

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Αλογόνα _ Εισαγωγή

Ονομάζονται **αλογόνα** λόγω της ιδιότητάς τους όταν ενώνονται με μέταλλα να σχηματίζουν άλατα (**άλας + γεννώ**).

Το **φθόριο** απομονώθηκε το 1886 με ηλεκτρόλυση διαλύματος KHF_2 . Η χρήση του ορυκτού φθορίτη (CaF_2) στη μεταλλουργία ήταν γνωστή από πολύ παλιά και επειδή ρευστοποιείται εύκολα (**fluere**).

Η ελληνική ονομασία **φθόριο**, προέρχεται από το **φθείρω**.

Οι κρύσταλλοι του φθορίτη όταν φωτίζονται εκπέμπουν **κυανίζουσα** ακτινοβολία, εξ' ου και ο όρος **φθορισμός**.

Το **χλώριο** απομονώθηκε από το κοινό αλάτι. Αέριο χλώριο παρασκευάστηκε με οξείδωση HCl από MnO_2 . Το 1810 πήρε το όνομα από το χρώμα του αερίου (**χλωρό = κιτρινοπράσινο**).

Το **βρώμιο** παρασκευάστηκε το 1826 από το αλμόλοιπο (μετά τη κρυστάλλωση του NaCl) με διαβίβαση χλωρίου. Ονομάστηκε έτσι λόγω της δυσάρεστης οσμής.

Το **ιώδιο** ανακαλύφθηκε το 1811 κατά την κατεργασία στάχτης των φυκιών με H_2SO_4 .

Το **αστάτιο** είναι ραδιενεργό στοιχείο. Από τα 27 ισότοπα του έχουν μικρή διάρκεια ζωής, το πιο σταθερό, ^{210}At , έχει χρόνο υποδιπλασιασμού 8,3 h.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Εισαγωγή

Τα αλογόνα είναι πολύ **δραστικά στοιχεία** και γι αυτό δεν απαντούν ελεύθερα. Τα άλατα τους είναι πολύ διαλυτά στο νερό.

Σημαντικά ορυκτά του φθορίου είναι , ο **φθορίτης** CaF_2 , ο **κρύολιθος** Na_3AlF_6 και ο **φθοραπατίτης** $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

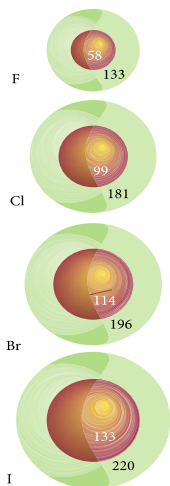
Χλωριούχα άλατα είναι το **NaCl** που βρίσκεται ως ορυκτό άλας και διαλυμένο σε λίμνες, θάλασσες, ο **σουλβίτης** KCl και ο **καρναλίτης** $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Βρωμιούχα άλατα βρίσκονται στο θαλασσινό νερό και ως ορυκτό ο **βρωμιρίτης** AgBr .

Ιωδιούχα άλατα βρίσκονται στα φύκια.

Το **ιωδικό νάτριο** NaIO_3 βρίσκεται στο ορυκτό **νίτρο της χιλής** που αποτελείται κυρίως από NaNO_3 .

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Γενικά χαρακτηριστικά



ΠΙΝΑΚΑΣ 80.1 Τα στοιχεία της ομάδας 17

Συνήθης ονομασία: αλογόνα

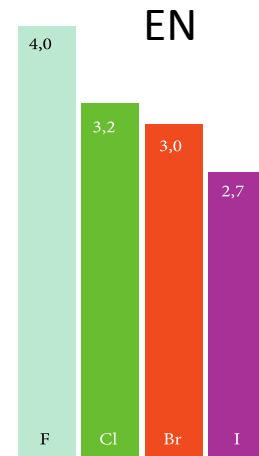
Διαμόρφωση σθένους: ns^2np^5

Z	Όνομα	Σύμβολο	Γραμμομοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Σημείο τήξης/°C	Σημείο ζέσης/°C	Πυκνότητα [†] (g·cm ⁻³)	Φυσιολογική μορφή*
9	φθόριο	F	19,00	-220	-188	1,51 [†]	αέριο σχεδόν άχρωμο
17	χλώριο	Cl	35,45	-101	-34	1,66 [†]	αέριο κιτρινοπράσινο
35	βρώμιο	Br	79,90	27	59	3,12	υγρό καστανέρυθρο
53	ιώδιο	I	126,90	114	184	4,95	ιώδες-μαύρο μη μεταλλικό στερεό
85	άστατο*	At	(210)	300	350	—	στερεό, μη μεταλλικό

