

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	He ²
L	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
M	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
N	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
O	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
P	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Q	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Nh ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Mc ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Ts ¹¹⁷	Og ¹¹⁸

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Alkalické kovy
- Lanthanoidy
- Přechodné kovy
- Polokovy
- Halogeny
- Kovy alkalických zemin
- Aktinoidy
- Kovy
- Nekovy
- Vzácné plyny



**PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Vzácné plyny, halogeny

Jan Kotek

Vzácné plyny

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	He ²
L	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
M	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
N	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
O	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
P	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Q	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Nh ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Mc ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Ts ¹¹⁷	Og ¹¹⁸

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Alkalické kovy
- Lanthanoidy
- Přechodné kovy
- Polokovy
- Halogeny
- Kovy alkalických zemin
- Aktinoidy
- Kovy
- Nekovy
- Vzácné plyny



Vzácné plyny

- He, helium
- Ne, neon
- Ar, argon
- Kr, krypton
- Xe, xenon
- Rn, radon
- Og, oganesson

Malá reaktivita dána jejich uzavřenou valenční sférou.

Též nazývány jako „inertní“ či „netečné“ plyny, i když s jejich inertností to nakonec není tak absolutní.

Výskyt v podobě izolovaných atomů.

Prvek	b.t. / K	b.v. / K
He	–	4
Ne	25	27
Ar	84	87
Kr	116	120
Xe	161	165
Rn	202	211



Výskyt vzácných plynů

- Objeveny až koncem 19. stol. při analýze vzduchu.
- Helium objeveno dříve na Slunci analýzou spektra, na Zemi nalezeno až později jako klatrát v minerálu cleveitu (UO_2).
Ve vesmíru je po vodíku nejzastoupenějším prvkem.
- Atmosféra
He 5 ppm (0,0005 %), Ne 20 ppm, Ar 0,9 %, Kr 1 ppm, Xe 0,01 ppm,
Rn stopy
Výroba Ne, Ar, Kr a Xe frakční destilací vzduchu.
- Zemská kůra
He – radioaktivní původ (α -částice)
Zemní plyn (řádově jednotky %) – tam, kde je silně radioaktivní pozadí a nepropustné nadloží; pokud se dostane do atmosféry, tak odletí.



Použití vzácných plynů

- Všechny – náplně do výbojek, laserová technika.



- He
Inertní atmosféra pro speciální bodové svařování (dobrý odvod tepla).
Náplň pneumatik letadel.
Vzducholodě, meteorologické balóny.
Kryogenní chladivo – NMR.
Nosný plyn pro GC.
- Ne
Reklamní poutače.

Použití vzácných plynů

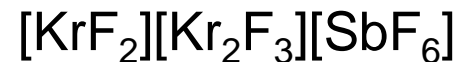
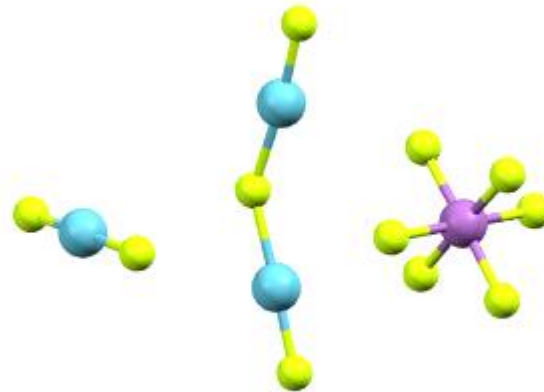
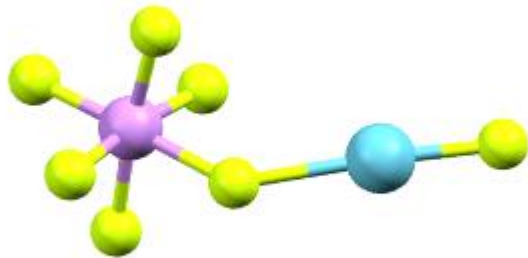
- Ar
Svařování.
Běžná chemická inertní atmosféra.
Hasící plyn – Argonit.
- Kr
 ^{81m}Kr ($\tau = 13$ s) – scintigrafie plic [generátor $^{81}\text{Rb}(\beta^+)^{81m}\text{Kr}$, $\tau = 4,5$ h].
- Xe
Anestetikum.
„Palivo“ do raketových motorů (iontové motory, elektrostatické urychlení Xe^+ na >100000 km/h).
- Rn
Lázně – pohybový aparát, klouby (Jáchymov).
Rn je dobře rozpustný ve vodě, ohřátím se uvolní – pozor na prádelny.



Sloučeniny vzácných plynů

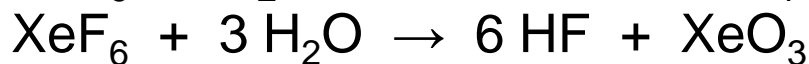
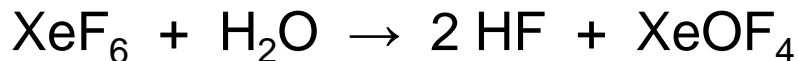
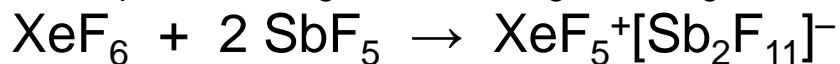
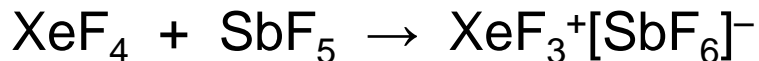
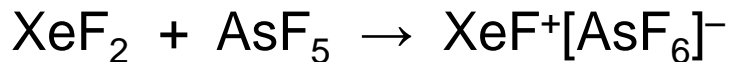
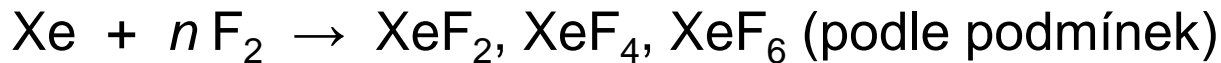
První sloučeniny připraveny v 60. letech 20. stol. ($\text{Xe}[\text{PtF}_6]$).

- He, Ne, Ar
Prakticky žádná chemie – pouze velmi nestálé produkty kolizí v molekulových paprscích stabilizované při extrémně nízkých teplotách.
- Kr
Omezeno prakticky jen na KrF_2 a odvozené sloučeniny typu:

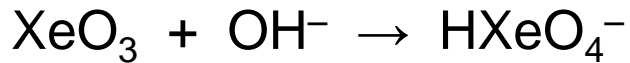


Sloučeniny xenonu

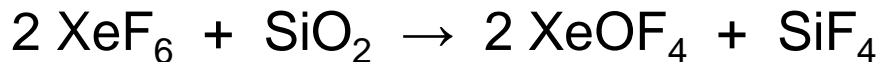
Bohatá chemie, hlavně fluoridy a oxidy a odvozené deriváty, známé jsou též sloučeniny s vazbami Xe–kov (Au, Hg), Xe–N, Xe–C.
Tvar molekul většinou odpovídá VSEPRu.



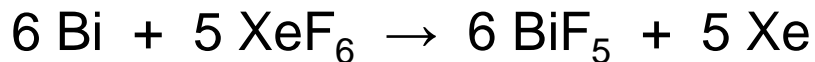
Sloučeniny xenonu



S XeF_6 nejde pracovat ve skle, s ostatními s opatrností ano:



Silná oxidační a fluorační činidla, nezanechávají bordel (vybublá Xe).



$$E^\circ(\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3) = 2,1 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{XeO}_3/\text{Xe}) = 2,4 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{XeF}_6/\text{Xe}) = 2,6 \text{ V}$$

