

HALOGENI ELEMENTI

Periodic table showing elements. Halogens are highlighted in red: F (9), Cl (17), Br (35), I (53), At (85), and Uus (117).

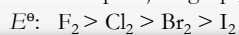
HALOGENI ELEMENTI

- 17. grupa Periodnog sistema elemenata.
- Zajednički simbol **X**.
- Ne nalaze se u prirodi u elementarnom stanju (zbog velike reaktivnosti), već u obliku:
 - F → minerala fluorita (CaF_2)
 - Cl → minerala halita (NaCl) i Cl^- -jona u morskoj vodi
 - Br → Br^- -jona u prirodnim vodama
 - I → I^- -jona u prirodnim vodama, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ i NaIO_3 uz čilsku šalitru (NaNO_3)

SVOJSTVA

Elektronska konfiguracija **ns^2np^5**

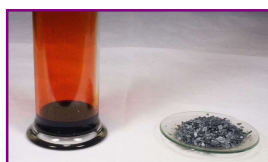
- Najreaktivniji** elementi u PSE → za postizanje stabilne elektronske konfiguracije narednog plemenitog gasa potreban je samo 1 e^- .
- U odgovarajućoj periodi imaju **najveće vrednosti energije jonizacije i elektro-negativnosti**, kao i **najveći afinitet prema elektronu**.
- Jaka oksidaciona sredstva**.
- Reaktivnost i oksidaciona sposobnost opadaju u grupi, sa porastom Z.



HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- U elementarnom stanju javljaju se kao dvoatomski molekuli X_2 .
 - Fluor → gas, svetložute boje
 - Hlor → gas, zelenožute boje
 - Brom → tečnost, smeđe boje
 - Jod → čvrsta supstanca, tamnoljubičaste boje, metalnog izgleda
 - Astat → radioaktivni element, vrlo redak



© TMF

3

HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- Sa porastom veličine molekula i broja elektrona, raste polarizabilnost molekula i time jačina međumolekulskih (Londonovih) sila:
 - rastu temperature topljenja (t_m) i ključanja (t_b) u grupi,
 - F_2 i Cl_2 su gasovi, Br_2 je tečan, a I_2 čvrst.

Element	Relativna veličina	$t_m, ^\circ C$	$t_b, ^\circ C$	Agregatno stanje
F_2		-219	-188	g
Cl_2		-101	-34	g
Br_2		-7	60	l
I_2		114	185	s

© TMF

4

HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- Dobra rastvorljivost u organskim rastvaračima (mogućnost ekstrakcije iz vode).
- Mala rastvorljivost u vodi → rastvori se nazivaju hlorna, bromna i jodna voda, a koriste se kao zamena za elementarne halogene.



I_2 u: $CHCl_3$ H_2O H_2O
(+ skrob)

Dokazna reakcija
(sa skrobom gradi
adiciono jedinjenje
plave boje)

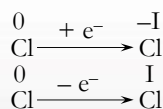
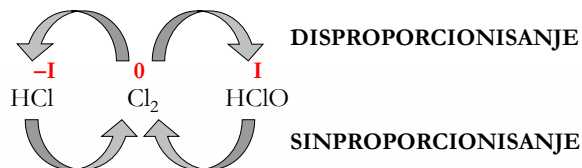
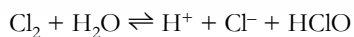
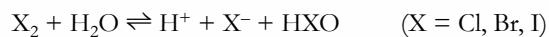
© TMF

5

HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- Pri rastvaranju u vodi dolazi do **disproporcionisanja** halogena:



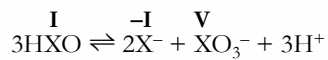
© TMF

6

HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- Uz zagrevanje, HXO dalje disproportionira:



Fluor, F₂

- Zbog malih dimenzija atoma i F⁻-jona, specifičan je kao:
 - najreaktivniji element (superhalogen)
 - najelektronegativniji element ($\chi = 4,0$)
 - najjače poznato oksidaciono sredstvo (najveća vrednost $E^\ominus$)
- U molekulu F₂, slobodni elektronski parovi na susednim atomima se nalaze blizu i međusobno odbijaju, što čini F-F vezu slabijom nego što je očekivano.

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Energija veze, kJ mol ⁻¹	155	240	190	149

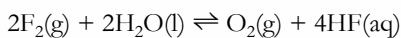
© TMF

7

HALOGENI ELEMENTI

SVOJSTVA

- Reaguje sa vodom na sobnoj t i oksiduje je:



Jod, I₂

- Veliki napon pare u čvrstom stanju zbog čega sublimuje (s → g).



