

2. HALOGENI

SVOJSTVA HALOGENIH ELEMENATA

	F	Cl	Br	I	At
Boja (X ₂ (g))	žut	žutozelen	crvenosmeđ	ljubičast	crn(?)
T _t / °C	−219,7	−101,5	−7,2	113,7	?
T _v / °C	−188.11,	−34,0	58,8	184,3	230±3*
El. konf.	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵	3d ¹⁰ 3s ² 3p ⁵	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
E _i / (kJ mol ^{−1})	1681	1251	1139	1008	920*
Δ _{EA} H°/ (kJ mol ^{−1})**	328	349	324,7	295,1	270*
Elektronegativnost* (χ _P)	4	3	2,8	2,5	2,2
E _{dis.} / (kJ mol ^{−1})	154	239	190	149	116*
E°(X ₂ (g/l/s) +2e [−] → 2X [−] (aq))/ V	2,87	1,36	1,06	0,54	0,35*
Polarizabilnost atoma* (α / Å ³)	0,3034	2,141	6,678	12,15	24,31
r _{kov} (X) / pm	57	102	120	139	150*
r(X [−]) / pm	119	167	182	206	?
Δ _{hid} H°/ (kJ mol ^{−1})	−463,7	−319,5	−288,7	−246,8	?

* računate vrijednosti

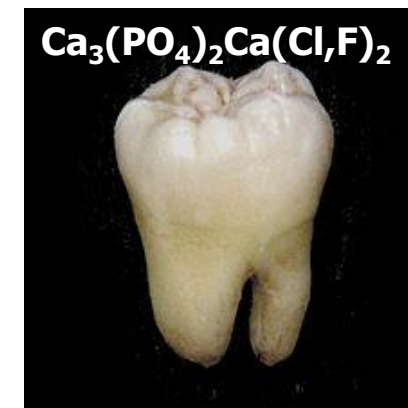
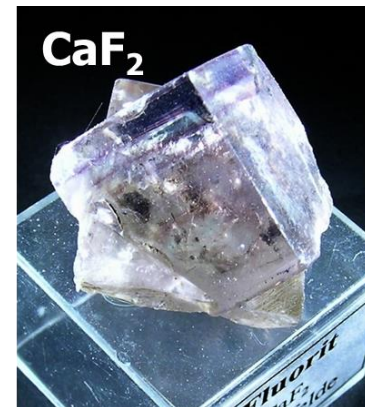
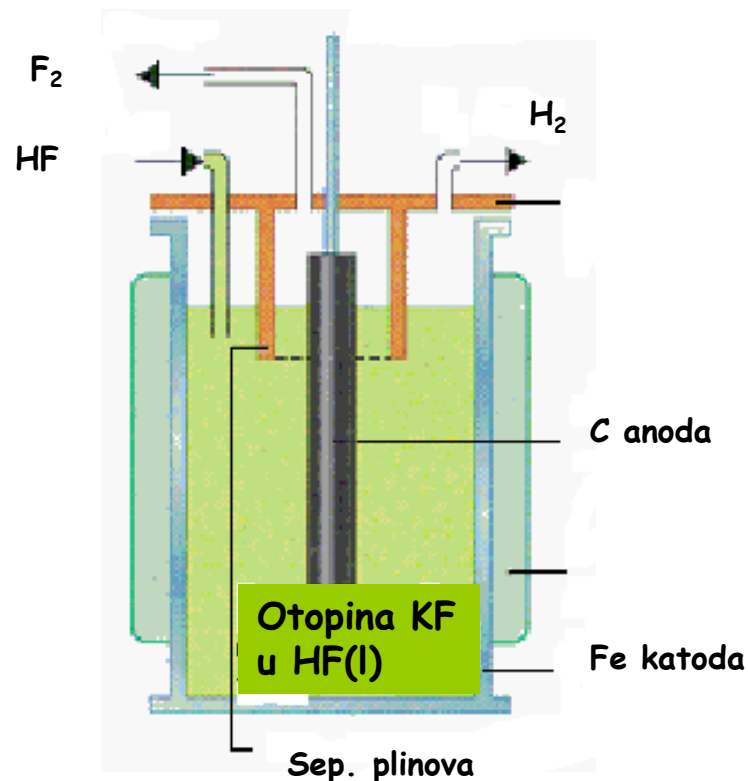
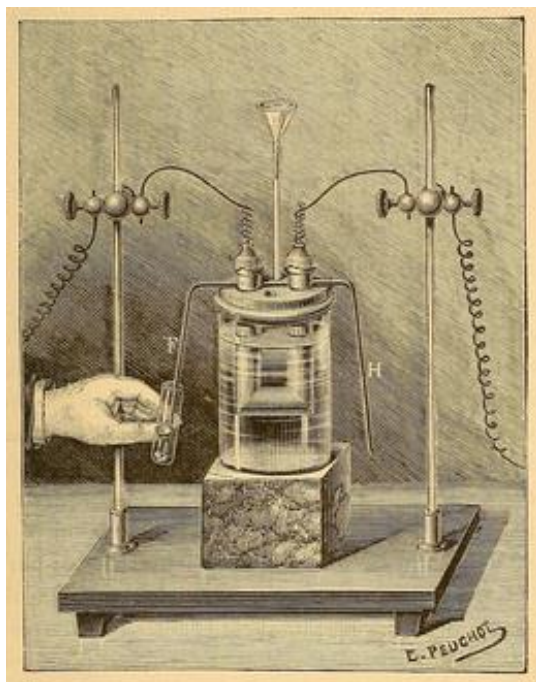
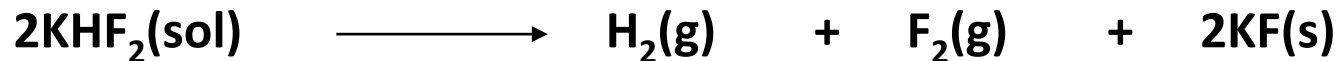
** X[−](g) →X(g) + e[−]

FLUOR → Joseph Henri Moissan: 1886.

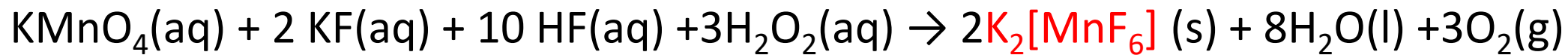
lat. *fluere* – teći (zbog minerala fluorita, CaF_2)

fluoroapatit: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{Cl},\text{F})_2$

dobivanje → elektroliza otopine KF u HF(l)



Kemijski način dobivanja – 1986. K. O. Christe



Uporaba fluora: separacija izotopâ (^{235}U), SF_6
(visokonaponski transformatori), fluorirani organski
spojevi – plastične mase (Teflon), rashladni plinovi (*'freoni'*
– nešto manje nego prije...),



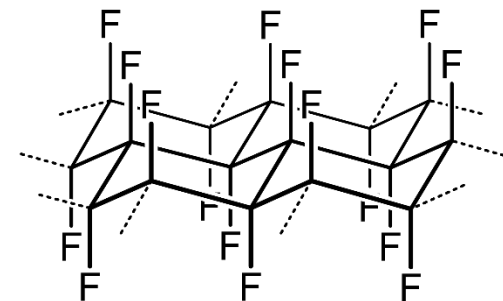
'hex' = UF_6

Sublimira pri 56,5 °C (1 bar)

Fluor je jedini element koji se neposredno spaja s elementarnim tvarima svih elemenata;

- S vodikom i alkalijskim metalima uz eksploziju i pojavu blješteće bijele svjetlosti.
- S ugljikom (čadži) pri sobnoj temperaturi daje CF_4 ; s grafitom iznad $400\text{ }^\circ\text{C}$ nestehiometrijski 'ugljkov monofluorid' (CF_x , $0 < x < 1$)
- S nekim prijelaznim metalima (Cu, Ni) stvara sloj fluorida koji štite metal od daljnje oksidacije – posuđe za skladištenje i rad s fluorom (alternativno – teflon $(\text{CF}_2)_n$)

(Sa staklom čisti fluor jako sporo reagira, ali male količine vodene pare kataliziraju reakciju, pri čemu nastaje $\text{SiF}_4(\text{g})$)

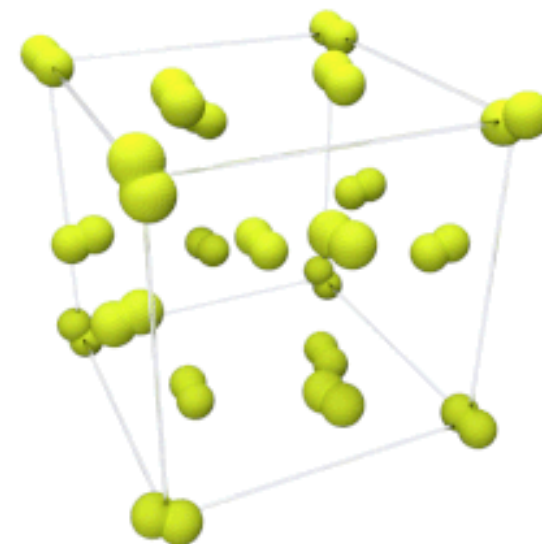


CF_x , $x = 1$

Nevažni podatak 1:

$F_2(s)$ pri atmosferskom tlaku može postojati u dvije polimorfne forme. Hlađenjem kapljevine prvo nastaju meki i prozirni kubični kristali β -fluora (pri $-220\text{ }^\circ\text{C}$), koji potom pri $-228\text{ }^\circ\text{C}$ prelaze u neprozirne i tvrde kristale monoklinskog α -fluora, pri čemu je entalpija faznog prijelaza u čvrstom stanju ($\beta \rightarrow \alpha$) **veća** (negativnija) od entalpije kristalizacije ($l \rightarrow s(\beta)$) toliko da pri prekrystalizaciji $\beta \rightarrow \alpha$ može doći do eksplozije!