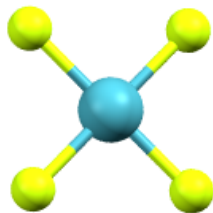
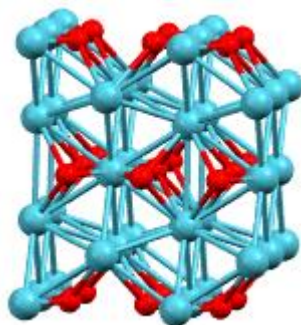
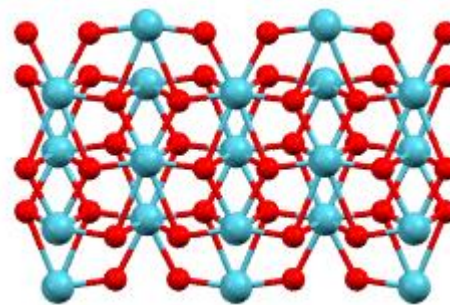
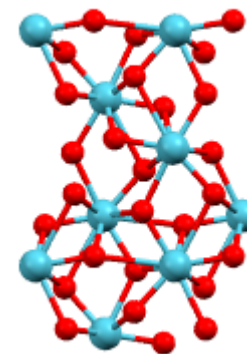
$$E^\circ(\text{HXeO}_6^{3-}/\text{HXeO}_4^-) = 0,9 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HXeO}_4^-/\text{Xe}) = 1,3 \text{ V}$$

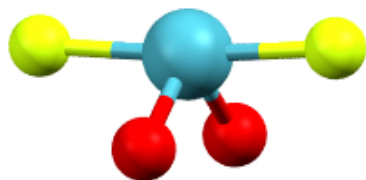
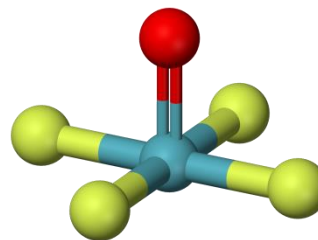


Sloučeniny xenonu

Fluoridy molekulové i v pevném stavu, oxidy „polymerní“ (kratší kontakty mezi molekulami – zesíťování).

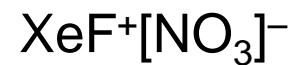
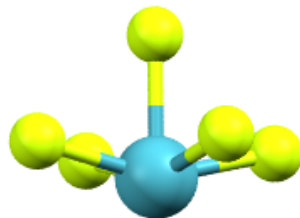
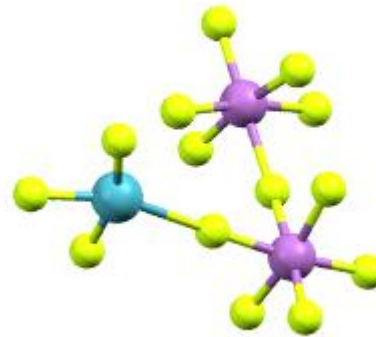
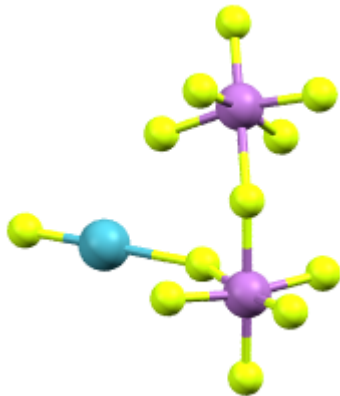

 XeF_2

 XeF_4

 Xe_3O_2

 XeO_2

 XeO_3

Smíšené fluoridy-oxidy molekulové i v pevném stavu.


 XeF_2O_2

 XeOF_4

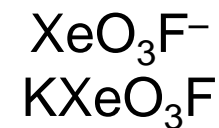
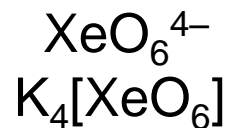
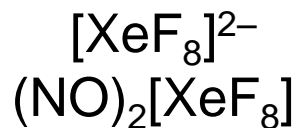
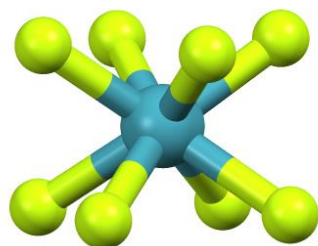
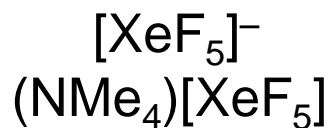
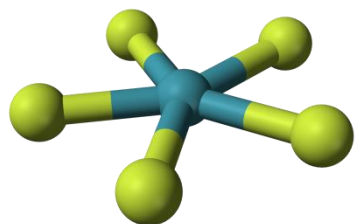
Sloučeniny xenonu

Adukty s Lewisovými kyselinami (AsF_5 , SbF_5 , PtF_4 , silné oxokyseliny) – xenonový fragment je kationtový.

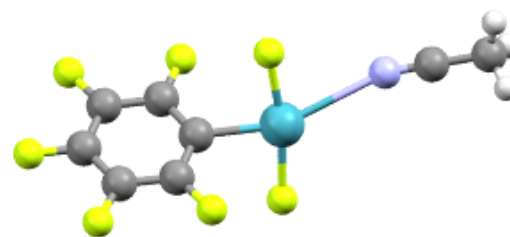


Sloučeniny xenonu

Soli s xenonem jako součástí aniontu – komplexní fluoridy, oxokyseliny.



Další sloučeniny.



Halogeny

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	He ²
L	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
M	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
N	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
O	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
P	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Q	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Nh ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Mc ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Ts ¹¹⁷	Og ¹¹⁸

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- Alkalické kovy
- Lanthanoidy
- Přechodné kovy
- Polokovy
- Halogeny
- Kovy alkalických zemin
- Aktinoidy
- Kovy
- Nekovy
- Vzácné plyny



Halogeny

- F, fluor
- Cl, chlor
- Br, brom
- I, jód
- At, astat
- Ts, tennessin

Vysoká elektronegativita (chybí 1 elektron k uzavření elektronové konfigurace).

Ve volném stavu dvouatomové molekuly.

F_2 a Cl_2 žlutozelený a světle zelený plyn, Br_2 temně hnědá kapalina, I_2 lesklé temné pevně.

Prvek	b.t. / K	b.v. / K	X_{Pauling}	X_{Allen}	$r_{\text{kovalentní}} / \text{Å}$	$r_{\text{ion}}(X^-) / \text{Å}$
F	54	85	4,0	4,2	0,71	1,33
Cl	172	239	3,1	2,9	0,99	1,81
Br	266	332	3,0	2,7	1,14	1,96
I	387	457	2,7	2,4	1,33	2,20
At	—	—	2,2	2,4	—	—



Výskyt halogenů

- F: 13. nejzastoupenější, 0,06 %
Nerozpustné minerály – fluorit CaF_2 , kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (i když v přírodě už díky činnosti člověka „vymřel“).
- Cl: 19. nejzastoupenější, 0,02 %
Rozpustné minerály (mořská voda) – halit NaCl , sylvín KCl .
- Br: 2,4 ppm (Sn 2,3 ppm, Eu 2 ppm, Ta 2 ppm)
Mořská voda. Jezerní sedimenty.
- I: 0,45 ppm (As 1,8 ppm, Sb 0,2 ppm)
Mořská voda. Slaná ložiska – chilský ledek (NaNO_3 s obsahem IO_3^-).
- At: nejméně zastoupený přírodní prvek
V celé zemské kůře se odhaduje ~ 1 g, přechodně vzniká v rozpadových řadách, rozptýlený v radioaktivních minerálech.



Použití halogenů

- F
 - Jaderný průmysl (separace izotopů uranu přes UF_6).
 - Výroba polymerů (teflon).
 - Výroba freonů (smíšené F,Cl-uhlovodíky $\text{C}_1\text{--C}_3$).
 - Výroba hliníku (syntetický kryolit jako „rozpuštědlo“ pro bauxit).
 - SF_6 jako plynný izolant.
 - Leptání skla (HF , už od 18. stol.).
 - Fluoridace vody (F^-).
 - Zubní pasty, ústní vody (F^-).
- Cl
 - Potravinářský průmysl (NaCl).
 - Výroba polymerů (PVC, fosgen – polykarbonáty, polyuretany).
 - Dezinfekce vody (Cl_2 , NaClO , „bazénová“ chemie).
 - Bělení (Cl_2 , ClO_2).
 - Rozpuštědla (dichlormethan, chloroform, tetrachlorethan...).



Použití halogenů

- Br
Retardéry (zpomalovače) hoření, samozhášecí přísady (polybromované organické látky, např. perbromdifenylether).
První antiepileptika (NaBr; před 100 lety nahrazen barbituráty).
Organický průmysl – alkylační činidla.
- I
Potravinářský průmysl – potravní doplněk pro prevenci strumy a nastavení správné činnosti štítné žlázy (jodizace soli – KI, NaIO₃).
Dezinfekce (jódová tinktura, I₂ v ethanolu).
Radiační ochrana (jodidové tablety – pozor, nechrání před radioaktivitou, ale vysytí organismus neradioaktivním jódem, takže při kontaminaci prostředí radioaktivními izotopy jódu je člověk nevstřebá a nezabuduje si do hormonů).
Kontrastní látky pro RTG (polyjodované aromatické sloučeniny).
Organický průmysl – alkylační činidla.