Kristali joda

Zagrevanje



© TMF

8

HALOGENI ELEMENTI

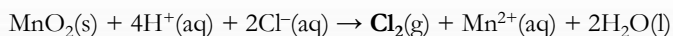
DOBIJANJE I PRIMENA

Fluor, F₂

- Dobija se elektrolizom rastopa soli.
- Koristi se za dobijanje:
 - UF₆ u proizvodnji goriva za nuklearne reaktore
 - fluorida
 - monomera za sintezu teflona, politetrafluoroetena (PTFE), $-(CF_2-CF_2)_n-$

Hlor, Cl₂

- U **laboratoriji** se dobija reakcijom između jakih oksidacionih sredstava (MnO₂, PbO₂, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻) i koncentrovane HCl:

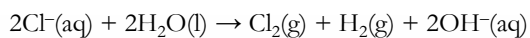
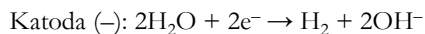
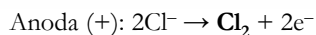
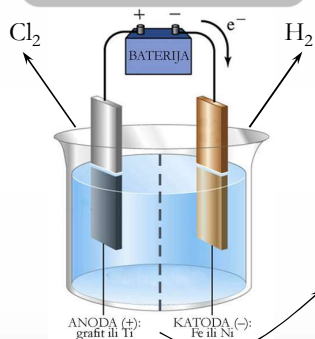


- U **industriji** se dobija elektrolizom rastvora ili rastopa soli.

HALOGENI ELEMENTI

DOBIJANJE I PRIMENA

Elektroliza rastvora NaCl

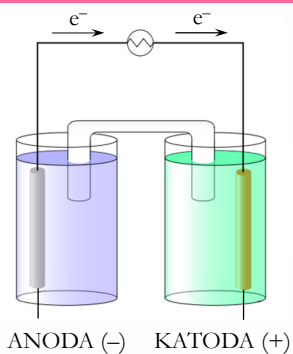


Membrana propustljiva samo za jone, čime se održava elektroneutralnost u ćeliji.

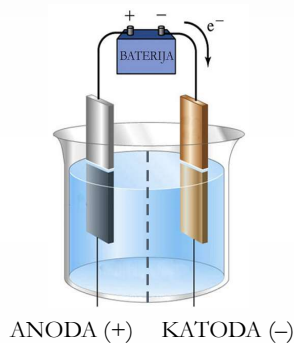
- Lakša je redukcija vode ($E^\ominus = -0,83 \text{ V}$) nego Na⁺-jona ($E^\ominus = -2,71 \text{ V}$).
- Rastvor oko katode postaje jako bazan → uparavanjem se dobija NaOH.
- Svi dobijeni proizvodi (Cl₂, H₂ i NaOH) su važne sirovine za hemijsku industriju.

HALOGENI ELEMENTI

RAZLIKA IZMEĐU ELEKTROHEMIJSKE I ELEKTROLITIČKE ČELIJE



- Elektrohemijska ćelija:
 - spontana redoks reakcija
 - stvara se električna energija
 - anoda je negativna elektroda (katoda je pozitivna)



- Elektrolitička ćelija:
 - redoks reakcija nije spontana
 - troši se električna energija
 - anoda je pozitivna elektroda (katoda je negativna)

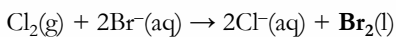
HALOGENI ELEMENTI

DOBIJANJE I PRIMENA

- Hlor se koristi:
 - u proizvodnji hlorovanih organskih jedinjenja (npr. PVC)
 - u proizvodnji HCl i hlorida
 - kao sredstvo za beljenje
 - kao sredstvo za dezinfekciju
 - kao sredstvo za hlorisanje vode za piće

Brom, Br₂

- Dobija se oksidacijom bromida (iz prirodnih voda) pomoću hlora:



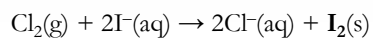
- Koristi se za proizvodnju organskih jedinjenja koja su:
 - pesticidi
 - usporivači gorenja
 - benzinski aditivi

HALOGENI ELEMENTI

DOBIJANJE I PRIMENA

Jod, I_2

- Dobija se oksidacijom jodida (iz prirodnih voda) pomoću hlora:



- Koristi se:
 - za proizvodnju organskih jedinjenja
 - kao sredstvo za dezinfekciju (jodna tinktura)
- Ulazi u sastav hormona štitne žlezde, pa njegov nedostatak dovodi do uvećanja štitne žlezde. Zbog toga se kuhinjskoj soli dodaje KI ili NaI $\rightarrow$ „jodirana so”.