Uzrok tom *egzotičnom* ponašanju je kristalna struktura β -fluora, koji predstavlja najjednostavniji primjer **plastične faze** – kristala u kojemu molekule (slobodno) rotiraju na svojim ravnotežnim položajima. Zbog toga se prilikom kristalizacije plastičnih faza iz otopine ili taline entropija manje smanjuje nego pri kristalizaciji ‘normalnih’ krutina, dok fazni prijelazi iz plastičnih faza u ‘normalne’ kristalne strukture uključuju prestanak rotacije molekula što povlači velike negativne promjene entropije – a time i entalpije.



KLOR → Carl Wilhelm Scheele, 1774.



1810. H. Davy → gr. *χλωρος* – zelen;

Industrijsko dobivanje → elektroliza NaCl [(l) ili (aq)]

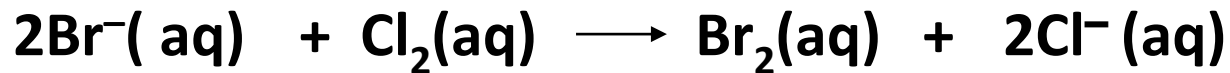
Uporaba: >60% organski spojevi, najviše prekursori za plastične mase (PVC), sredstva za čišćenje i dezinfekciju, organski i anorganski spojevi za laboratorij i industriju, bojni otrov (Ypres 1915., Irak 2007., 2014...)



BROM → Antoine J. Balard: 1826.

→ gr. *βρῶμος* – smrad;

Industrijsko dobivanje bromida iz morske vode
(podvodna slana jezera)



Uporaba: organobromovi spojevi, u prvom redu **BFR**-i (*brominated flame retardents*), ranije *halometani* za protupožarne aparate i brommetan kao pesticid, te NaBr kao sedativ.



JOD → Bernard Courtois: 1811.

→ gr. *ἰώδης* – ljubičast;

dobivanje → izvorno iz morske trave (ekonomski neisplativo);

Čile: $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ prisutan u nekim vapnenačkim sedimentima:
čileanski *caliche* (izvor i čilske salitre) sadrži 0,02–1% → Čile:
ekstrakcija jodata iz rude, redukcija u jodid (hidrogensulfit) i
komproporcijacija nastalog jodida s jodatom u $\text{I}_2(\text{s})$

Japan: voda mineralnih (slanih) izvora relativno bogata jodidom
– zakiseljavanje sumpornom kiselinom i oksidacija klorom,
propuhivanje zraka kroz (jako razrijeđenu) otopinu radi
uparavanja joda, pare se miješaju s $\text{SO}_2(\text{g})$ (redukcija u HI), $\text{HI}(\text{g})$
s $\text{Cl}_2(\text{g})$ oksidira u $\text{I}_2(\text{s})$.

Uporaba: katalizatori, dodatci prehrani, boje i pigmenti, lijekovi,
klasična fotografija...



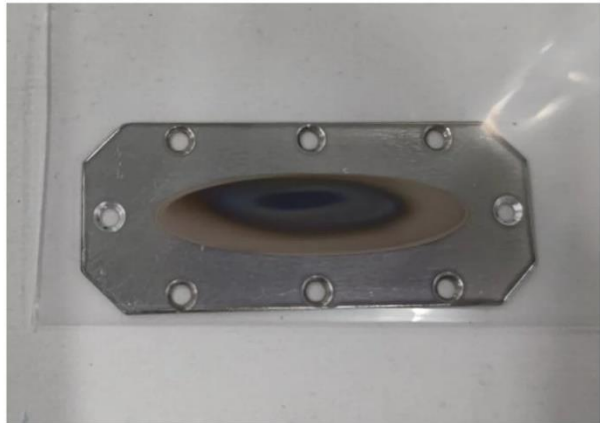
ASTAT → Dale R. Corson, Kenneth Ross MacKenzie, Emilio Segrè, 1940.

→ gr. $\alpha\sigma\tau\alpha\tau\omicron\varsigma$ – nestabilan; Najstabilniji izotop, ^{210}At , $t_{1/2} = 8,1 \text{ h}$;

dobivanje → bombardiranjem ^{209}Bi alfa-česticama; u prirodi raspadom torija i uranija (ca 1 g na planeti)

[Najslabije reaktivan od halogena], (vjerojatno) sličan jodu

Uporaba: ^{210}At ($t_{1/2} = 8,1 \text{ h}$) u radioterapiji i dijagnostici;



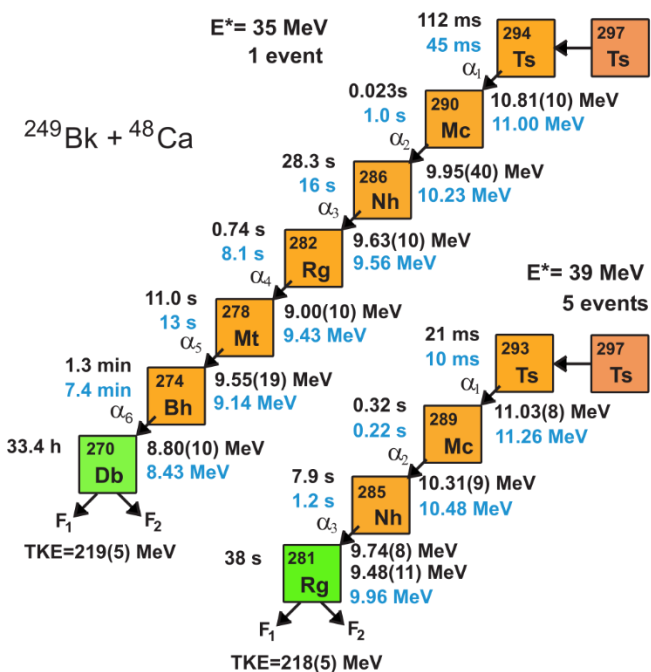
ca 85 ng astata (+ drugi produkti) na površini bizmuta bombardiranog α -česticama u nuklearnom reaktoru.

TENES → Oganessian *et al*, 2010.

→ Tennessee – država u kojoj je Sveučilište Vanderbilt (surađivalo u otkrivanju elementa)

dobivanje → bombardiranjem ^{249}Bk jezgrama ^{48}Ca (dobiveno 7 atoma), $t_{1/2}(^{294}\text{Ts}) = 51 \text{ ns}$;

Uporaba: mo'š mislit'!

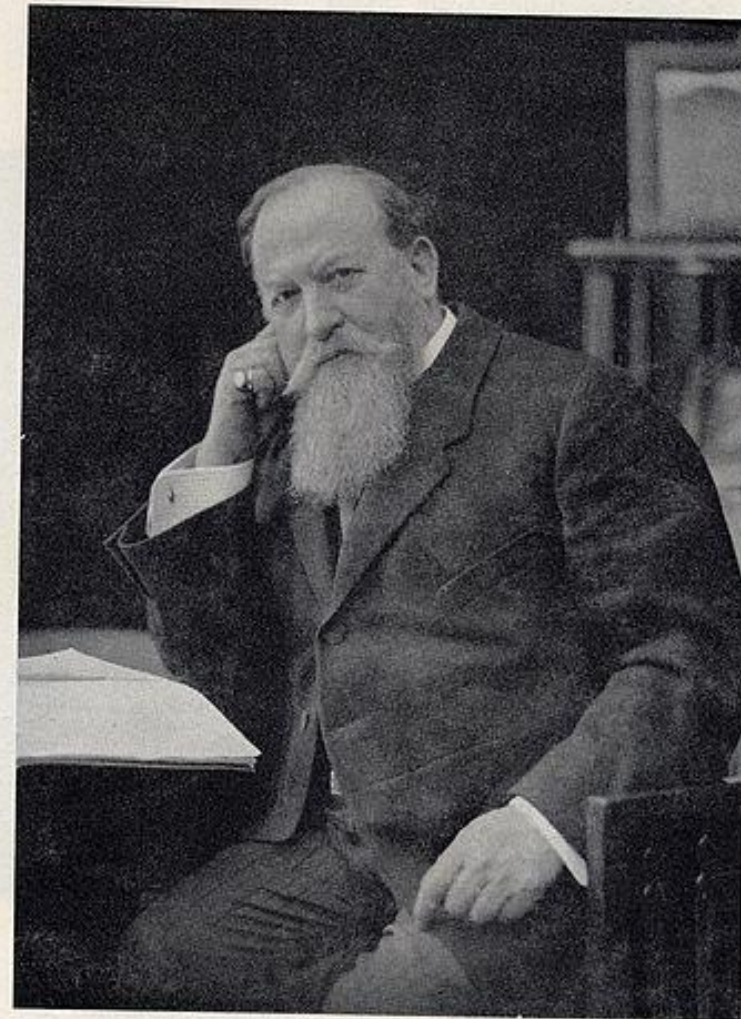


Nevažni podatak 2:

Jodna tinktura (2-7% otopina joda u etanolu) se rabi kao lokalni antiseptik (kod ozlijeđa i prije operativnih zahvata).

Uveo ju je 1908. riječki/kastavski liječnik i iredentist Antonio Grossich (1849.–1926.) rodom iz Draguča (blizu Buzeta) kao sretstvo za brzu dezinfekciju prije operacija. Prvi puta masovno primijenjena tijekom Talijansko-turskog rata 1912. s iznimnim uspjehom.

Zbog te i ostalih zasluga za 'talijansku stvar', Grossich je odlikovan Ordenom talijanske krune, proglašen je senatorom Kraljevine Italije, te su mu 1924. uručeni ključevi grada Rijeke (na dan pripojenja Italiji).