Fluor

CaF_2 fluorit, z fleue (lat.) = téci, minerál používaný pro usnadnění tavby kovových rud už od počátku 16. století.



Identifikován jako chloru podobný prvek začátkem 19. stol., ale volný fluor připraven až 1866 (Henri Moissan, NC 1906).

Ukrutně reaktivní [alt. název ftor z ftorios (řeč.) = destrukce], reaguje i s inertními plyny (Kr, Xe) a hoodně jedovatý.

Elementární se nedá pořádně uchovávat, komplikovaná manipulace – speciální pasivované aparatury (sklo ale chvíli vydrží, pokud není ve fluoru HF).



Fluor

Výroba F₂:

Elektrolýzou KF v HF (bezvodý, vznikající fluor by reagoval s vodou), ocelová nádoba jako katoda, uhlíková anoda, lamely zamezující styku plynů H₂ a F₂.

Příprava F₂ (občas i výroba), na suché cestě:



Dost náročná práce, v Česku je jen několik málo laboratoří, které mají vybavení na práci s elementárním fluorem (speciální korozivzdorné oceli, Monelův kov – slitina Ni/Cu).



Chlor

NaCl (halit) znám odnepaměti (solení je doloženo už 6000 let př. n. l.).

Volný Cl₂ připraven poprvé Carlem Wilhelmem Scheelem (1774, omylem, při rozpouštění burelu/pyrolusitu v HCl během pokusu o izolaci manganu).

Chlóros (řeč.) = zelenožlutý.

Hodně jedovatý.

Může mít kladné oxidační číslo (+I, +III, +IV, +V, +VII) ve sloučeninách s fluorem, kyslíkem a dusíkem (byť názvoslovně jsou to chloridy dusíku a ne nitridy chloru, ale jejich hydrolýza poskytuje amoniak a oxidy chloru, nikoliv chlorovodík a oxidy dusíku).

Výroba Cl₂:

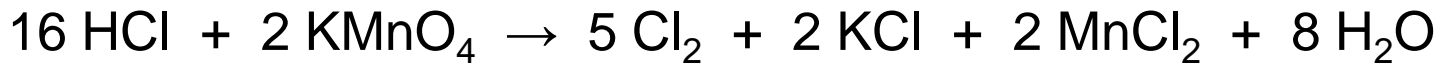
Elektrolýza vodného roztoku NaCl s oddělením elektrodových prostorů.



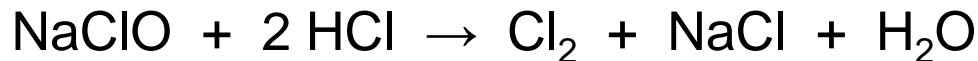
Chlor

Příprava Cl₂:

Oxidace HCl burelem nebo manganistanem.

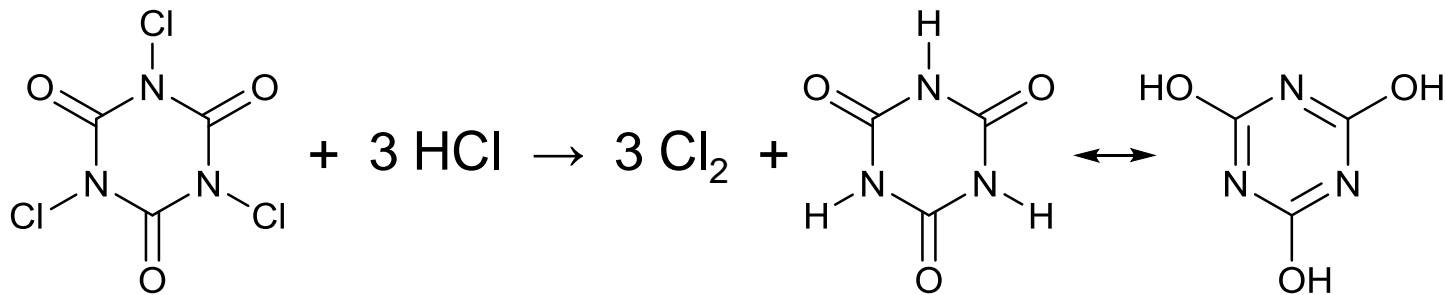


Reakce Sava s HCl.



použitelné pro chlorování latexového oblečení

Bazénová chemie – rozklad kyseliny trichlorisokyanurové.



Brom

Objeven popelu mořských řas v 1. pol. 19. stol., ale byl původně považován za ICl (chlor i jód byly tou dobou už známé). Btw., obě sloučeniny vyhlížejí dost podobně – temně hnědé kapaliny.

Pestrá škála oxidačních čísel (–I, +I, +III, +IV, +V, +VII).

Název z brómos (řeč.) = smrad.

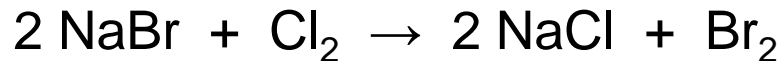


Br₂

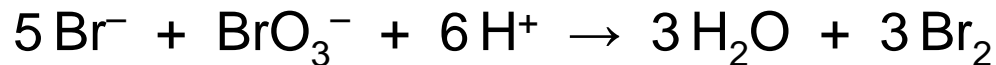
ICl

Výroba Br₂:

Oxidace bromidů (matečné louhy po krystalizaci NaCl z mořské vody) chlorem:



Příprava Br₂:



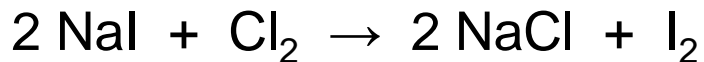
Jód

Objeven v popelu mořských řas, víceméně náhodou při zpracování surovin pro výrobu střelného prachu. Převážně jako I^- v mořské vodě, ale i jako IO_3^- v ložiscích ledku.

Název z iódés (řeč.) = fialový.

Výroba I_2 :

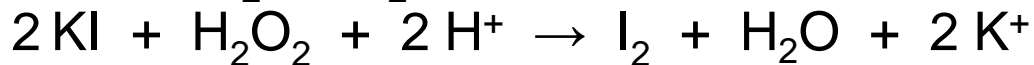
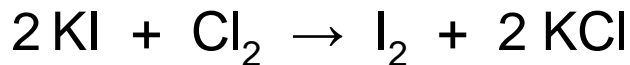
Podobně jako Br_2 z matečných louhů po krystalizaci NaCl:



Redukcí jodičnanu z chilského ledku:



Příprava I_2 :



Astat

Několik desítek izotopů (hmotnostní číslo 191–229).

Nejdéle žijící:

$$^{210}\text{At}: \tau_{1/2} = 8,1 \text{ h}$$

$$^{211}\text{At}: \tau_{1/2} = 7,2 \text{ h}$$

$$^{209}\text{At}: \tau_{1/2} = 5,4 \text{ h}$$

$$^{208}\text{At}: \tau_{1/2} = 1,6 \text{ h}$$

$$^{207}\text{At}: \tau_{1/2} = 1,8 \text{ h}$$

PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE
Published by the American Physical Society

Journals Authors Referees Browse Search Press

Artificially Radioactive Element 85

D. R. Corson, K. R. MacKenzie, and E. Segrè
Phys. Rev. **58**, 672 – Published 15 October 1940

4

Twitter Facebook More

Article References Citing Articles (36) PDF Export Citation

>

ABSTRACT

Bismuth bombarded with 32-Mev alpha-particles becomes radioactive. Two ranges of alpha-particles are emitted, one of 6.55 cm and one of 4.52 cm. These two alpha-particles are not genetically related. There are also x-rays which show the absorption characteristics of polonium x-rays. All these radiations separate together chemically as element 85, and all show the same half-life of 7.5 hours. The probable explanation of these effects is the following: Bi^{209} , by an $(\alpha, 2n)$ reaction, goes to $^{85}_{211}\text{At}$, which decays either by K -electron capture to actinium C (Po^{211}) or by alpha-particle emission (range 4.5 cm) to Bi^{207} . The 6.5-cm alpha-particles are those of actinium C'. According to this scheme the second branch from $^{85}_{211}\text{At}$ leads to Bi^{207} which should decay to Pb^{207} . As yet we have been unable to find this activity. We discuss the chemical properties of element 85 and show that in general its behavior is that of a metal.