* Φυσιολογική μορφή σημαίνει την εμφάνιση και την κατάσταση του στοιχείου στους 25 °C και 1 atm.

[†] Για το υγρό στο σημείο ζέσης του.

* Ραδιενεργό.



Τα σ.τ., σ.ζ. και πυκνότητα αυξάνουν με την κάθοδο στην ομάδα, ενώ ενέργειες ιονισμού και ηλεκτραρνητικότητα φθίνουν.

Όλα είναι **ηλεκτραρνητικά** και δείχνουν αμέταλλο χαρακτήρα εκτός του ιωδίου που δείχνει μεταλλική εμφάνιση. Το φθόριο κερδίζει πάντα ένα ηλεκτρόνιο, ενώ τα άλλα έχουν αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +7.

Με την αύξηση του μεγέθους των μορίων, η πόλωση είναι ευκολότερη και οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις αυξάνονται. Στα στοιχεία αυτά κυριαρχούν οι δυνάμεις **London**.

Όλα τα αλογόνα από το F₂ έως το I₂ είναι **διατομικά**.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) - Γενικά χαρακτηριστικά

Το **χρώμα** των στοιχείων γίνεται πιο **σκούρο** με την κάθοδο στην ομάδα, *άχρωμο, κίτρινοπράσινο, καστανό υγρό, μαύρο στερεό* με μεταλλική λάμψη.

Το **φθόριο** λόγω του μικρού μεγέθους του ιόντος, εμφανίζει διαφορετική δραστικότητα, ενέργεια εφυδάτωσης και ενέργεια πλέγματος από τα υπόλοιπα αλογόνα.

Οι ιδιότητες του F μοιάζουν πολύ με του O , όπως:

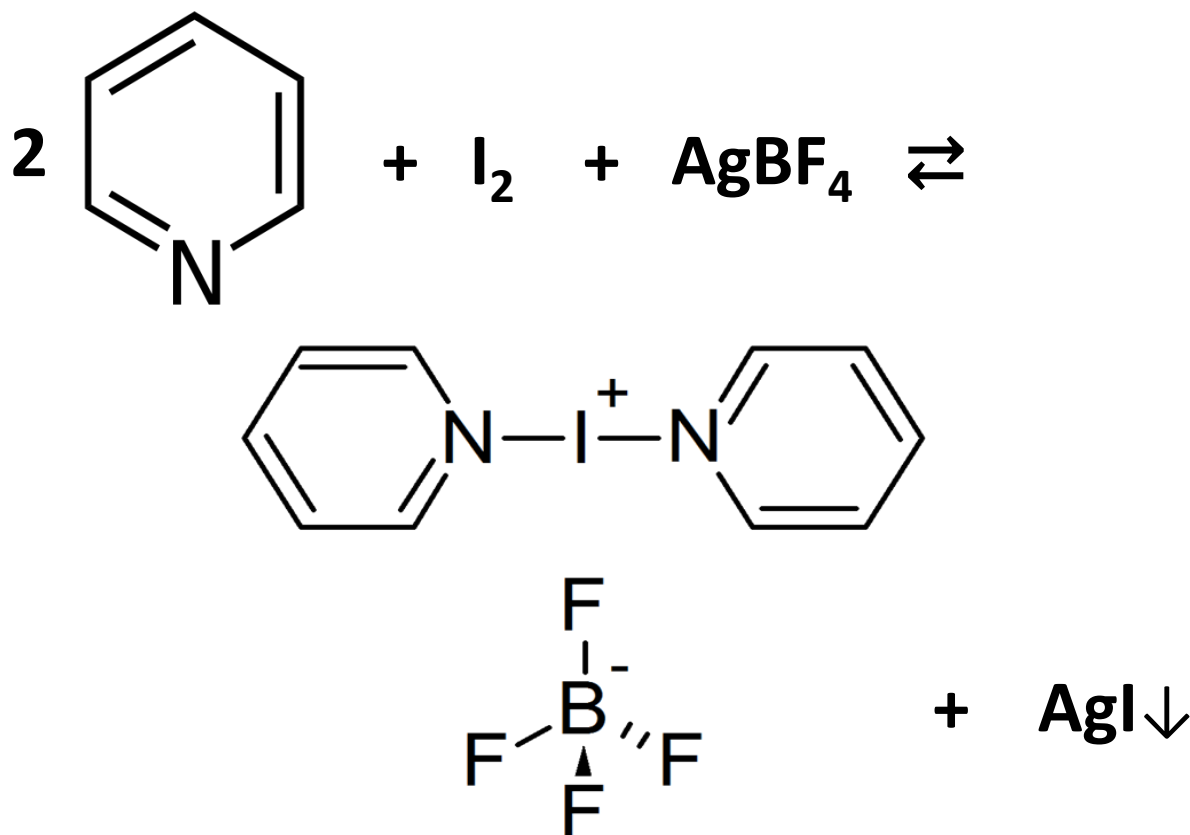
1. Τα HF και H_2O μοιάζουν πολύ, σχηματίζουν γέφυρες υδρογόνου, έχουν υψηλά σ.τ. και σ.ζ.
2. Η διαλυτότητα, τα σ.τ. και σ.ζ. των φθοριούχων, πλησιάζουν των αντίστοιχων οξειδίων.

Το **ιώδιο** διαφέρει από τα υπόλοιπα διότι εμφανίζει:

1. ενώσεις με μεγάλους αριθμούς συναρμογής, έως 7.
2. ευκολία οξείδωσης των ιωδιούχων.
3. σταθερότητα των ενώσεων του με αρ.οξείδωσης +5.

Το **ιώδιο** εμφανίζει **ηλεκτροθετικό** χαρακτήρα:

Το **ιώδιο** μπορεί να εμφανίζει και **ηλεκτροθετικό χαρακτήρα**:
Σε διαλύματα μπορεί να υπάρχει το **κατιόν I^+** (π.χ. η πυριδίνη σταθεροποιεί το κατιόν). Παράγεται με αντίδραση ιωδίου με πυριδίνη παρουσία τετραφθοροβορικού αργύρου, $AgBF_4$:

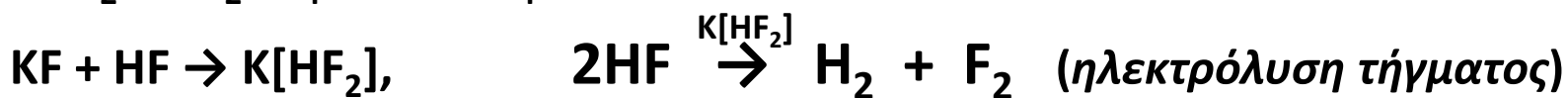
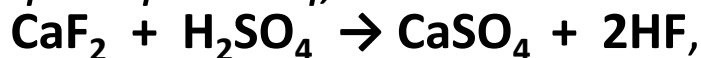


Bis (pyridine) iodonium (I) tetrafluoroborate

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Παραγωγή

Παραγωγή φθορίου:

Από τον φθορίτη CaF_2 , με κατεργασία με H_2SO_4 , και στη συνέχεια με ηλεκτρόλυση,



Δυσκολίες στην παραγωγή: α) το HF προκαλεί διάβρωση στο γυαλί [επικάλυψη με $(\text{CF}_2)_n$ (τεφλόν)], β) είναι πολύ τοξικό, γ) δεν πρέπει να υπάρχει νερό (οξειδώνεται σε O_2), δ) το H_2 πρέπει να διαχωριστεί από το F_2 με ειδικό διάφραγμα (κίνδυνος έκρηξης), ε) η κάθοδος είναι από χάλυβα και η άνοδος είναι μη διαλυτή (συμπιεσμένο κωκ με χαλκό).