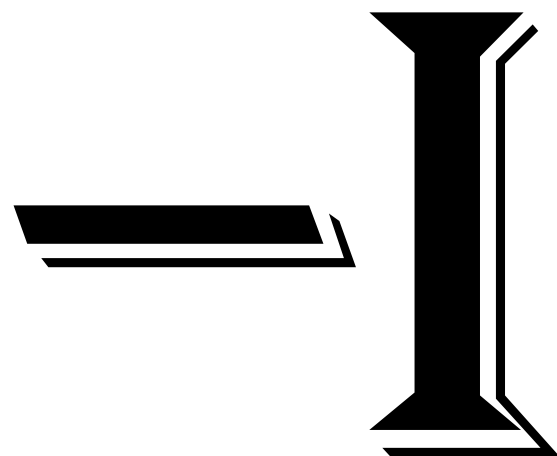


dott. Antonio Grossich

Raspon oksidacijskih stanja halogena

Primjeri

-I	CaF_2 , HCl , NaBr , AgI
0	F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2
+I	HClO , ClF
+III	HClO_2 , ClF_3
+V	HClO_3 , BrF_5 , BrF_6^- , IF_5
+VII	HClO_4 , BrF_6^+ , IF_7



HALOGENIDI

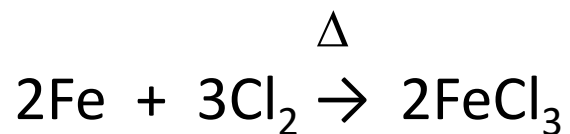
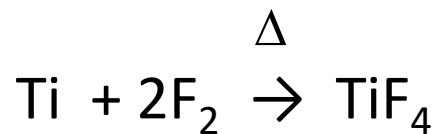
METODE DOBIVANJA HALOGENIDA – I. Dobivanje iz vodene otopine – *‘mokri postupci’*

1. Otapanjem metalâ, oksidâ, hidroksidâ, karbonatâ, ... u halogenovodičnim kiselinama
2. Taloženje netopljivih halogenida (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ...)
3. Hidroliza elementarnih halogena u (vrućim) lužinama (uz kasniju redukciju halogenata ugljikom)

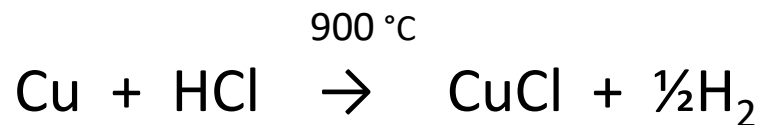
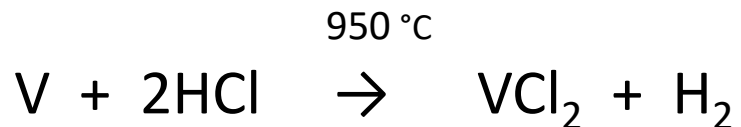
Općenito se mogu raviti kada su halogenidi stabilni u vodenoj otopini (ne hidroliziraju, nisu jaki oksidansi...) i kada ne kristaliziraju kao hidrati (ili nam kristalizacijska voda ne smeta). U suprotnom –

METODE DOBIVANJA HALOGENIDA – II. Dobivanje bezvodnih halogenida – *‘suhi postupci’*

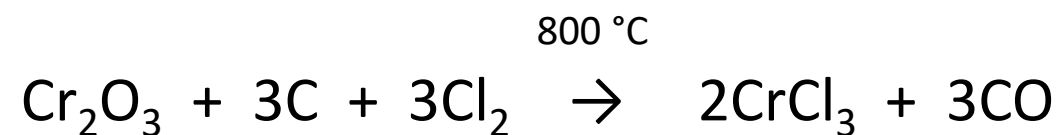
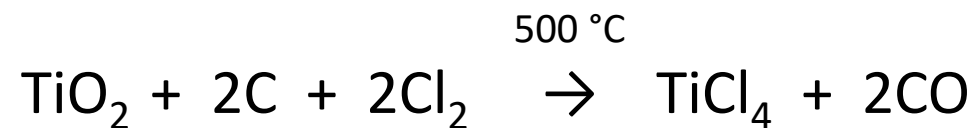
1. Sintezom iz elemenata



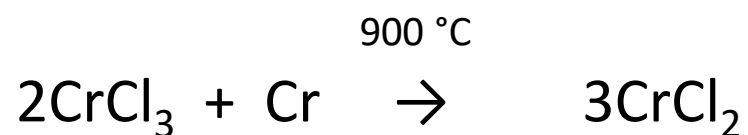
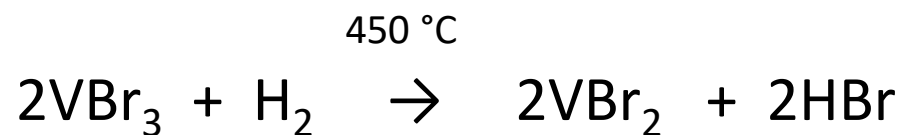
2. Reakcijom s HX(g)



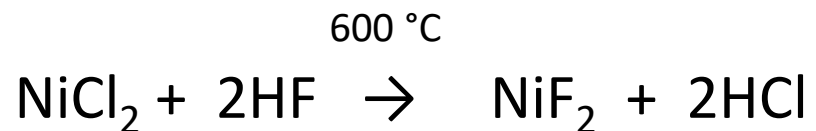
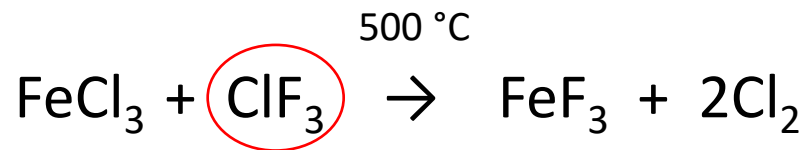
3. Iz metalnih oksida



4. Redukcijom 'viših' halogenida

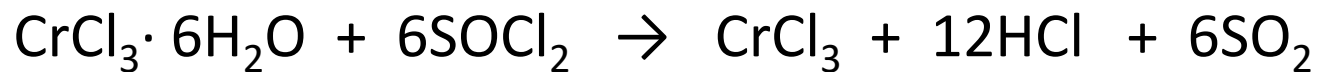


5. Reakcijama izmjene



6. Iz hidratiziranih halogenida

Jednostavnim zagrijavanjem u vakuumu, ili u struji plinovitog halogenovodika, ili pak kemijski:



SVOJSTVA BINARNIH HALOGENIDÂ

IONSKI

Halogenidi elemenata s- i f-bloka

Visoka tališta i vrelišta

Dobro topljivi u vodi

Ne hidroliziraju (neutralne vodene otopine)

Stabilne otopine (ne nastaje HX(g))

Većinom inertni ioni u otopini (reaktivnost raste $\text{Cl} \rightarrow \text{I}$)

Osim fluoridâ

INTERMEDIJERNI (MAKROMOLEKULSKI, SEMI-IONSKI...)

Halogenidi metalâ d-bloka i p-bloka (u oks. stanjima I-III)

Visoka tališta i vrelišta

Dobro topljivi u vodi

Hidroliziraju (kisele vodene otopine – zbog kationa!)

Iz otopine ponekad (rijetko) nastaje HX(g)

Često higroskopni (vlažni (ponekad) gube HX(g)) i stvaraju hidrate (veze M–X se zamjenjuju vezom M–OH₂)

MOLEKULSKI

Halogenidi nemetalâ (p-blok) i metala (d- i p-blok) (u oks. stanjima >III)

Niska tališta i vrelišta

Slabo topljivi i netopljivi u vodi

Hidroliziraju (kisele vodene otopine), osim ako je kinetički zapriječeno

Ako hidroliziraju, kvantitativno nastaje HX(g)

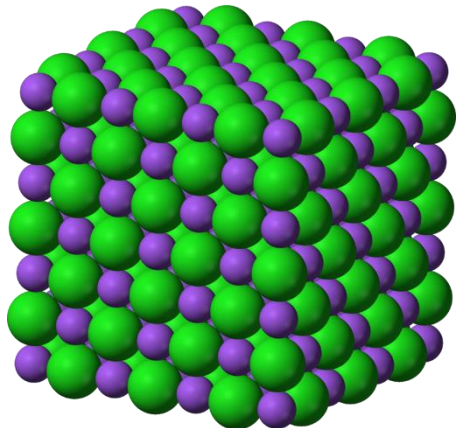
ANOMALNA SVOJSTVA IONSKIH FLUORIDÂ

Mali radijus fluoridnog iona →

Bazičnost ($pK_b \sim 1/r$) fluoridnog iona → lužnate otopine

Reaktivnost fluoridnog iona → velike energije kovalentnih veza s fluorom → stabilni kompleksi (e.g. stabilnost $[\text{SiF}_6]^{2-}$ omogućava da F^- (aq) (odnosno HF) otapa staklo))

Visoke entalpije kristalne rešetke



LiF	−1030 kJ/mol
LiCl	−786 kJ/mol
LiBr	−747 kJ/mol
LiI	−704 kJ/mol

ENERGIJA IONSKOG KRISTALA

Uz pretpostavku da su ioni točkasti naboji, energija interakcije između dva iona je

$$E_{1,2} = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b e^2}{r^n}$$

[b = koeficijent odbijanja, uglavnom nemjerljiv; n = Bornov eksponent, obično 5–12, određuje se iz kompresibilnosti].

Sumiranjem kroz cijelu kristalnu rešetku dobija se (molarna) energija kristalne rešetke (Born-Landeova jednažba):

$$E_m = -\frac{N_A M z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

[N_A = Avogadrova konstanta, r_0 = najmanja ravnotežna udaljenost među ionima (u $E(r_0)$ je minimum $E(r)$), M = Madelungova konstanta – određena strukturom kristala]

