

HALOGENI

halos genos



F_2



Cl_2



©TMF
 Br_2



I_2

HALOGENI (17. grupa), oznaka X

- najreaktivniji elementi u PSE
(ns^2np^5 ; stabilnu elektronsku konfiguraciju narednog plemenitog gasa postižu primanjem $1 e^-$ ili stvaranjem jedne kovalentne veze); u prirodi ne postoje u elementarnom stanju.



- **jaka O.S.**
- **oksidacioni broj** (F: uvek **-I**;
ostali halogeni: **-I**, I, III, V, VII)
- u elementarnom stanju javljaju se kao molekuli **X_2**

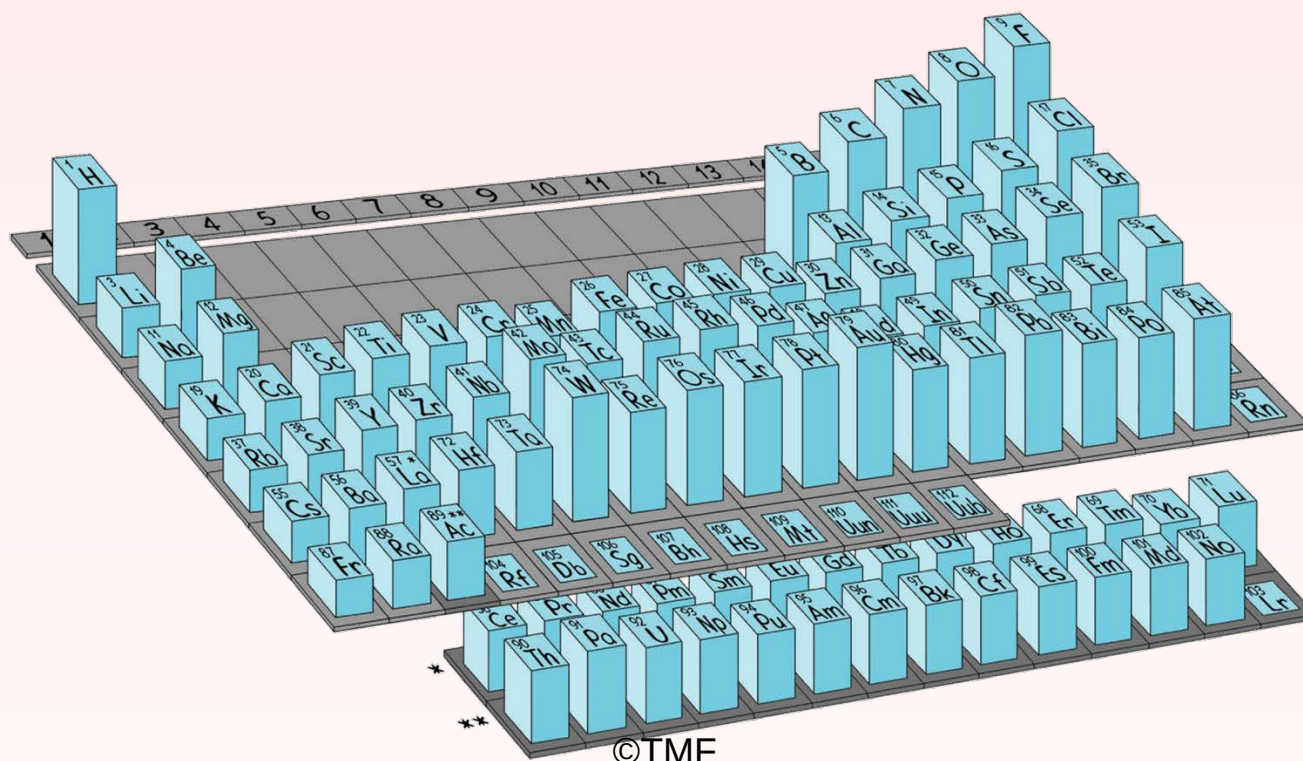
Nalaženje:

- CaF_2 , $Ca_5(PO_4)_3F$
- NaCl, KCl, Cl^- u morskoj vodi
- Br^- u prirodnim vodama
- I^- u prirodnim vodama, IO_3^- uz čilsku šalitr (NaNO₃)