Received 16 July 1940

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.672>

©1940 American Physical Society

Issue
Vol. 58, Iss. 8 — October 1940

Reuse & Permissions

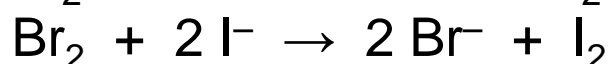
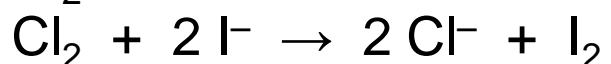
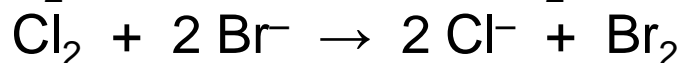
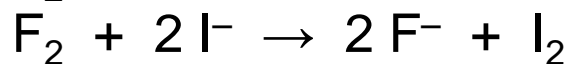
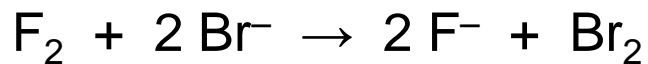
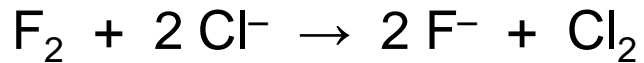
Access Options
[Buy Article »](#)
[Get access through a U.S. public or high school library »](#)
[Log in with a username/password provided by your institution »](#)

Některé reakce indikují, že je podobný jódu (koprecipitace s nerozpustnými sloučeninami jódu), ale makroskopicky se chemie dělat nedá.



Trendy v reaktivitě halogenů

- Oxidační činidla; oxidační schopnost směrem dolů klesá (klesá elektronegativita):



Pozn.: byť některé přístupy k elektronegativitě udávají $X_{\text{Cl}} > X_{\text{N}}$, fakticky platí opak, $X_{\text{Cl}} < X_{\text{N}}$. Hydrolýza Cl–N vazby poskytuje Cl–OH a H–N, nikoliv HCl a N–OH.

- Směrem dolů roste kyselost HX.
- Směrem dolů roste stabilita vyšších oxidačních stavů.



Oxidační čísla halogenů

- Typické oxidační číslo skupiny je $-I$, fluor ve svých sloučeninách ani jiné mít nemůže.
- Halogenidy mohou být iontové i kovalentní.
- Těžší halogeny mohou mít i kladná oxidační čísla, typicky s kyslíkem, dusíkem a elektronegativnějším halogenidem. Sloučeniny mají kovalentní charakter.
- Oxidační čísla typicky skáčou o 2 jednotky (výjimkou je radikálový oxid chloričitý, ClO_2).

$-I$	F	0					
$-I$	Cl	0	I	III	IV	V	VII
$-I$	Br	0	I	III	(IV)	V	VII
$-I$	I	0	I	III		V	VII

Interhalové sloučeniny (YX_n)

- Připravitelné obvykle přímým slučováním.

ClF , ClF_3 , ClF_5 (ClF je celkem stálý, ale ClF_3 zapaluje i azbest a beton)

BrF , BrF_3 , BrF_5

IF , IF_3 , IF_5 , IF_7

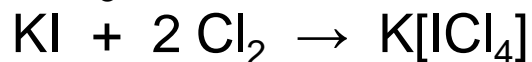
$BrCl$

ICl , I_2Cl_6 (ICl zmátl lidi při objevu bromu, ono YX jsou obecně podobné X_2)

IBr

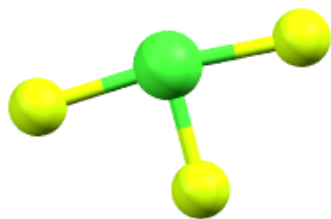
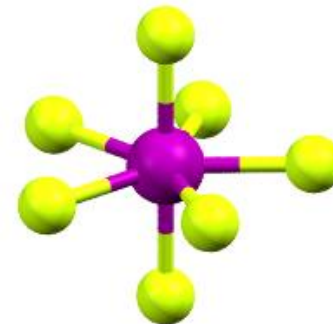
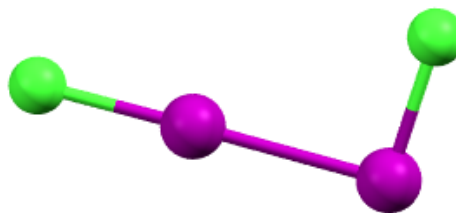
Hydrolýza podle polarity: $ClF + H_2O \rightarrow HF + HClO$

- I odvozené koordinační sloučeniny:



Interhalové sloučeniny

- Tvar odpovídá VSEPR.

 ClF_3  IF_5  IF_7  BrCl  ICl  I_2Cl_6

Halogenovodíky

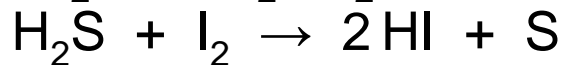
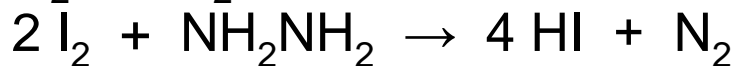
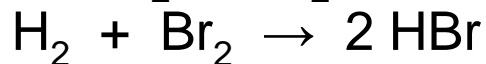
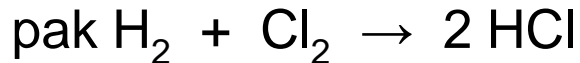
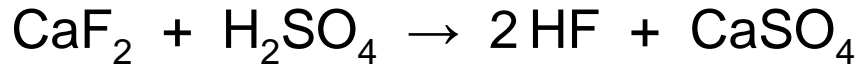
- Dodávány jako vodné roztoky, buď jako nasycené při běžné teplotě, nebo s azeotropní koncentrací (azeotrop s nejvyšší teplotou varu). (Azeotrop = kapalná směs, jejíž pára má stejné složení jako kapalina, tj. jednotlivé složky nelze destilací vyčistit. Azeotropem s nejnižší teplotou varu je např. 96% aq. ethanol.)
- HF a HCl stálé, HBr se snadno rozkládá světlem, HI je nestabilní vůči rozkladu na prvky.

HX	b.v.	w(aq. komerční)	b.v.(aq. komerční)	pK_A
HF	293 K (19 °C)	48 % 38 %	dýmá 112 °C	3,4
HCl	188 K (-85 °C)	36–38 % 20 %	dýmá 110 °C	-7
HBr	207 K (-66 °C)	48 %	126 °C	-9
HI	238 K (-35 °C)	57 %	127 °C	-11

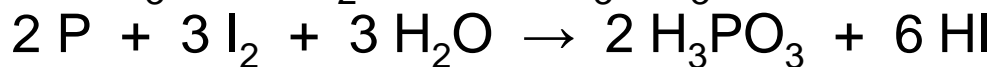
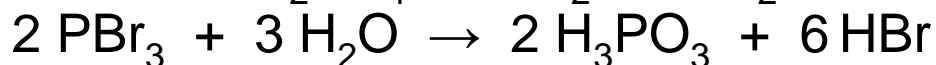
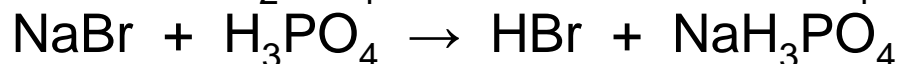
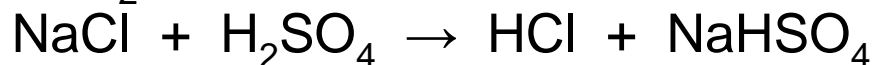