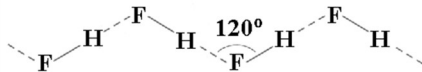
HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

Oksidacioni brojevi: najčešće **-I** (F isključivo), **I, III, V, VII**

Halogenovodonici, HX

- Gasovite supstance, izuzev HF:
 - HF je tečnost sa visokom t_b (20 °C) zbog jakih vodoničnih veza
 - molekuli HF povezani H-vezama obrazuju planarne cik-cak lance



HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Halogenovodonici se dobijaju:
 - iz halogenida dejstvom kiseline
 - koncentrovana H_2SO_4 se koristi za dobijanje HF i HCl
$$\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{konc.}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{g}) + \text{CaSO}_4(\text{s})$$
 - slabija kiselina (H_3PO_4) se koristi za dobijanje HBr i HI jer bi konc. H_2SO_4 oksidovala halogenid-jone do halogena
 - direktnom sintezom iz elemenata (izuzetak HF)
$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$$
- Rastvaranjem halogenovodonika (HX , g) u vodi nastaju halogenovodonične kiseline (HX , aq).

HALOGENI ELEMENTI

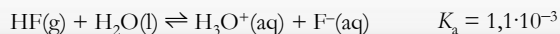
JEDINJENJA

Halogenovodonične kiseline, $\text{HX}(\text{aq})$

- HCl , HBr , $\text{HI} \rightarrow$ jake kiseline:
$$\text{HX}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}) \quad K_a > 10^3$$
- Jačina kiselina raste u nizu: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, jer opada jačina veze.

	Energija veze, kJ mol^{-1}
H-F	565
H-Cl	432
H-Br	366
H-I	299

- $\text{HF} \rightarrow$ slaba kiselina:

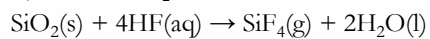


HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- HF je veoma korozivna, iako je slaba kiselina:

- Jedina kiselina koja rastvara SiO_2 i staklo.



- Reakcija je favorizovana zbog nastanka gasovitog SiF_4 .

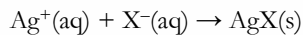
Halogenidi, X^-

- Soli halogenovodoničnih kiselina.
- Skoro svi elementi grade halogenide:
 - veze su u rasponu od jonskih do kovalentnih.
- Većina jonskih halogenida (hlorida, bromida i jodida) je dobro rastvorljiva u vodi, a većina fluorida je nerastvorljiva.

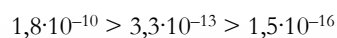
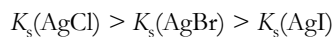
HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Halogenidi srebra (AgCl , AgBr i AgI) su nerastvorni (slabo rastvorni) u vodi pa je dokazna reakcija za halogenid-jone:



- Rastvorljivost opada u nizu:

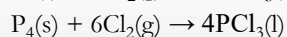
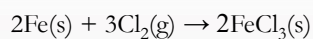


- Rastvorljivost fluorida je obično različita od rastvorljivosti ostalih halogenida:

- AgF je rastvoran u vodi.

- Halogenidi se dobijaju:

- dejstvom $\text{HX}(\text{aq})$ na metale, okside, hidrokside ili karbonate
- direktnom sintezom iz elemenata



HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

Kiseonične kiseline i njihove soli

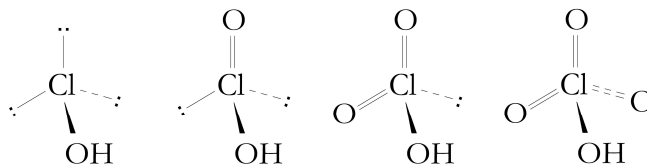
Oksidacioni broj X	Formula kiseline	Naziv kiseline	Naziv soli
I	HXO	Hipohalogenasta	Hipohalogeniti
III	HXO ₂	Halogenasta	Halogeniti
V	HXO ₃	Halogena	Halogenati
VII	HXO ₄	Perhalogena	Perhalogenati

X = Cl	HClO	HIPOHLORASTA (hipohloriti, ClO ⁻)
	HClO ₂	HLORASTA (hloriti, ClO ₂ ⁻)
	HClO ₃	HLORNA (hlorati, ClO ₃ ⁻)
	HClO ₄	PERHLORNA (perhlorati, ClO ₄ ⁻)