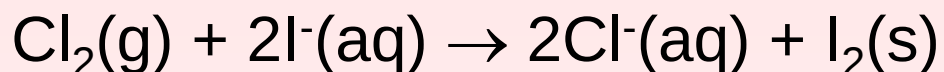
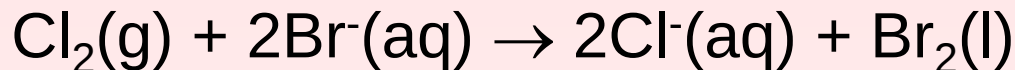
U odgovarajućim periodama imaju:

- **najveće** energije jonizacije
- **najveće** elektronegativnosti
- **najveći** afinitet prema elektronu

ELEKTRONEGATIVNOST



U **grupi**: reaktivnost i oksidaciona sposobnost
OPADA sa PORASTOM Z:



Specifičnost F

(anomalija zbog MALIH DIMENZIJA ATOMA F I JONA F⁻):

- ubedljivo **najreaktivniji** od svih elemenata (**superhalogen**),
- ubedljivo **najveća** elektronegativnost,
- ubedljivo **najjače** O.S. (najveća vrednost $E^\ominus$),
- **nema** najveći afinitet prema e^- , veza F–F **slabija** je od veze Cl–Cl i Br–Br.

- **DVOATOMSKI MOLEKULI: X_2 ili $X-X$**

Fluor - gas svetložute boje

Hlor - gas zelenožute boje

Brom - uljasta **tečnost** smeđe boje

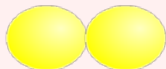
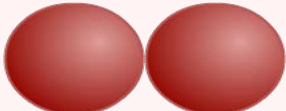
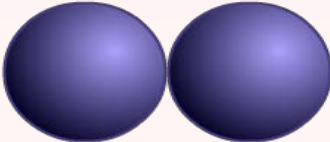
Jod - **čvrsta supstanca**, metalnog izgleda,
tamnoljubičaste boje

Astat - radiokativni element,
vrlo redak



**SVI
OTROVNI!!!**

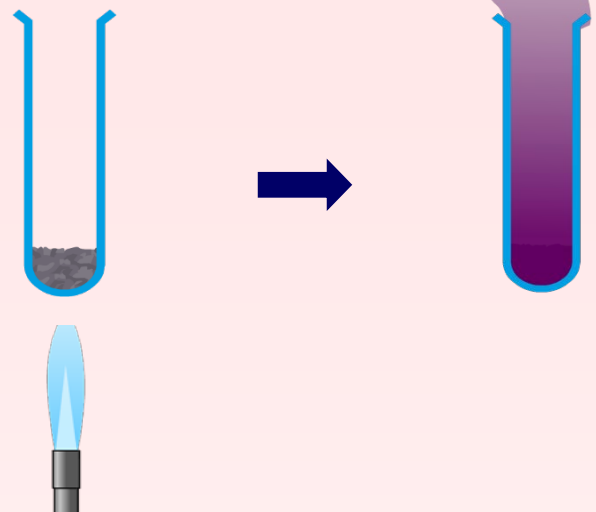


Halogen	Relativna veličina	TT (°C)	TK (°C)	Stanje
fluor		-220	-188	g
hlor		-101	-34	g
brom		-7	60	l
jod		114	185	s

©TMF
Međumolekulske sile!

SUBLIMACIJA I₂ (s → g)

- slabe međumolekulske sile
- veliki napon pare u čvrstom stanju (12 kPa na TK)



SLABA RASTVORLJIVOST X₂ U VODI, takvi rastvori se zovu **HLORNA, BROMNA I JODNA VODA**

DISPROPORCIONISANJE HALOGENA U VODI
(X = Cl, Br, I)

na hladno: $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HXO$

(-I i I)

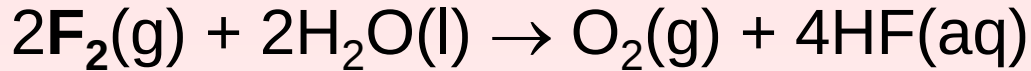
uz zagrevanje: $3HXO \rightleftharpoons 2X^- + XO_3^-$

(-I i V)

- dobra rastvorljivost **X₂** (**nepolarni molekuli**) u organskim rastvaračima - **mogućnost ekstrakcije iz vode**



FLUOR, F₂



- F₂ najjače poznato O.S.