Halogenovodíky

■ Výroba



■ Příprava

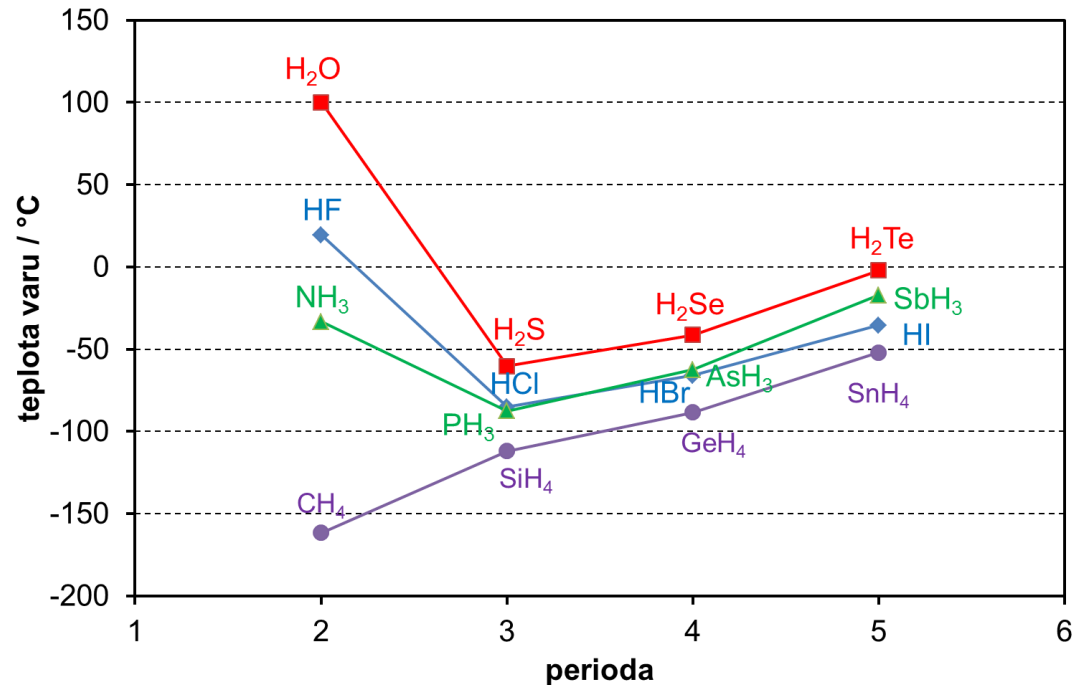


Fluorovodík

Fluor je malý, velikostí menší než kyslík. Díky tomu tvoří extrémně silné vodíkové vazby. Proto fluorovodík jen nerad půjčuje svůj proton vodě, dělá stabilní iontové páry $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{F}^-$, případně sdílí proton s ostatními fluoridy. Koncentrace volného je H_3O^+ velmi nízká. HF je proto slabou kyselinou ($\text{p}K_{\text{A}} = 3,5$).

HF má relativně vysokou teplotu varu ($19,5\text{ }^\circ\text{C}$).

HF lze použít jako rozpouštědlo, které rozpouští obdobně jako voda.



Halogenidy

Binární sloučeniny prvků (kromě N, O a H) s halogenem.

- S *s*-prvky:
Většinou rozpustné (výjimky MF_2), s vodou nereagují, pouze disociují na ionty a krystalizují zpět ve stejné podobě.
NaF, NaCl, NaBr, NaI...
- S *p*-prvky – nekovy:
Kovalentní, s vodou obvykle hydrolyzují (výjimky CX_4 , SF_6), tvoří halogenovodík a odpovídající oxokyselinu.
 BF_3 , SiF_4 , PCl_3 , PCl_5 , SF_4 ...
- S *p*-prvky – kovy:
Polymerní, můstky $-\text{X}-\text{M}-\text{X}-\text{M}-$, kovalentní charakter.
Některé hydrolyzují a krystalují jako hydráty (AlX_3), některé se rozpouští a krystalizují zpět v bezvodé podobě (SnX_2 , PbX_2).



Halogenidy

Binární sloučeniny prvků (kromě N, O a H) s halogenem.

- S *d*- a *f*-prvky

Některé molekulové, kovalentní charakter, s vodou většinou hydrolyzují (např. TiCl_4), ale nemusí (HgCl_2).

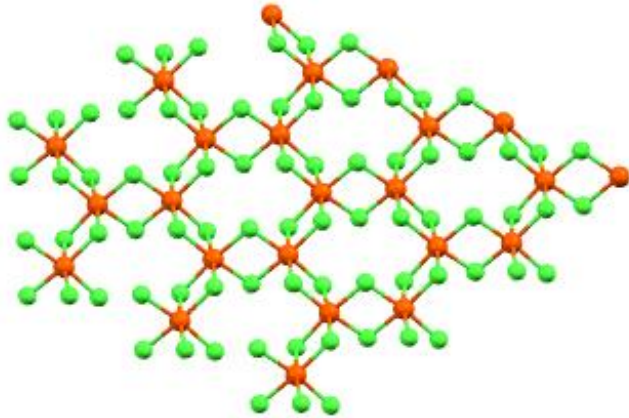
Většina 2D nebo 3D polymerní s můstky $-\text{X}-\text{M}-\text{X}-\text{M}-$, kovalentní charakter, obtížně rozpustné, s vodou se hydrolyzují a zpětně většinou vykrystalují jako hydráty.

Hydráty – iontové, ve vodě disociují na aquaionty; takového soli tvoří většina *d*- a *f*-prvků.

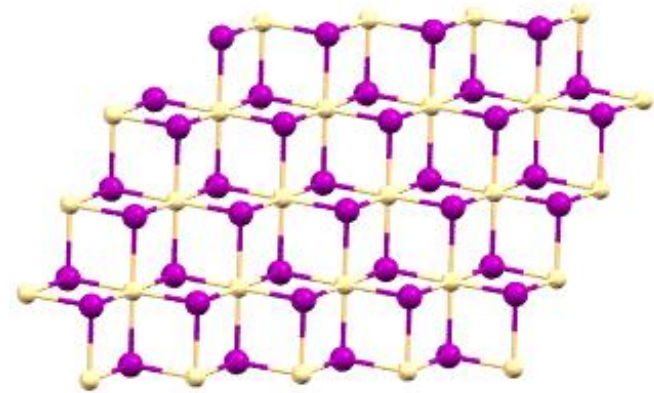


Halogenidy

- Příklady polymerních struktur s *d*- a *f*-prvky
2D

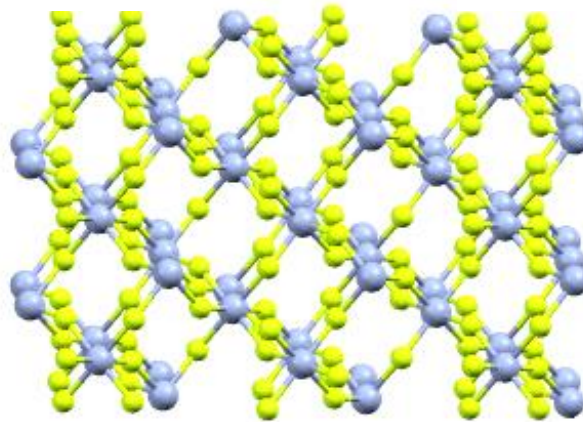


FeCl_3



CdI_2

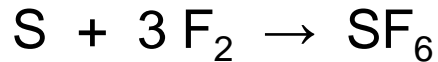
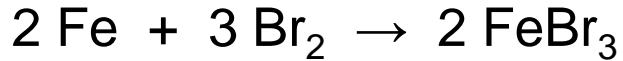
3D



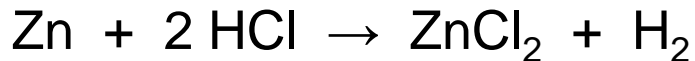
CrF_3

Příprava halogenidů

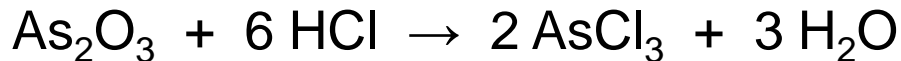
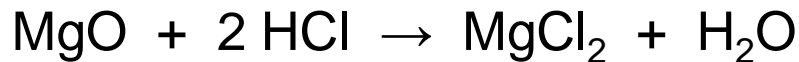
- Reakce prvku (kovu i nekovu) s halogenem



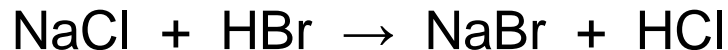
- Reakce neušlechtilého kovu s halogenovodíkem



- Reakce oxidu nebo hydroxidu kovu s halogenovodíkem

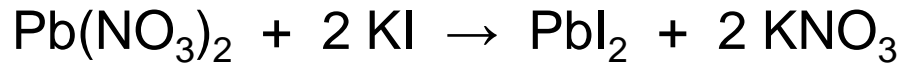
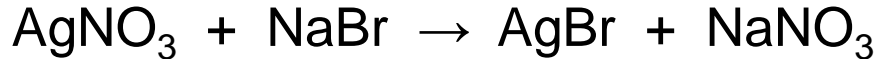