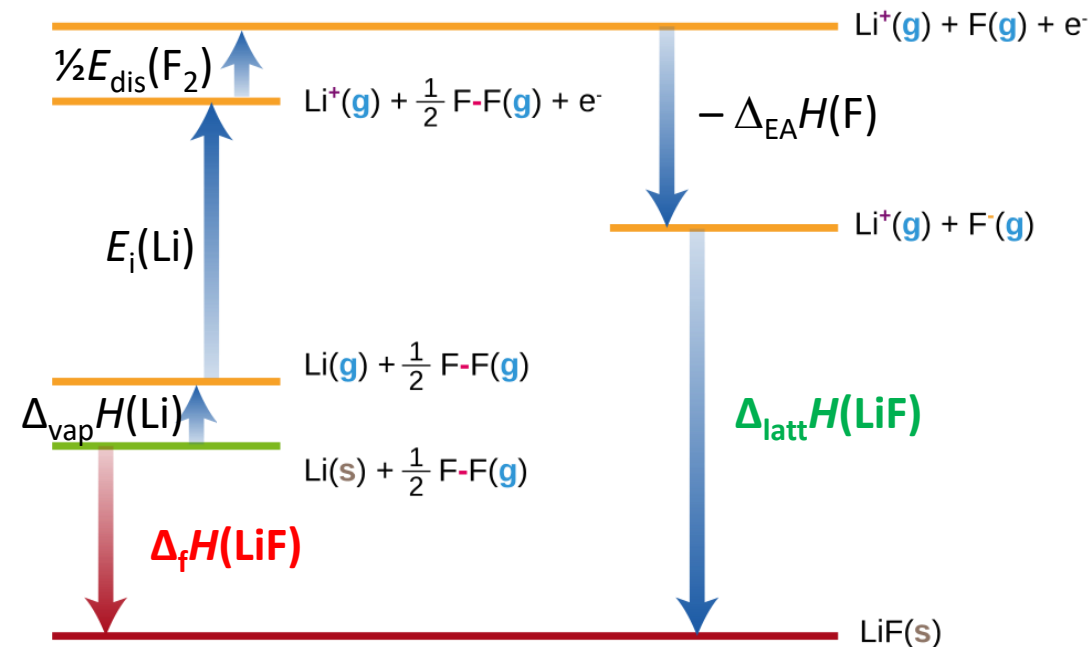
Energija kristala obrnuto proporcionalna međuionskoj udaljenosti (= zbroj ionskih radijusa)

ENTALPIJA KRISTALNE REŠETKE – BORN-HABEROV CIKLUS

Entalpija rešetke ionske krutine $M_xA_y =$

entalpija procesa kojim $M_xA_y(s)$ nastaje iz ionâ u plinovitom stanju ($xM^{y+}(g) + yA^{x-}(g) \rightarrow M_xA_y(s)$) – ne može se izravno mjeriti

‘ciklus’ – entalpija svakog cikličkog procesa (suma entalpija bilo kojeg niza promjena koji završi u stanju koje je identično početkom) je 0 (funkcija stanja!)



$$\Delta_fH(\text{LiF}) = \Delta_{\text{vap}}H(\text{Li}) + E_i(\text{Li}) + \frac{1}{2}E_{\text{dis}}(\text{F}_2) - \Delta_{\text{EA}}H(\text{F}) + \Delta_{\text{latt}}H(\text{LiF})$$

$$[\Delta_{\text{vap}}H(\text{Li}) + E_i(\text{Li}) + \frac{1}{2}E_{\text{dis}}(\text{F}_2) - \Delta_{\text{EA}}H(\text{F}) + \Delta_{\text{latt}}H(\text{LiF}) - \Delta_fH(\text{LiF}) = 0]$$

Dobivaju se dobri rezultati za jednostavne ionske krutine (zanemariva asocijacija u plinu)

MOLEKULSKI HALOGENIDI

Halogenidi nemetalâ (p-blok)

Fluoridi bezbojni → jodidi obojeni (batokromni pomak uslijed polarizacije – *cf.* razlike u polarizabilnosti halogenâ)

Vrelišta i tališta rastu od F do I → polarizabilnost, elektronegativnost



CF₄



CCl₄



CBr₄



Cl₄

Hidrolizom daju halogenovodike (nukleofilni napad vode na centralni atom → reakcija brza u slučaju disocijacijskog ili asocijacijskog mehanizma, inače (često iznimno) spora).

HALOGENOVODICI

Priprava:

Reakcijom (alkalijskih) halogenida s koncentriranom sumpornom kiselinom (HF(g) i HCl(g))

Izravnom sintezom iz elemenata ili hidrolizom nemetalnih halogenida (HBr(g))

Redukcijom kisele otopine halogena, halogenata ili perhalogenata (HI(aq) – idealno redukcijom suspenzije joda u vodi sumporovodikom)

Vodne otopine su jake kiseline – potpuno disocirani u vodi (osim HF); u *metanolu*:



HF(aq) slaba kiselina ($K_a = 6,6 \times 10^{-4}$ ($\text{p}K_a = 3,18$)), otopine iznimno neidealne – stupanj disocijacije raste (!) s koncentracijom (nedisocirani ionski parovi u razrijeđenoj otopini i nastajanje HF_2^- u zasićenijoj).

HF(l) – otapalo

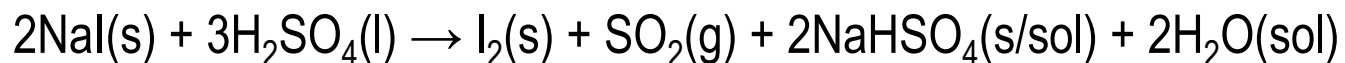
Reaktivnost halogenâ s vodikom:



Reaktivnost halogenidâ sa sumpornom kiselinom vodikom:



[ali $\text{NaBr}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{HBr}(\text{g}) + \text{NaHSO}_4(\text{aq})$, ako je kiselina dovoljno (ali ne previše) razrijeđena]



I - VI

OKSOKISELINE, OKSIDI, INTERHALOGENI SPOJEVI...

OKSOKISELINE HALOGENIH ELEMENATA

FLUOR	KLOR	BROM	JOD
HOF	HOCl^a	HOBr^a	HOI^a
	HOClO^a	HOBrO^a	
	HOClO_2^a	HOBrO_2^a	HOIO_2
	HOClO_3	$\text{HOBrO}_3^{a,b}$	HOIO_3 $(\text{HO})_5\text{IO}$

^a stabilne samo u otopinama ^b teško pripravljiva *normalnim* metodama

HIPOHALOGENASTE KISELINE I HIPOHALOGENITI

HIPOKLORITI

HIPOBROMITI

HIPOJODITI

Dobivanje:

Hidroliza halogenâ u (hladnoj) lužini – soli

Hidroliza halogenâ u vodenoj suspenziji Ag_2O ili HgO – otopine kiselina

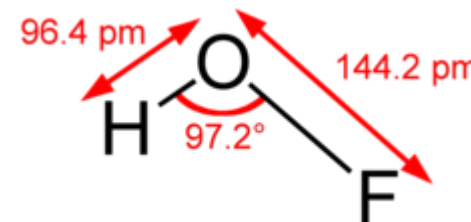
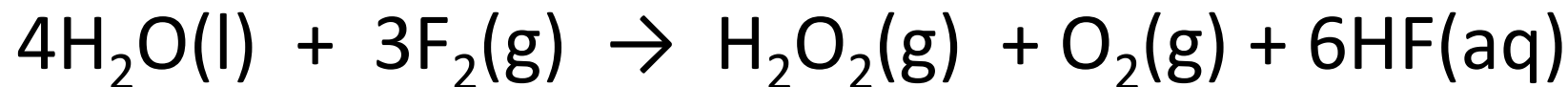
S (odgovarajućim) halogenidima u kiselom daju elementarne halogene

Oksidansi (reduciraju se u halogenide, pogodni za oksidaciju u lužnatom – dobivanje selenata(VI), ferata(VI), perjodata)...

Disproporcioniraju na halogenid i halogenat (hipoklorit najstabilniji, hipojodit najnestabilniji).

HIPOFLUORASTA KISELINA

Pri -40 °C



Jedina oksokiselina fluora

Pri 100 K bezbojna krutina, pri sobnoj temperaturi eksplodira u HF i O₂

Nastaje u malim količinama (???) uvođenjem razrijeđenog fluora (10 % u N₂) u acetonitrilnu otopinu vode (10 %) – Rosenov reagens (jak oksidans za epoksidaciju).

HALOGENSKE KISELINE I HALOGENATI

KLORATI

BROMATI

JODATI

Dobivanje:

Hidroliza halogenâ u (vrućoj) lužini (posredno preko hipohalogenita) – soli

Elektrolitskom oksidacijom halogenida

S (odgovarajućim) halogenidima u kiselom daju elementarne halogene

Jaki oksidansi (pogotovo u kiselom; reduciraju se u halogenide)

$$E^{\circ}(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,47 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 1,53 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1,20 \text{ V}$$

Termodinamički nestabilni (pri sporom zagrijavanju raspad na halogenid i perhalogenat, pri jačem nastaju kisik, halogen i metalni oksid, uz katalizator halogenid i kisik)

PERHALOGENSKE KISELINE I PERHALOGENATI

PERKLORATI

(PERBROMATI)

PERJODATI

Dobivanje:

(Elektrolitskom) oksidacijom halogenata (osim BrO_4^-)

Osim perjodata, u glavnom nereaktivni (slabi oksidansi velikog redukcijskog potencijala!)

$$E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-) = 1,23 \text{ V} \quad E^\circ(\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-) = 1,74 \text{ V} \quad E^\circ(\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-) = 1,60 \text{ V}$$

Topljive soli s manjim kationima (slabije topljive s većim – kvantitativno taloženje tetrafenilarsonijevog perklorata)

PERKLORNA KISELINA I PERKLORATI

Nestabilna uljasta tekućina, dimi se na zraku i povremeno eksplozivno raspada.

Vodena otopina (cca 70 %) stabilni azeotrop, hlađenjem kristalizira kao oksonijev perklorat (ili neki od viših hidrata)

Najjača od 'uobičajenih' laboratorijskih kiselina (jača je od sumprne, dušične i klorovodične).

S reducensima radi samozapaljive (*hipergolične*) i eksplozivne spojeve i smjese (amonijev perklorat – propelant u raketama)

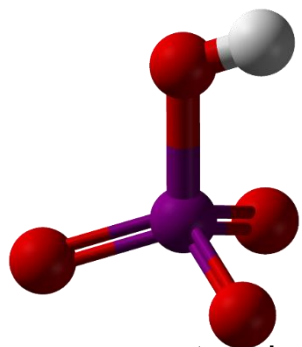


O'Connor Plating Works, Los Angeles, 1947. nakon eksplozije 500-litrene kupelji za elektrokemijsko poliranje aluminija (perklorna kiselina : acentanhidrid, 75:25), u koju je (zabunom) bila uronjena plastificirana polica.