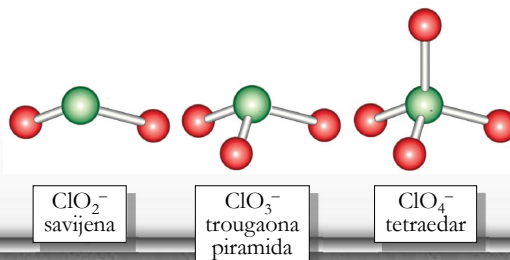
HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Kiseonične kiseline (ili oksokiseline) i anjoni imaju **tetraedarski raspored** atoma kiselika i slobodnih elektronskih parova oko X.



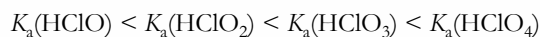
- Građa molekula i jona:



HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Jačina kiseoničnih kiselina raste sa porastom oksidacionog broja X:

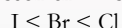


$$3,0 \cdot 10^{-8} < 1,1 \cdot 10^{-2} < 10^3 < 10^{10}$$

- Prema Polingovom pravilu, jačina kiseonične kiseline je proporcionalna razlici između broja atoma O (b) i broja atoma H (a) u formuli kiseline (H_aXO_b):

Oksidacioni broj X	Formula kiseline	b - a	Jačina kiseline
I	HXO	0	vrlo slaba
III	HXO ₂	1	slaba
V	HXO ₃	2	jaka
VII	HXO ₄	3	vrlo jaka

- Za isti oksidacioni broj X, jačina kiseoničnih kiselina raste u nizu:



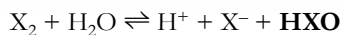
- HClO_4 je jedna od najjačih kiselina.

HALOGENI ELEMENTI

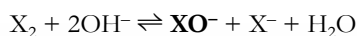
JEDINJENJA

Oksidacioni broj I

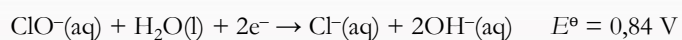
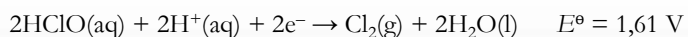
- Hipohalogenaste kiseline (HXO) se dobijaju rastvaranjem halogenih elemenata u vodi, pri čemu dolazi do **disproporcionisanja** halogena:



- Uvođenjem halogena u rastvor baze takođe dolazi do disproporcionisanja, a nastaju hipohalogeniti:



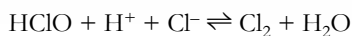
- Hipohlorasta kiselina nastaje i rastvaranjem Cl_2O u vodi.
- HClO i njene soli (npr. NaClO) su oksidaciona sredstva i koriste se kao sredstva za dezinfekciju i beljenje („varikina”, Domestos):



HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Ne smeju da se mešaju sa drugim sredstvima za čišćenje. U prisustvu H^+ -jona, ClO^- -jon gradi $HClO$, a zatim dolazi do reakcije sinproporcionisanja i izdvajanja toksičnog hlora:



Oksidacioni broj V

- Halogenati nastaju uvođenjem halogena u **vreli rastvor** baze, pri čemu dolazi do disproporcionisanja:



- U kiseljoj sredini, halogenati su jaka oksidaciona sredstva i oksiduju halogenide do halogena u reakciji sinproporcionisanja:



HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Hlorati alkalnih metala se razlažu pri žarenju, a u prisustvu katalizatora, pri termičkom razlaganju nastaje kiseonik (laboratorijsko dobijanje O_2):



- $KClO_3$ se koristi:
 - kao oksidaciono sredstvo
 - u proizvodnji šibica i pirotehničkih sredstava

Oksidacioni broj VII

- $HClO_4 \rightarrow$ najjača neorganska kiselina i izuzetno jako oksidaciono sredstvo:
 - u kontaktu sa organskim supstancama eksplodira.

HALOGENI ELEMENTI

JEDINJENJA

- Najznačajnija so perhlorne kiseline je NH_4ClO_4 .
- Koristi se kao sastojak raketnog goriva:
 - 70% NH_4ClO_4 , ostatak je prah Al.
 - „Space Shuttle” tokom leta potroši 700 t NH_4ClO_4 .
- Iznad 200 °C se razlaže uz oslobađanje velike količine gasova i toplote (može dovesti do eksplozije):