- Rozklad soli slabé kyseliny halogenovodíkem (i vytlačení těkavějšího halogenovodíku)

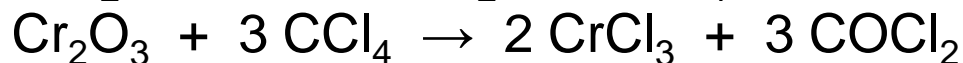
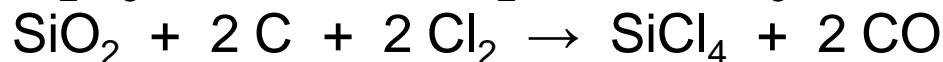
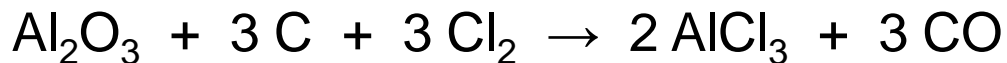


Příprava halogenidů

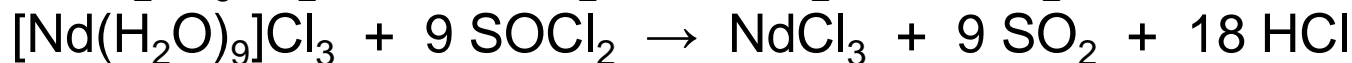
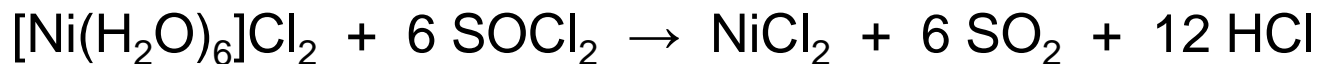
- Srážení nerozpustného halogenidu (CaF₂, PbCl₂, AgCl, TlCl, Hg₂Cl₂...)



- Chlorace oxidů



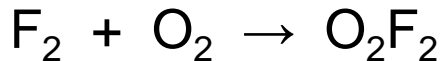
- „Sušení“ hydrátů



Oxidy halogenů

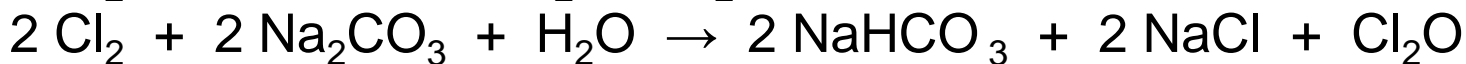
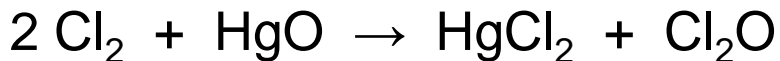
■ Fluor

Fluorid kyslíku, difluorid dikyslíku – nestálé, rozklad za vývoje O₂

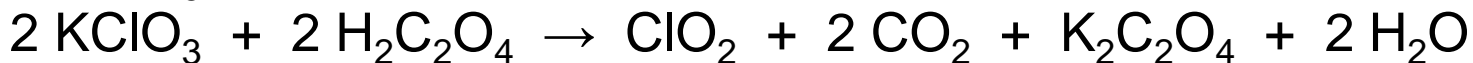
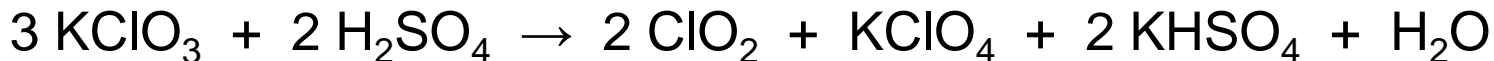


■ Chlor

Cl₂O – explozivní plyn, lomená molekula, anhydrid HClO

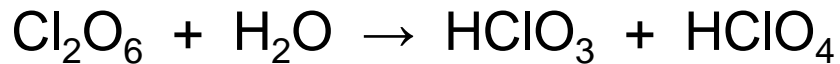
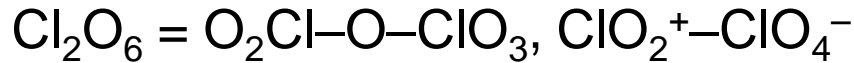


ClO₂ – explozivní plyn, lomená molekula, radikál

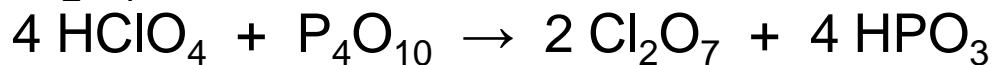


Oxidy halogenů

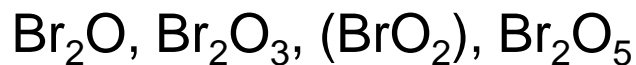
- Chlor



Cl_2O_7 – nejstálější z oxidů, anhydrid HClO_4

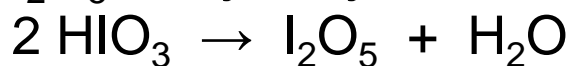


- Brom – nestálé



- Jód

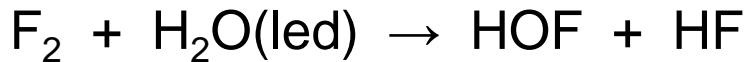
I_2O_5 – nejstálější z oxidů, bílá krystalická látka



Oxokyseliny halogenů

- Fluor

HOF – „kyselina fluorná“ = fluorid hydroxyly



- Chlor, brom a jód

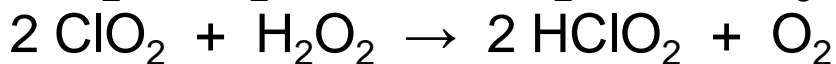
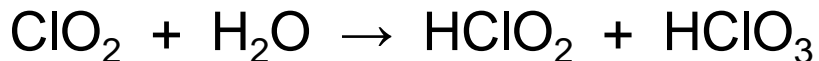
HXO

v čisté vodě reakce $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HX} + \text{HXO}$ prakticky neběží
(z chlorové vody krystalizuje po ochlazení klatrát chloru v ledu,
 $\text{Cl}_2 \cdot 7\frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$)



NaClO – Savo, Ca(Cl)(ClO) – chlorové vápno

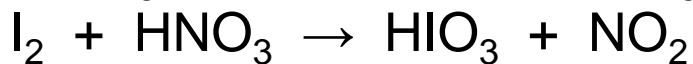
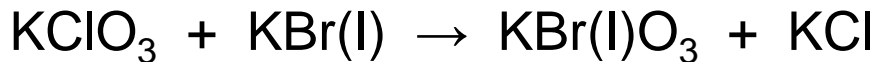
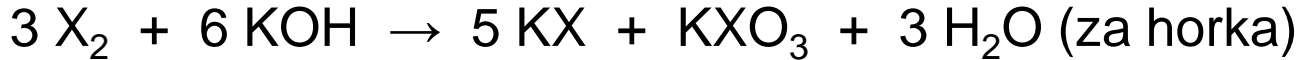
HClO₂



Oxokyseliny halogenů

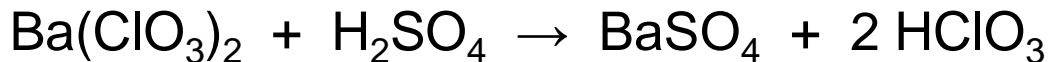
- Chlor, brom a jód

HXO_3 – HClO_3 a HBrO_3 stálé jen v roztoku, HIO_3 krystalická látka



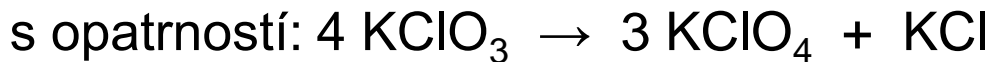
Volné kyseliny:

reakce barnatých solí s kyselinou sírovou



iontoměniče (katexy)

KClO_3 – travex, pyrotechnika, KBrO_3 – bromátometrie, příprava bromu



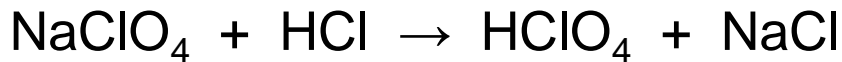
Oxokyseliny halogenů

- Chlor, brom a jód

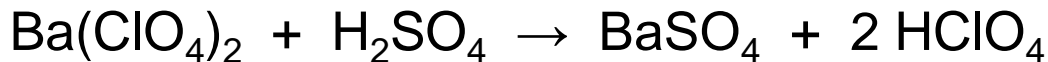
HClO_4 – nekoordinující anion, fyzikálně-chemická měření, komerční 70 %