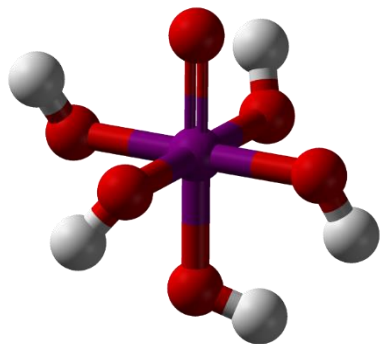
PERJODNA KISELINA I PERJODATI

Perjodna kiselina i perjodati postoje u dva oblika – metaperiodat IO_4^- i ortoperjodat IO_6^{5-}

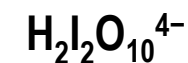
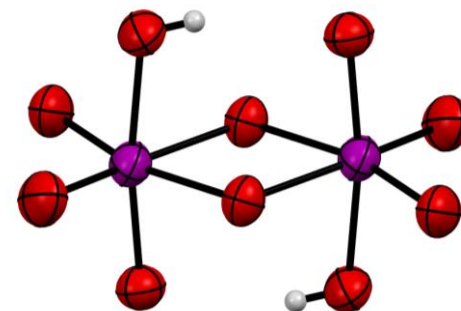
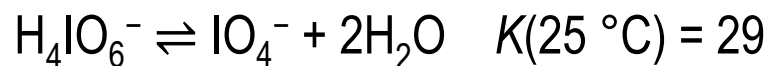
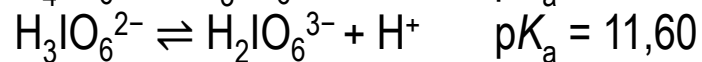
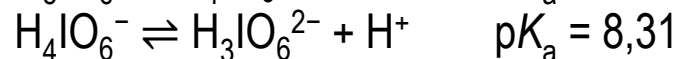
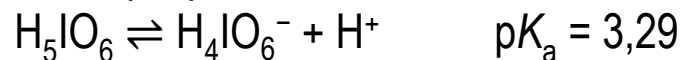
(postoje soli koje se izvode iz oba oblika kao i dimernih oblika)



Jaka monoprotonska kiselina



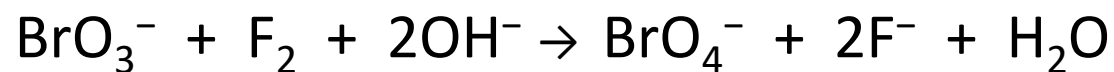
Slaba poliprotonska kiselina



Nevažni podatak 3:

Za razliku od perklorne i perjodne kiseline koje su lako pripravljive i komercijalno dostupne kemikalije, perbromna kiselina (i perbromatni ion općenito) dugo je ostala nepoznata.

Perbromat je prvi puta pripremio E. P. Appelman tek 1968. i to β -raspadom $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$, pri čemu su nastale male količine $^{83}\text{BrO}_4^-$. Kako je ^{83}Br i sâm radioaktivan ($t_{1/2} = 2,4$ h), pripremljeni perbromat se nije mogao izolirati, već je njegovo prisutstvo dokazano koprecipitacijom s RbClO_4 . Kasniji pokušaji elektrolize pri ekstremnim uvjetima (platinske elektrode, gustoća struje od 10 A / cm^2) polučile su nešto veće količine perbromata (iskorištenje struje oko 1%), dovoljno za izolaciju RbBrO_4 . Za pripravu perbromne kiseline trebale su još veće količine perbromata, što je postignuto 1969. oksidacijom bromata fluorom u alkalnoj otopini (iskorištenje od skoro 20%)



Istraživanja pripremljenih perbromata pokazala su da su po svom ponašanju vrlo slični perkloratima: dosta su nereaktivni – usprkos gotovo nemogućoj pripravi – pogotovo prema reducensima) te otporni na zagrijavanje ($\text{KBrO}_4(\text{s})$ stabilan do 275°C).

KLORASTA KISELINA I KLORITI

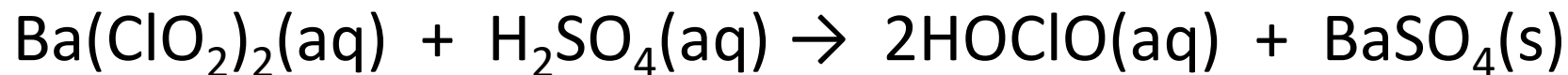
ClO_2^- – jedini stabilni halogenit – poraba pri bijeljenju celuloze (recikliranje papira...)

Dobivanje klorita:

disproporcioniranje ClO_2 u lužini

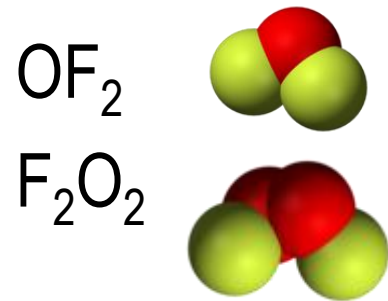
redukcija ClO_2 peroksidom (u lužini)

Dobivanje kiseline:

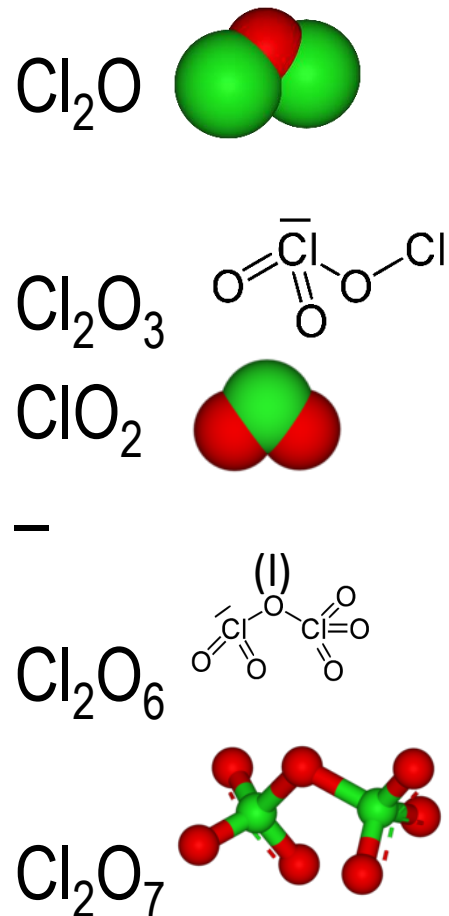


OKSIDI HALOGENA (ILI HALOGENIDI KISIKA)

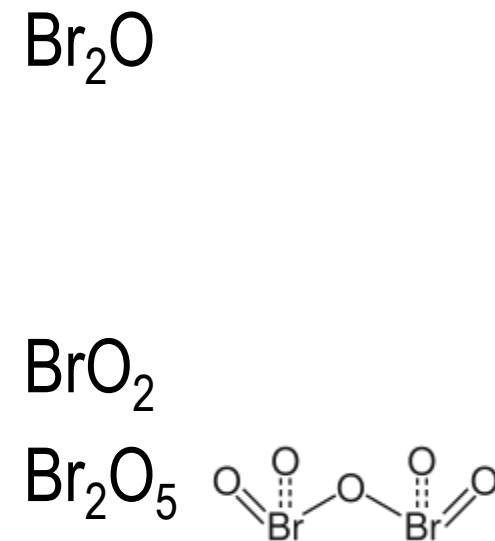
F



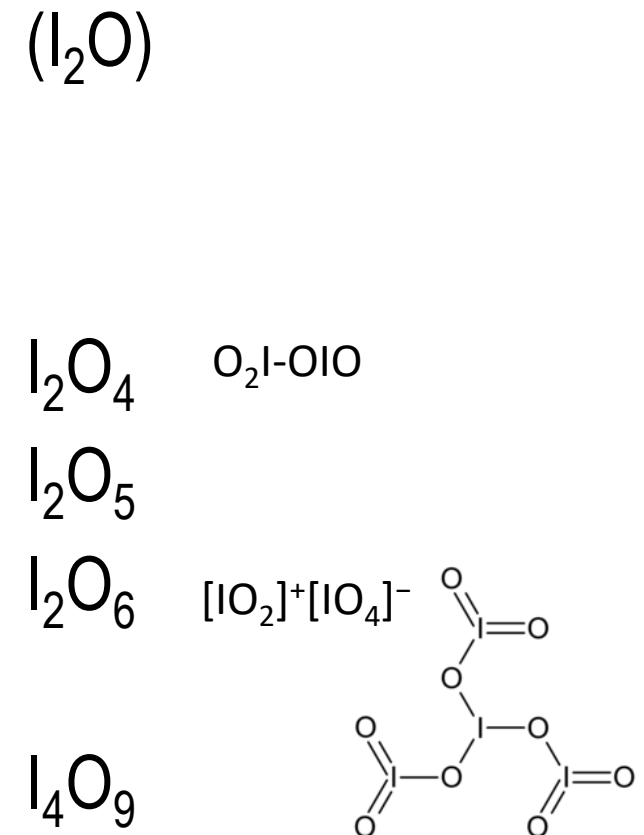
Cl



Br



I



OKSIDI HALOGENA (ILI HALOGENIDI KISIKA)

U pravilu neparnih oksidacijskih stanja (+I – +VII)

iznimka – ClO_2

Dobivanje: oksidacija klorita (klorom, hipokloritom, kloridom); redukcija klorata (oksalnom kiselinom, peroksidom, SO_2 ...)

