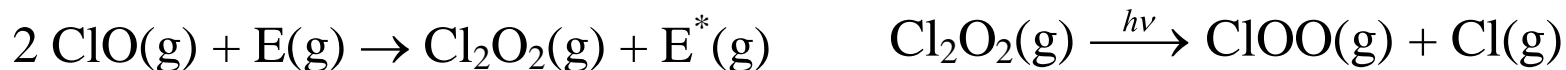
Oxid chlórnatý ClO

- ClO je dôležitá stratosferická molekula (radikálová častica) zodpovedná za vznik „ozónovej diery“ a pokles koncentrácie O₃ (Cl₂ vzniká rozpadom freónov – chlorovaných a fluorovaných derivátov uhlíkovodíkov)

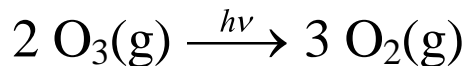


- ClO slúži ako katalyzátor regenerácie Cl.

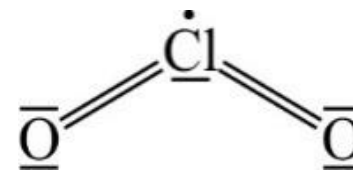
1. krok: reakcia 2 ClO za tvorby ClOOC1. Avšak k tvorbe diméru nedochádza, ak nedôjde k zrážke dvoch radikálov ClO súčasne s treťou časticou E. Častica E má za úlohu odoberať prebytok energie. Molekulou E môže byť akákoľvek molekula, obyčajne N₂ a O₂.



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

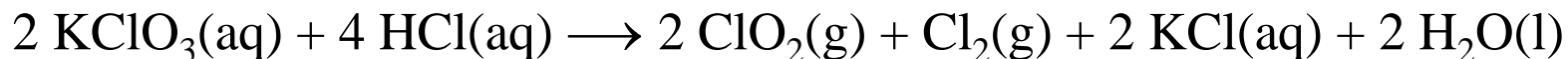


Oxid chloričitý ClO₂

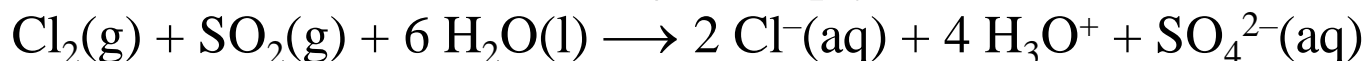


- ClO₂ je explozívny žltý plyn, ktorý **kondenzuje na tmavočervenú kvapalinu** pri 11 °C.
- ClO₂ je paramagnetická radikálová častica.

- Výroba ClO₂ v malých množstvách priamo na miestach jeho použitia:



odstraňovanie vznikajúceho plynného chlóru:

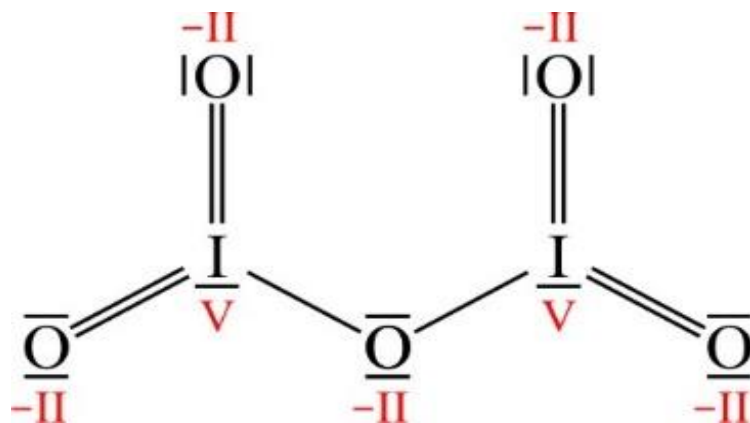


- Využitie ClO₂:
- na bielenie múky (**30-krát účinnejší ako dichlór.**)
- na bielenie celulózy pri výrobe bieleho papiera. Pri bielení **nevznikajú nebezpečné chlórované odpadové látky**, ani sa nemení štruktúra celulózy.
- **používa sa na úpravu vody pre domácnosti**, nevznikajú chlórované uhl'ovodíkové nečistoty.

Pri použití ClO₂ sa vyhneme enviromentálnym problémom, ktoré sú spojené s využívaním chlóru pri rovnakom použití.

I_2O_5

Väzby v I_2O_5 a N_2O_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 $\text{Cl}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}\text{O}^{\ominus}\text{Cl}^{\oplus}$.