Výroba:

Anodická oxidace chloru

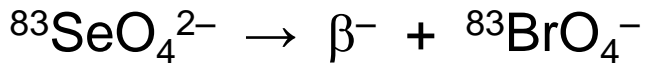


Příprava:

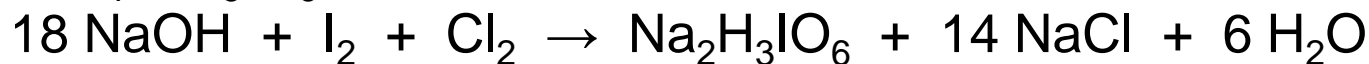


NH_4ClO_4 – raketové palivo

HBrO_4

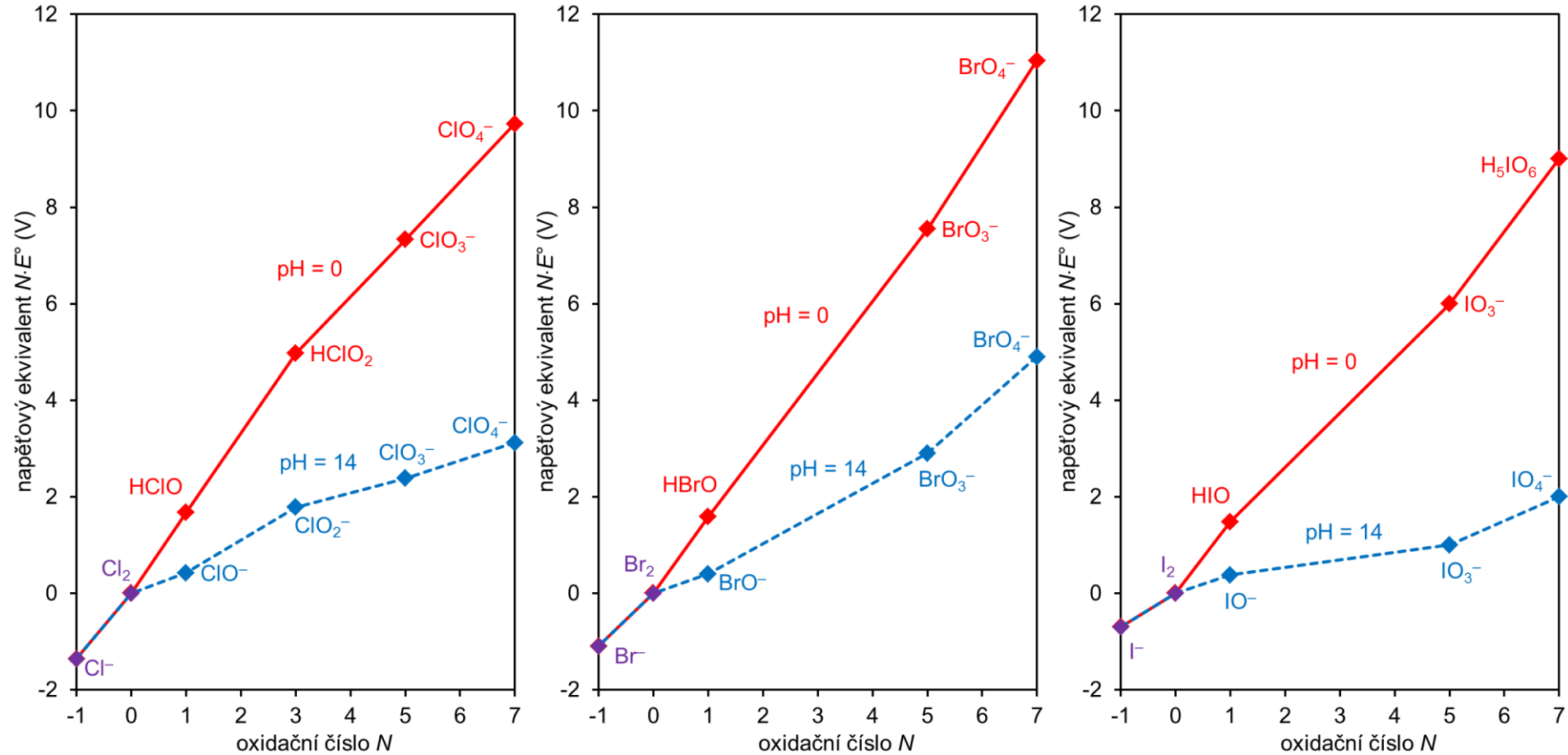


$\text{HIO}_4 - \text{H}_5\text{IO}_6$



Oxokyseliny halogenů

Kinetika oxidace vzrůstá v řadě $\text{ClO}_4^- < \text{BrO}_4^- < \text{IO}_4^-$.



Halogen-oxidy halogenů a příbuzné deriváty

Fluorid-oxidy, trifluorid-oxidy, deriváty kyselin

	F	Cl	Br	I
FXO	—	FCIO	—	—
FXO ₂		FCIO ₂	FBrO ₂	FIO ₂
FXO ₃		FCIO ₃	FBrO ₃	FIO ₃
F ₃ XO		F ₃ ClO	F ₃ BrO	F ₃ IO
F ₃ XO ₂		F ₃ ClO ₂	—	F ₃ IO ₂
XOCIO ₃	FOCIO ₃	ClOCIO ₃	BrOCIO ₃	IOClO ₃
XOSO ₂ F	FOSO ₂ F	ClOSO ₂ F	BrOSO ₂ F	IOSO ₂ F
XONO ₂	FONO ₂	ClONO ₂	BrONO ₂	IONO ₂



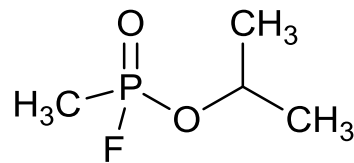
Další sloučeniny fluoru

Na rozdíl od ostatních halogenů tvoří stabilní vazbu s uhlíkem.

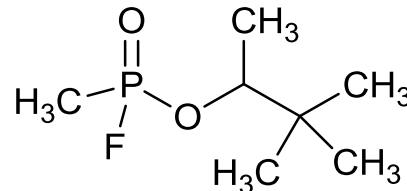
teflon $[-CF_2-CF_2]_n-$, freony

Podobná energie (stabilita) vazeb Si–F a Si–O – proto HF rozpouští křemen (sklo). Navíc je SiF_4 těkavý – při reakci HF(g) se sklem tak odtěká a sklo je definovaně oleptané.

Relativně stabilní vazby P–F – mnohem pomalejší hydrolyza než u ostatních P–X. Mohou selektivně fosforylovat alkoholy – např. nervové jedy (inhibitory acetylcholinesterázy).



sarin



soman

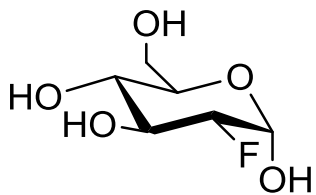
Další sloučeniny fluoru

HF je sice slabá kyselina, ale extrémně žíravá vůči tkáni. Fluoridy jsou toxické (nerozpustnost CaF_2).

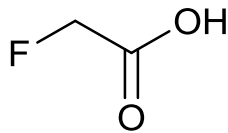
V malém množství F^- vytvrzují zubní sklovinu [pevnější fluoroapatit oproti normálnímu hydroxoapatitu, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$] a také hubí bakteriální plak.

Díky stabilitě C–F vazeb se může nahrazovat OH skupina v organických sloučeninách atomem F.

Díky podobné velikosti F a O může oblnout biochemické rozlišovací mechanismy molekul a vést k nepředloženostem.