Slabo topljiv u vodi

Eksplozivno se raspada na klor i kisik

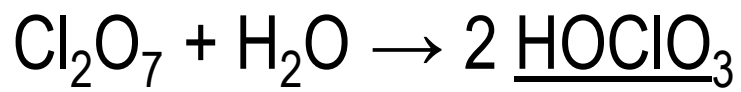


$\text{ClO}_2(\text{l, g})$

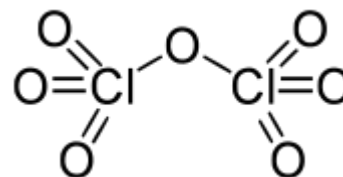
OKSIDI I KISELINE

Oksidi – ‘anhidridi kiselina’

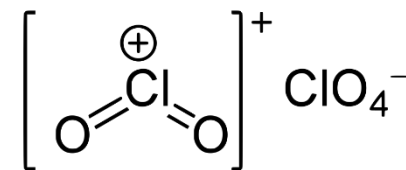
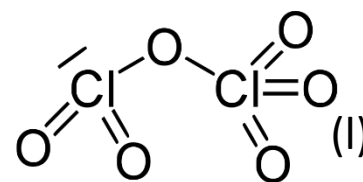
Simetrični oksidi:



(dehidratacijom perklorne kiseline pri $-10\text{ }^\circ\text{C}$ nastaje oksid)



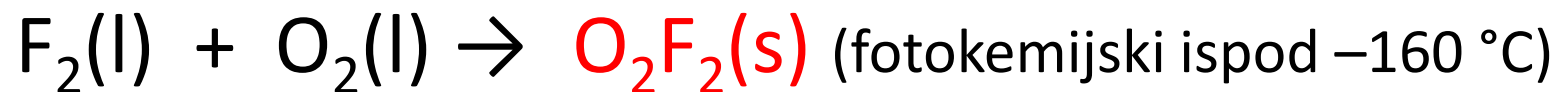
Asimetrični oksidi – ‘mješoviti anhidridi:



OKSIDI FLUORA / FLUORIDI KISIKA



(bezbojni, reaktivni, otrovni plin, ispod 128 K žuta tekućina)



(žuta/narančasta/smeđa krutina, čist se eksplozivno raspada ca 220 K, u kontaktu sa (skoro svime) eksplodira i ispod toga)

Jaki oksidansi i fluorirajuća sredstva:



"Being a high energy oxidizer, dioxygen difluoride reacted vigorously with organic compounds, even at temperatures close to its melting point. It reacted instantaneously with solid ethyl alcohol, producing a blue flame and an explosion. When a drop of liquid O_2F_2 was added to liquid methane, cooled at 90 K, a white flame was produced instantaneously, which turned green upon further burning. When 0.2 (mL) of liquid O_2F_2 was added to 0.5 (mL) of liquid CH_4 at 90 K, a violent explosion occurred."

A. G. Streng, *The Chemical Properties of Dioxygen Difluoride*, JACS, **85** (1963) 1380.

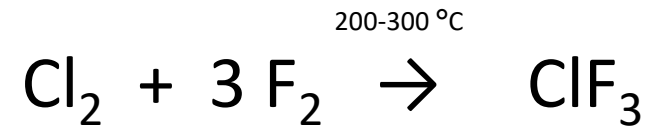
INTERHALOGENI SPOJEVI

XY	XY ₃	XY ₅	XY ₇
ClF(g) bezbojan	ClF ₃ (l) bezbojan	ClF ₅ (g) bezbojan	
BrF*(g) svjetlosmeđ	BrF ₃ (l) žut	BrF ₅ (l) bezbojan	
IF(s)*	(IF ₃) _n (l) žut	IF ₅ (l)	IF ₇ (g)** bezbojan
BrCl(g)* Smeđecrven			
ICl(s/l)*** smeđ	I ₂ Cl ₆ (s) Svjetložut		
IBr(s) tamnocrven			

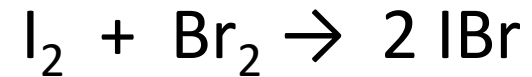
* vrlo nestabilna supstancija, ** sublimira pri 5 °C, tali se pri 27 °C

DOBIVANJE INTERHALOGENIH SPOJEVA

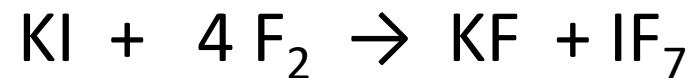
a) direktno iz elemenata



(jedan od najjačih fluorirajućih reagensa)



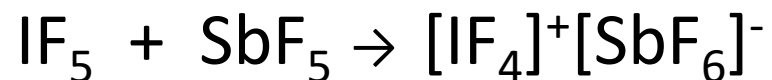
b) reakcijom halogenida i halogenog elementa



INTERHALOGENI SPOJEVI

- a) neutralne molekule
- b) interhalogeni kationi
- c) interhalogeni anioni

-fluorirajući reagensi



$\text{ClF}_3 < \text{BrF}_3 < \text{IF}_3$ dimeriziraju



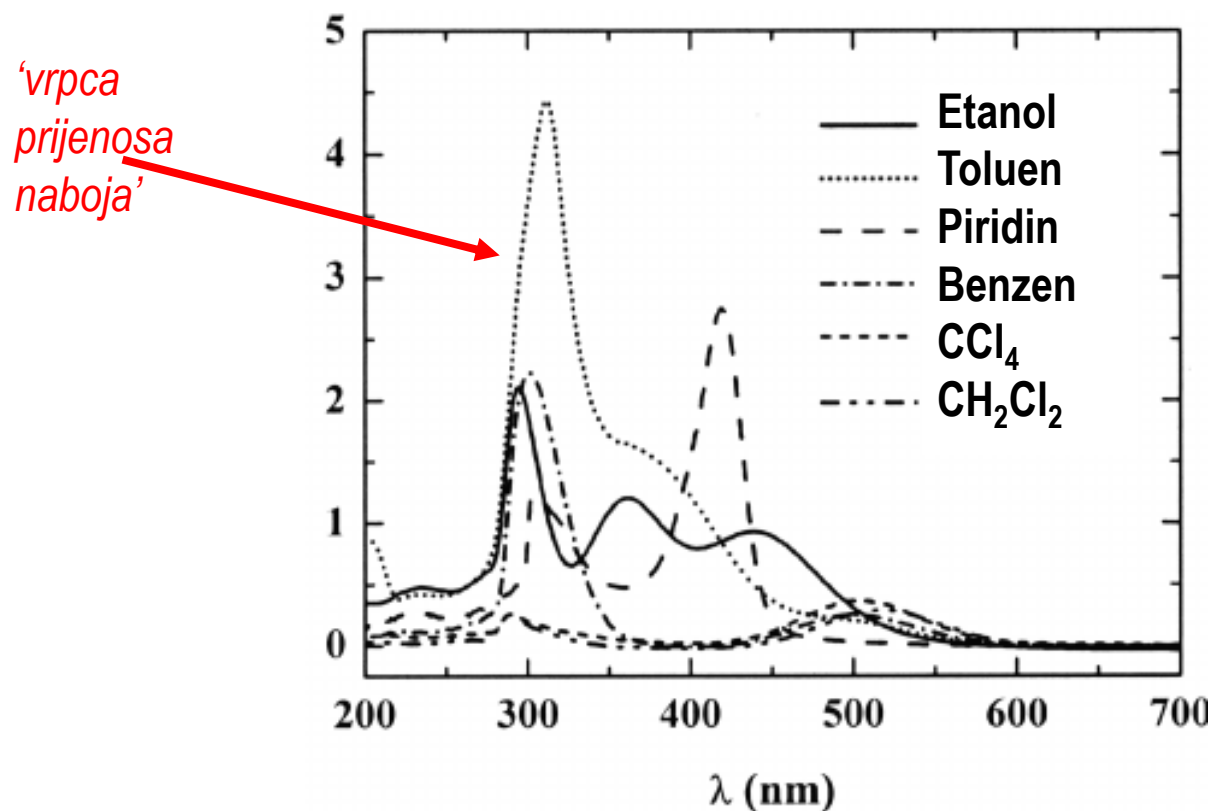
porast stabilnosti

BrF_3 , IF_5 , ClF_3 autoioniziraju



'KOMPLEKSI PRIJENOSA NABOJA' I HALOGENSKA VEZA

Boja otopine elementarnog joda u pojedinim otapalima varira ovisno o otapalu:
'ljubičasta', 'crvena' i 'smeđa' otapala



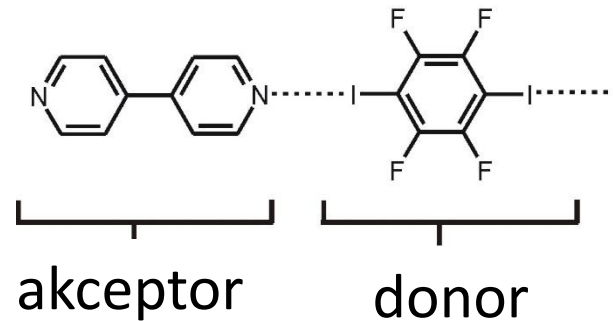
Apsorpcijski spektri otopine joda u organskim otapalima



Halogenska veza

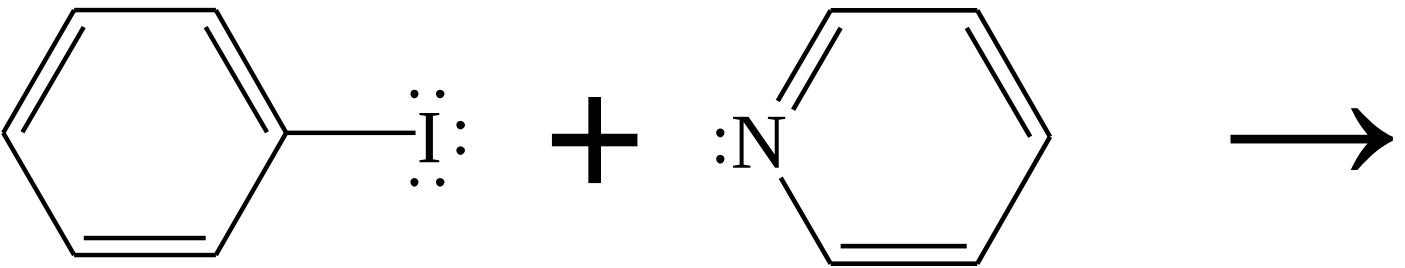
- „A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity.”

Pure Appl. Chem., 2013, 85,
1711.