Dobijanje F₂: elektrolizom rastopa njegovih soli

PRIMENA F₂:

- za dobijanje UF₆ u proizvodnji goriva
za nuklearne reaktore

- za sintezu fluorida

- u proizvodnji polimera:

politetrafluoroeten (PTFE): $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$

teflon



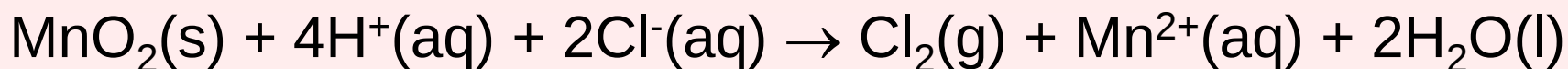
HLOR, Cl_2



- Cl_2 slabije O.S. od F_2

Laboratorijsko dobijanje Cl_2

(reakcijom između jakih O.S: MnO_2 , PbO_2 , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i koncentrovane HCl), npr:



Industrijsko dobijanje Cl_2

Elektrolizom rastopa ili rastvora koji sadrži Cl^- -jone

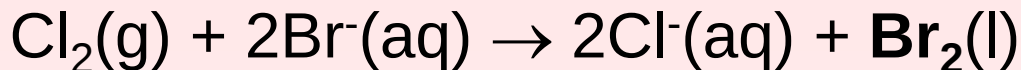
PRIMENA Cl_2 :

- u sintezi organskih jedinjenja
- u sintezi hlorida,
- sredstvo za beljenje papira i tekstila,
- sredstvo za dezinfekciju,
- sredstvo za hlorisanje vode za piće ...



BROM, Br₂

Dobijanje Br₂

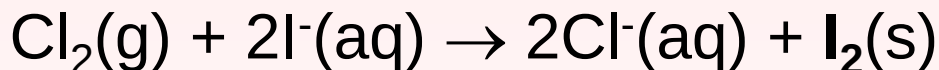


PRIMENA Br₂:

- organska jedinjenja broma kao dodaci benzinu
- jedinjenja broma kao pesticidi
- jedinjenja broma za zaštitu od požara

JOD, I₂

Dobijanje I₂

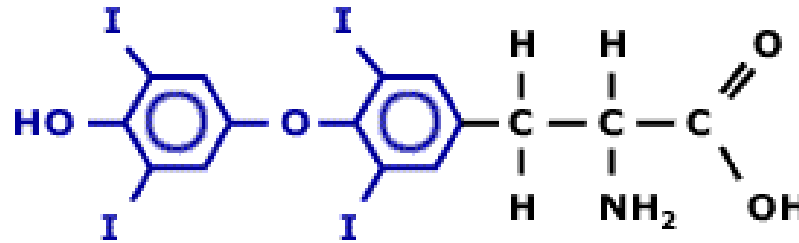


Dokaz: I₂ + rastvor SKROBA → **adiciono**
jedinjenje plave boje

PRIMENA I₂:

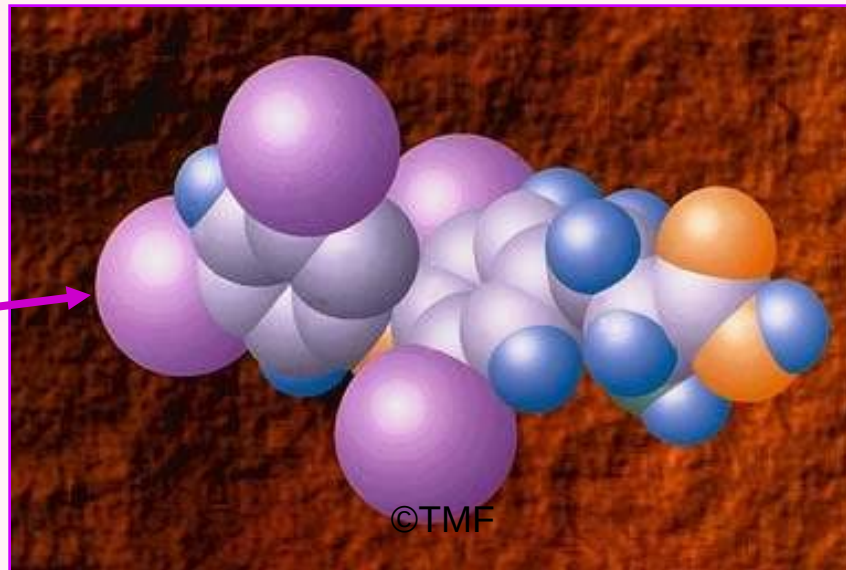
- u sintezi organskih jedinjenja, u elementarnom stanju
(*tinktura I₂* – kao dezinfekciono sredstvo) ...

Jod ulazi u sastav hormona štitne žlezde (tiroksina)



**3',5',3,5-tetraiodotironin
(TIROKSIN, T4)**

Jod



©TMF

jodirana so
sadrži KI

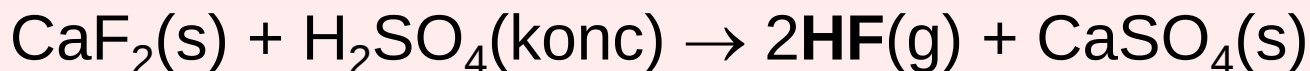
OKSIDACIONI BROJ -I

Halogenovodonici: **HX(g)**

Halogenovodonične kiseline: **HX(aq)**

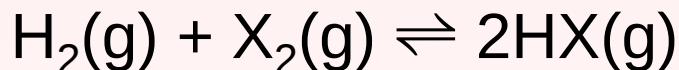
Soli halogenovodoničnih kiselina: halogenidi, **X⁻**

Dobijanje HX iz soli:



Za dobijanje **HBr** i **HI** koristi se slabija kiselina, **H₃PO₄**!

**Dobijanje HX direktnom sintezom iz elemenata
(izuzetak je HF):**

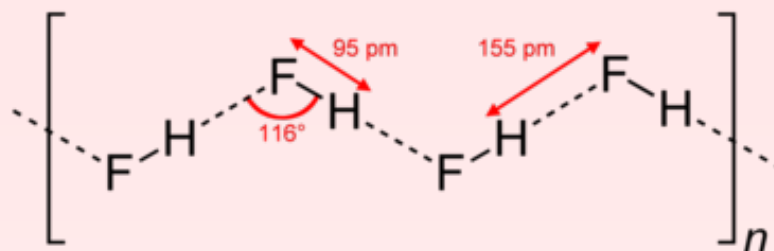


U vodenom rastvoru **HCl**, **HBr** i **HI** su **vrlo jake kiseline**: $K_a \approx 10^3$
(jačina kiselina raste u nizu: **HCl < HBr < HI**, jer slabi veza).

HF je **slaba kiselina**: $K_a = 1,1 \cdot 10^{-3}$ zbog **vrlo JAKE** veze **H-F**.



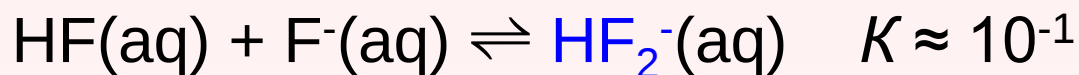
- **HF** ima **visoku TT i TK** (zbog jakih vodoničnih veza)



planarni cik-cak lanci
u čvrstom stanju

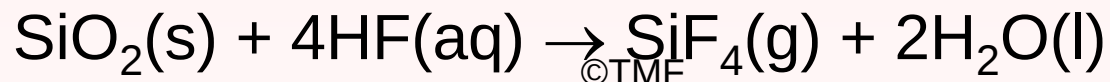
U gasovitom stanju postoje heksameri $(\text{HF})_6$