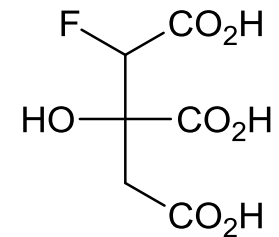
2-fluor-2-deoxyglukóza



kyselina fluorooctová

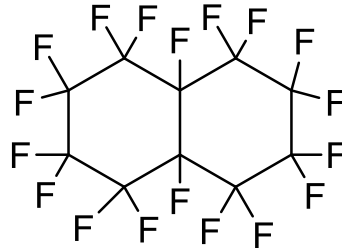


Dichapetalum cymosum



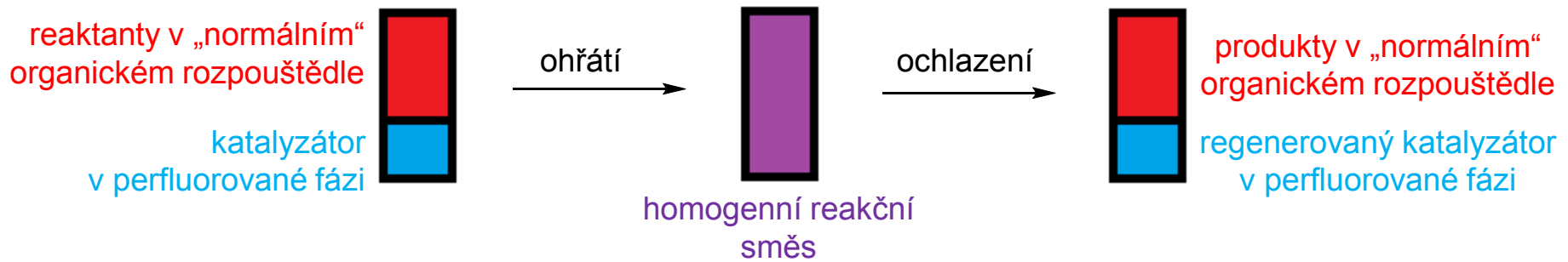
Další sloučeniny fluoru

Perfluorované uhlovodíky překvapivě dobře rozpouští kyslík.
„umělá krev“ (mikroemulze ve vodě)



perfluordekalin

Perfluorované uhlovodíky jsou totálně nerozpustné ve vodě a jen obtížně se mísí s organickými rozpouštědly – za tepla lépe, za studena méně.
katalýza ve fluorovaných dvoufázových systémech



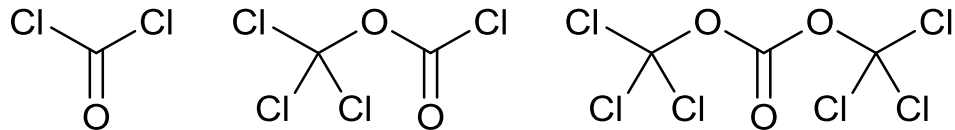
Další sloučeniny chloru

- Bojové chemické látky

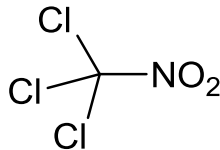
Chlor, Cl_2 – 22.4.1915, Ypre (Fritz Haber)

Fosgen (shnilé seno) – často ve směsi s chlorem (Victor Grignard)

Difosgen, trifosgen

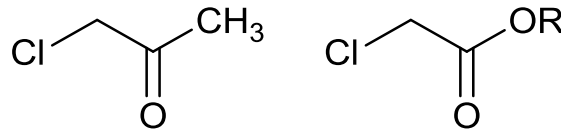


Chlorpikrin (mucholapka)



Chlorkyan, ClCN

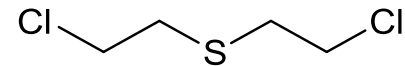
Chloraceton, chloracetáty



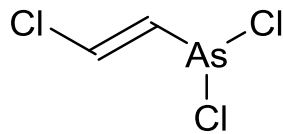
Další sloučeniny chloru

- Bojové chemické látky

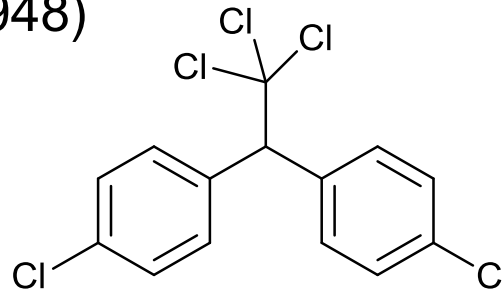
Yperit (hořčičný plyn) – 12.7.1917 Ypre



Lewisit (pelargonie)



- DDT (Paul Müller, NC 1948)



- Přírodní chlorderiváty – známo cca 4000 látek. CH₃Cl – produkováno tropickými stromy (Dipterocarpaceae), řádově Mt/rok.

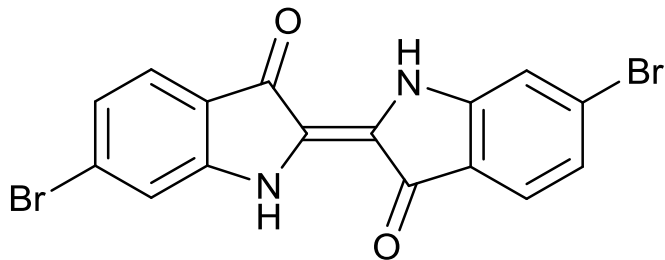
Další sloučeniny bromu

Přírodní bromderiváty – málo časté.

CH_3Br – dříve široce používaný pesticid, ale ničí ozónovou vrstvu.

Produkovaný některými rostlinami (mořské řasy, ale i brukvovité rostliny).

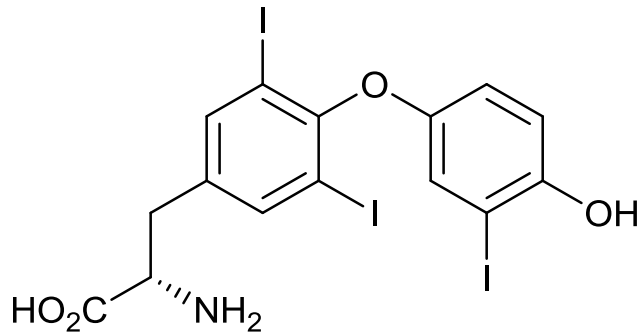
Dibromindigo – královský purpur (ostranka jaderská).



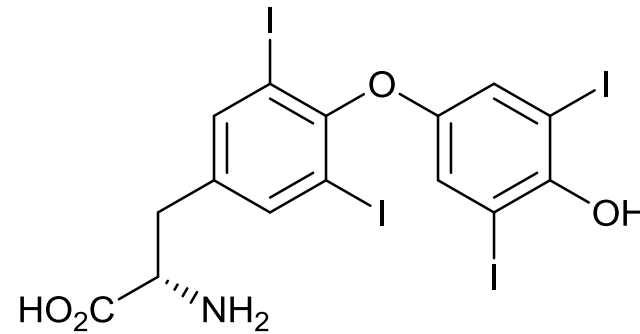
Další sloučeniny jódu

Hormony štítné žlázy.

Trijodthyronin

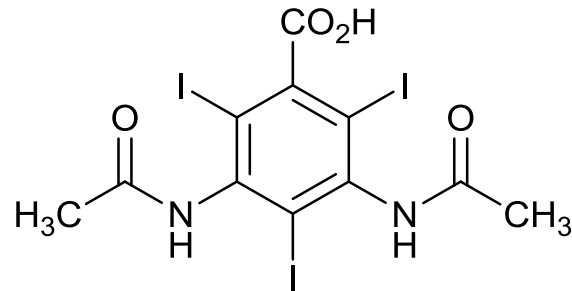


Thyroxin



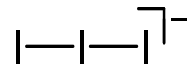
Jodidové tablety nejsou ochrana před zářením, ale před ^{131}I .
Neradioaktivní (jediný stabilní) izotop ^{127}I vysytí štítnou žlázu.

Kontrastní látky pro CT.
Diatrizoová kyselina

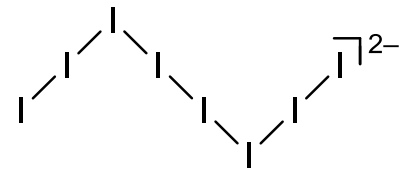
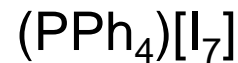
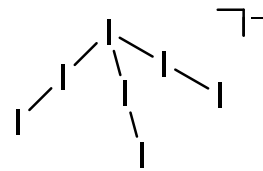
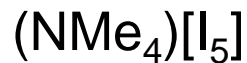
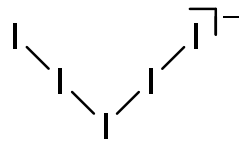
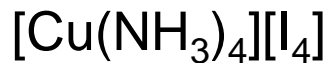
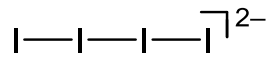


Další sloučeniny jódu

Polyiodidy.



KI_3 – Lugolův roztok (detekce škrobu)



Jododusík $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$