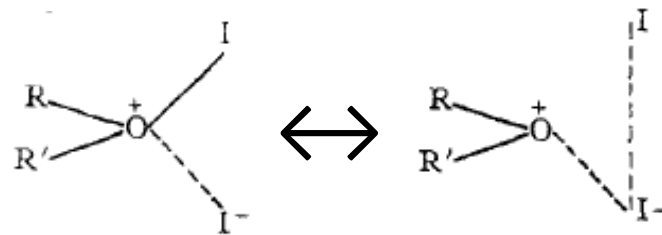
- Donor – polarizabilni (i polarizirani) halogen ($I > Br > Cl >> F$)
- Akceptor – Lewisova baza ($N > O > S$)
- Linearna (vezni kutevi $Y-X \cdots A$ uvijek blizu 180°) i jaka interakcija usporediva s vodikovom vezom

PRIVLAČNOST

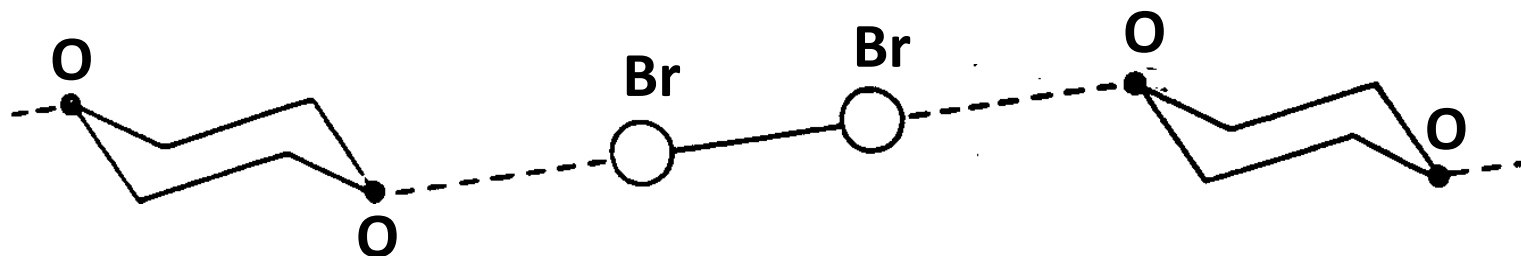


- J. J. Colin (1814.); F. Guthrie (1863.) – adukt amonijaka i joda $\text{NH}_3:\text{I}_2$
- R. S. Mulliken (1950.) – elementarni jod u aromatskim i polarnim otapalima;

‘kompleksi prijenosa naboja’



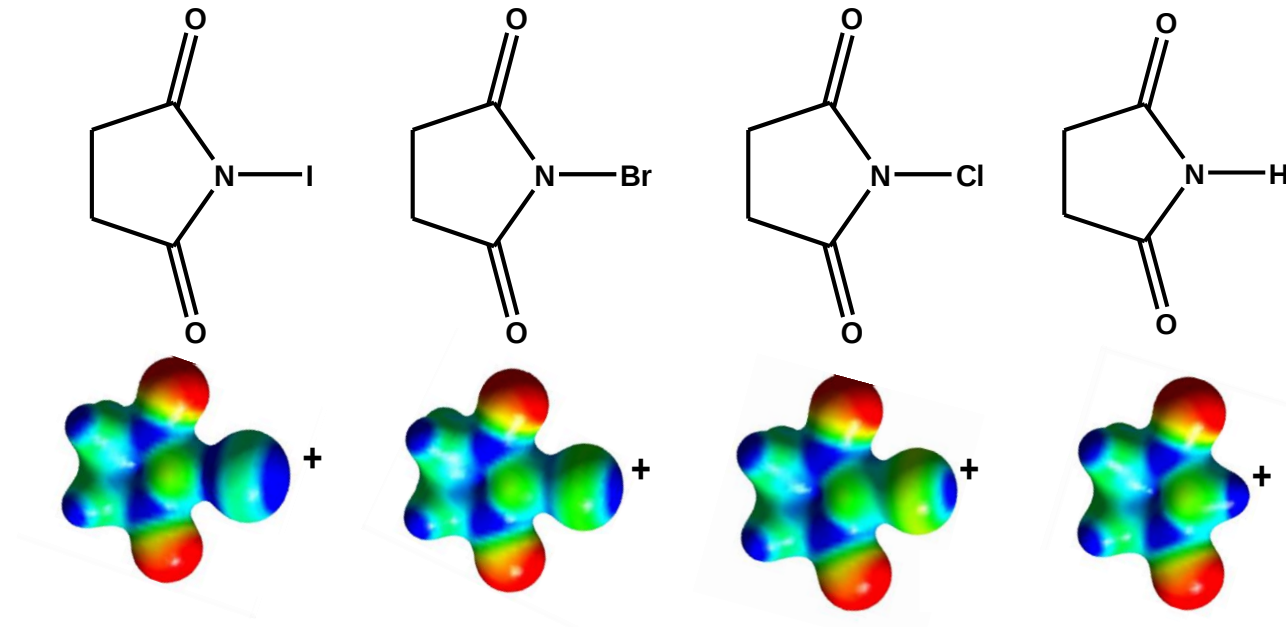
- O. Hassel (1954.- cca 1965.;  1969.) – eksperimentalno određene strukture kompleksâ elementarnih halogenâ (i spojeva koji sadrže teže halogene – SbI_3 , CHI_3 , CBr_4 ...) s Lewisovim bazama.



1992. – elektrostatsko objašnjenje halogenske veze P. Politzer & J. S. Murray – pojam ‘ σ -šupljine’ (σ -hole; 2006.):

U nastavku (svake) kovalentne veze na atomu područje osiromašeno elektronskom gustoćom
- σ -šupljina

U slučaju velikih i polarizabilnih atoma, dotično područje može biti veliko (široki kut) i pozitivno ‘*nabijeno*’ (pozitivni elektrostatski potencijal)



Utjecaj σ -šupljine na ponašanje halogena

Supramolekulski (halogenska veza)

Elektrofilnost elementarnih halogena (podložni nukleofilnom napadu):

oksidacija nukleofilâ elementarnim halogenima (npr. jodida elementarnim bromom, tiosulfata jodom...)

reakcija halogena i hidroksida

hidroliza halogenida elektronegativnih nemetala (NCl_3 , Cl_2O ...)

Nastanak i strukture polihalogenidnih anionâ

Polihalogenidni anioni: homo- i heteropolihalogenidni anioni i kationi

Ekstremni slučaj halogenske veze jakoga kovalentnog karaktera – usp. HF_2^-

a) trihalogenidi: $\text{X}_2 + \text{X}^- \rightarrow [\text{X}_3]^-$

- Homo- i hetero- trihalogenidi
- simetrični stabilniji od asimetričnih

b) polihalogenidi: $n\text{X}_2 + m\text{X}^- + o[\text{X}_3]^- \rightarrow [\text{X}_x]^{y-} \{x = 2n + m + 3o ; y = m + o\}$

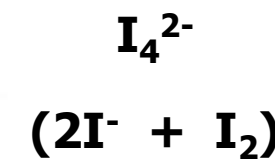
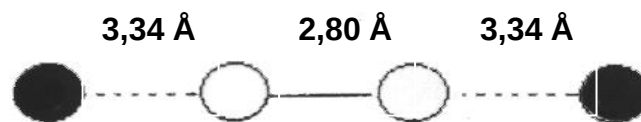
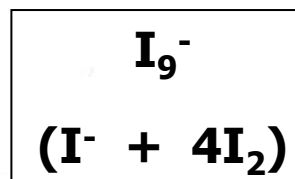
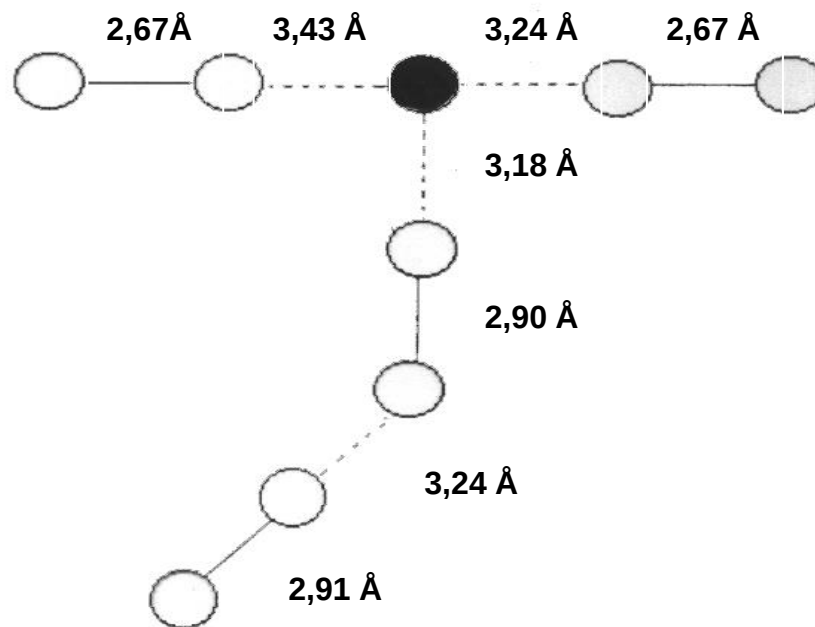
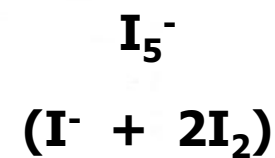
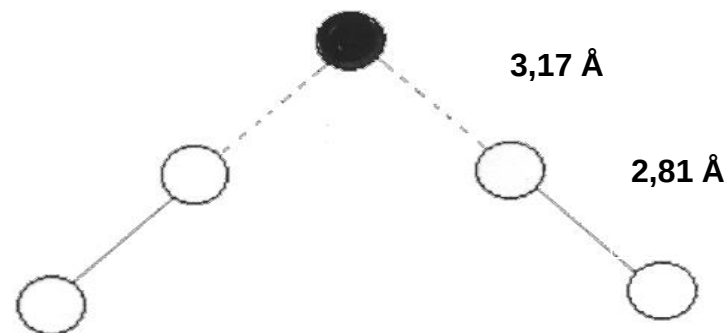
- Konačni klusteri (npr.: $[\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{I}_5]^-$, $[\text{I}_6]^{2-}$, $[\text{I}_7]^-$, $[\text{I}_8]^{2-}$, $[\text{I}_9]^-$, $[\text{I}_{10}]^{2-}$, $[\text{I}_{10}]^{4-}$, $[\text{I}_{11}]^{3-}$, $[\text{I}_{12}]^{2-}$, $[\text{I}_{13}]^{3-}$, $[\text{I}_{14}]^{4-}$, $[\text{I}_{16}]^{2-}$, $[\text{I}_{22}]^{4-}$, $[\text{I}_{26}]^{3-}$, $[\text{I}_{26}]^{4-}$, $[\text{I}_{28}]^{4-}$, $[\text{I}_{29}]^{3-}$... (mogu biti prisutni u otopini)
- Lanci, 2D i 3D strukture (samo u čvrstom stanju)