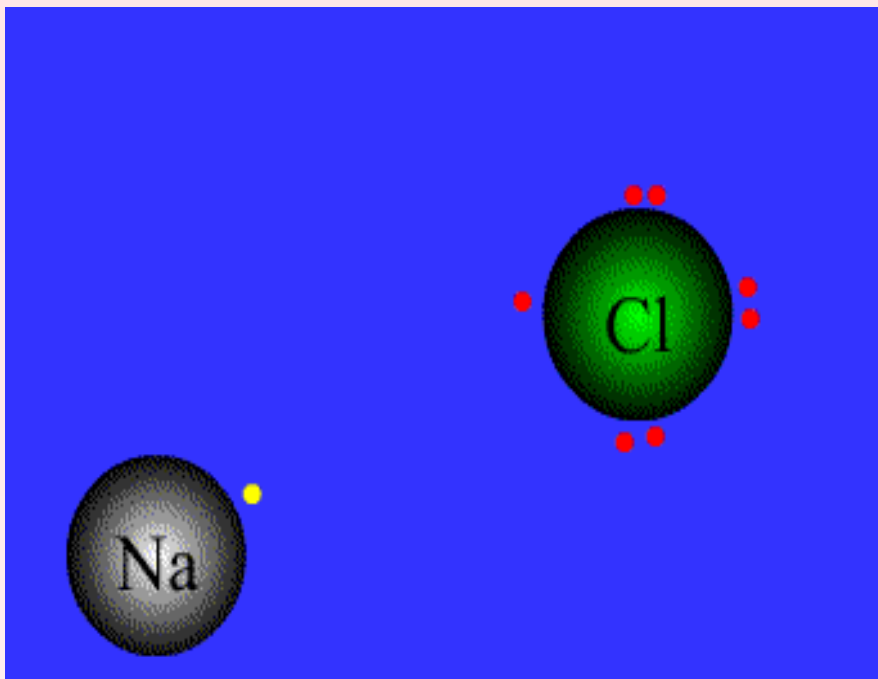
U vodenim rastvorima postoji hidrogendifluorid-jon $\text{F}-\text{H}-\text{F}^-$
(jačina vodonične veze: **220** kJ mol⁻¹)



Postoje „kiseli fluoridi“, npr. KHF_2 i $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$

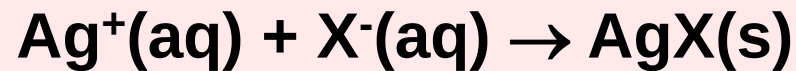
HF jedina kiselina koja rastvara SiO_2 i staklo!





Dokazne reakcije za

halogenid-jone:



- **X⁻** imaju 4 elektronska para i ponašaju se kao **ligandi** (slabo ligandno polje), grade tetraedarske komplekse $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

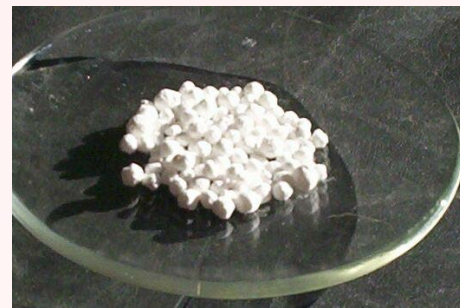
Većina **jonskih halogenida** (hlorida, bromida i jodida) je **dobro rastvorljiva u vodi**, a većina fluorida je nerastvorljiva



NiCl₂



CuCl₂

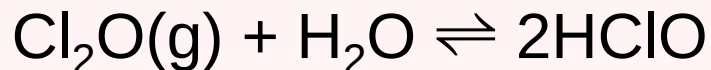


CaCl₂

JEDINJENJA SA KISEONIKOM

- nisu tipična; nestabilna (neka su eksplozivna);
- najpoznatiji oksidi: Cl_2O , hlor(I)-oksid
 ClO_2 , hlor(IV)-oksid
- Cl_2O i ClO_2 imaju oksidacione osobine;