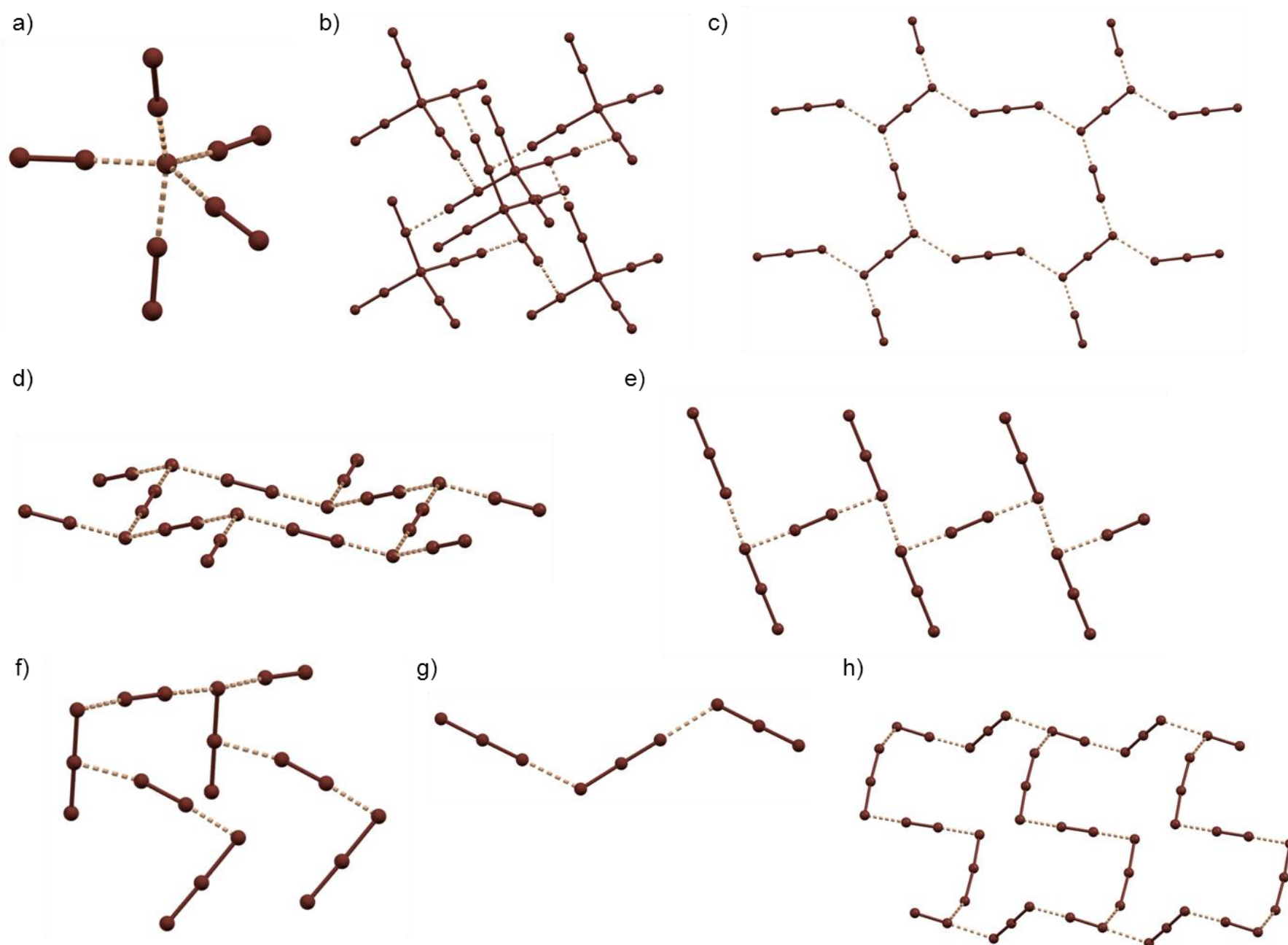
$$r_{\text{vdW}}(\text{I}) = 1,98 \text{ \AA}$$

$$r(\text{I}^-) = 2,06 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{kov}}(\text{I}-\text{I}) = 2,67 \text{ \AA}$$

(2,71 \text{ \AA} u \text{ I}_2(\text{s}))



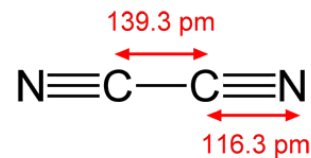
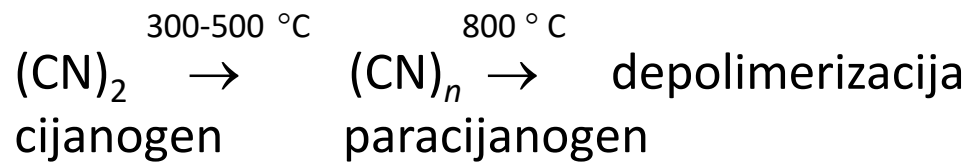
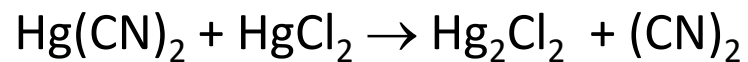


- a) Br_{11}^- (PEVTER)
- b) $[\text{Br}_9^-]_n$ (ODAQER)
- c) $[\text{Br}_5^-]_n$ (FUNNEJ)
- d) $[\text{Br}_4^-]_n$ (LIRYAO)
- e) $[\text{Br}_8^{2-}]_n$ (RAQGIB)
- f) $[\text{Br}_8^{2-}]_n$ (RECMIX)
- g) $[\text{Br}_3^-]_n$ (KUKSIT)
- h) $[\text{Br}_5^-]_n$ (FUNNIN)

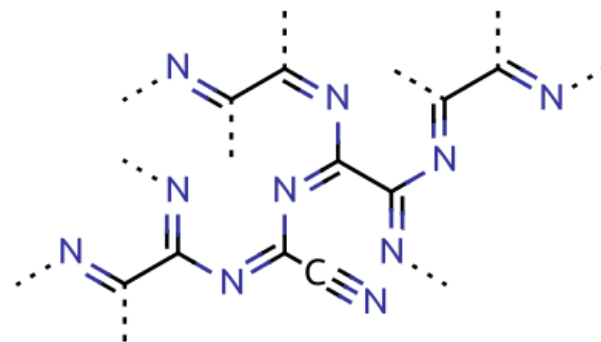
Pseudohalogenidi i pseudohalogeni

Pseudohalogeni	Pseudohalogenidni ioni	Kiseline
NCCN, (CN) ₂ cijanogen	CN ⁻ cijanidni ion	H-C≡N cijanovodična H-N=C: izocijanovodična (vodikov izocijanid)
NCSSCN, (SCN) ₂ tiocijanogen	SCN ⁻ (⁻ S-C≡N) tiocijanatni ion	HNCS tiocijanska
NCOOCN, (OCN) ₂ oksocijanogen -	OCN ⁻ (⁻ O-C≡N) cijanatni ion CNO ⁻ (⁻ O-N≡C) fulminatni ion	H-O-C≡N: cijanska H-N=C=O izocijanska H-C=N-O fulminska
NCS ₂ SeCN, (SeCN) ₂ (s) selenocijanogen	SeCN ⁻ (⁻ Se-C≡N) selenocijanatni ion	HNCS ₂ Se selenocijanska
N ₆ (s) (pripravljan 2025., stabilan pri 77 K)	N ₃ ⁻ (N ²⁻ -N ⁺ ≡N ↔ N≡N ⁺ -N ²⁻ ↔ ⁻ N=N ⁺ =N ⁻) azidni ion	HNNNN hidrazojeva (vodikov azid)

cijanogen

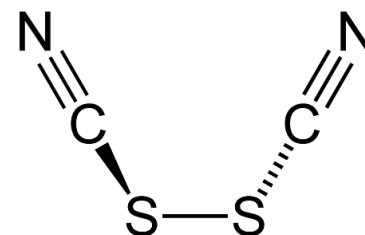


andhidrid oksalamida, u
kisiku gori proizvodeći
temperature $> 4500\text{ }^\circ\text{C}$



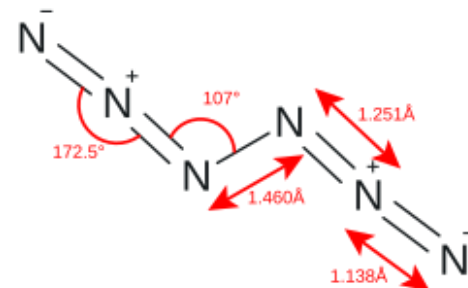
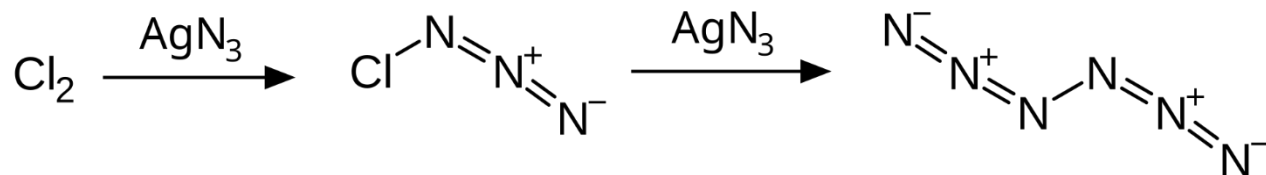
stabilizator kod
proizvodnje
celuloze

tiocijanogen



bezbojna tekućina,
pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ polimerizira
(eksplozivno)

heksadušik (diazid)



$\Delta_f H^\circ = 775\text{ kJ mol}^{-1}$
Na sobnoj temperaturi
raspada se na N_2 .