PRIMENA: kao sredstva za beljenje i hlorisanje vode



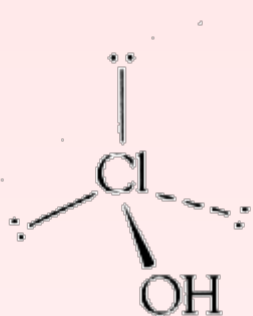
OKSOKISELINE I NJIHOVE SOLI

OKSIDACIONI BROJ X	Formula kiseline	Naziv kiseline
I	HXO	HIPOHALOGENASTA
III	HXO ₂	HALOGENASTA
V	HXO ₃	HALOGENA
VII	HXO ₄	PERHALOGENA

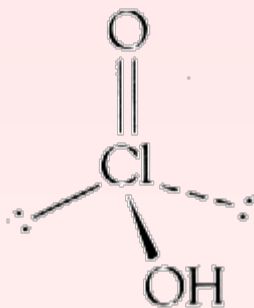
primer:
X = Cl:

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

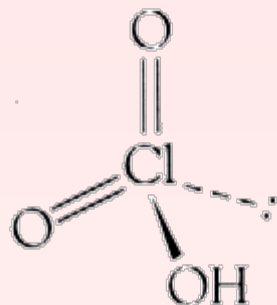
Svi joni: XO^- , XO_2^- , XO_3^- , XO_4^- imaju **tetraedarski raspored** atoma O i slobodnih elektronskih parova (ako postoje) oko X



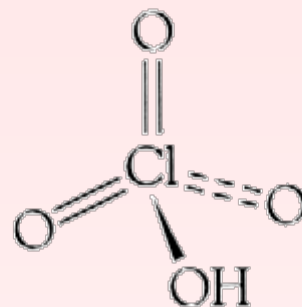
HClO



HClO_2



HClO_3



HClO_4

- SA **PORASTOM OKSIDACIONOG BROJA** X,
RASTE JAČINA OKSOKISELINA

- Polingovo pravilo: H_xEO_y ,
 $y - x = \dots$

$\Rightarrow$

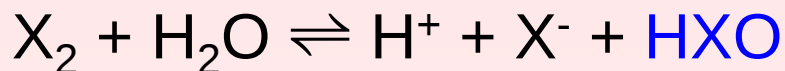
3	vrlo jaka
2	jaka
1	slaba
0	vrlo slaba

- ZA ISTI **OKSIDACIONI BROJ** X,

JAČINA OKSOKISELINA **RASTE** U NIZU: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$

OKSIDACIONI BROJ I

DISPROPORCIONISANJE HALOGENA U VODI:



DISPROPORCIONISANJE HALOGENA U RASTVORU BAZA:



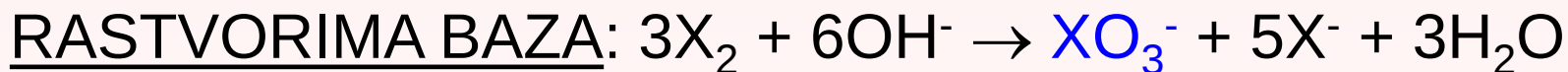
Varikina, Domestos, itd. (uglavnom NaClO)

OKSIDACIONI BROJ III

najmanje stabilna i nevažna jedinjenja!

OKSIDACIONI BROJ V

DISPROPORCIONISANJE HALOGENA U VRELIM



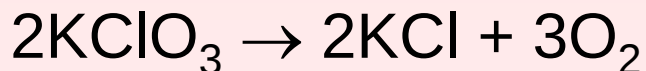
SINPROPORCIONISANJE halogenata i halogenida u
kiseloj sredini: $XO_3^- + 5X^- + 6H^+ \rightarrow 3X_2 + 3H_2O$

Hlorati alkalnih metala se razlažu pri žarenju:

400 °C:



u prisustvu katalizatora, T:



(laboratorijsko dobijanje kiseonika)

KClO_3 je često izvor kiseonika u raketnim gorivima

OKSIDACIONI BROJ VII

HClO_4 je jedna od najjačih neorganskih kiselina.

U kontaktu s organskim supstancama eksplodira - **OPASNOST!**

Najvažnija so: NH_4ClO_4

primena: sastojak raketnog goriva (70 % NH_4ClO_4 , ostatak je prah Al).

„Space Shuttle” koristi 700 t NH_4ClO_4

Perjodna kiselina ima dva oblika: HIO_4 i H_5IO_6