Παραγωγή χλωρίου:

Εργαστηριακά με θέρμανση πυρολουσίτη, MnO_2 και HCl ,



Βιομηχανικά με:

α) Ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος NaCl .

β) Μέθοδος Deacon: Παλαιότερα με οξείδωση HCl με ατμοσφαιρικό O_2 σε 450°C , $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Σήμερα η ίδια αντίδραση γίνεται σε ήπια θερμοκρασία με τη βοήθεια καταλυτών, CuCl_2 και οξειδίων νεοδυμίου, Nd και πρασεοδυμίου, Pr .

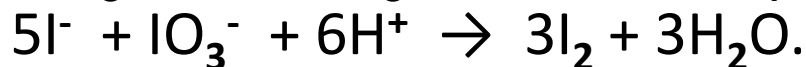
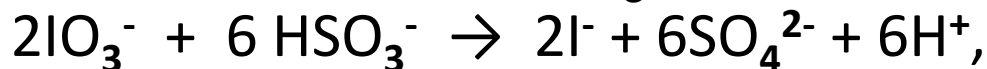
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Παραγωγή

Το βρώμιο λαμβάνεται από το **αλμόλοιπο** (συμπυκνωμένο θαλασσινό νερό) με διαβίβαση χλωρίου, $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$
Επειδή είναι πτητικό απομακρύνεται με διαβίβαση αέρα, περνάει μέσα από διάλυμα σόδας, Na_2CO_3 και μετά από οξίνιση του διαλύματος και απόσταξη λαμβάνεται καθαρό βρώμιο.

Το Ιώδιο παράγεται με δύο διαφορετικές μεθόδους.

1) από το **νίτρο της Χιλής** απομακρύνεται το NaNO_3 , με νερό.

Τα ιωδικά IO_3^- που παραμένουν χωρίζονται σε δύο μέρη, στο ένα ανάγονται με θειώδη, HSO_3^- και μετά κατεργάζονται με το δεύτερο,



2) από το **θαλασσινό νερό** με διαβίβαση χλωρίου, (όπως το βρώμιο).

Το παραγόμενο I_2 απομακρύνεται με αέρα, περνάει από δ/μα ιωδιούχων I^- (σχηματίζονται ιόντα I_3^-), μετά από ανιοντική ιοντοεναλλακτική ρητίνη, όπου συγκρατείται ως αρνητικό ιόν I_3^- και αποχωρίζεται απ' αυτή με κατεργασία της με NaOH .

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Χρήσεις

Φθόριο, χρησιμοποιείται για την παρασκευή του **πτητικού στερεού** UF_6 (για διαχωρισμό του πυρηνικού καυσίμου ουρανίου), για την παραγωγή του SF_6 (σε ηλεκτρικές συσκευές), του BF_3 , Na_3AlF_6 , διαφόρων πολυμερών και φθοριανθράκων (*teflon, freon*), για τη παραγωγή οδοντόκρεμας, NaF , για τη χάραξη γυαλιού, κ.ά.

Χλώριο, χρησιμοποιείται για την παρασκευή του HCl , τη σύνθεση λευκαντικών ουσιών, χρωμάτων, στη βιομηχανία ανόργανων υλικών και για την αποστείρωση (*χλωρίωση*) του νερού κ.ά.

Βρώμιο, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του 1,2 διβρωμοαιθανίου (*αντικτυπητικό στη βενζίνη*), μεθυλο-, και αιθυλοβρωμιδίου (*φυτοφάρμακα*). Στην φαρμακευτική (*ηρεμιστικά*), στη παραγωγή χρωστικών, φωτογραφικά υλικά, επιβραδυντικά καύσης, κ.ά.

Ιώδιο, στην ιατρική ως απολυμαντικό, στη θεραπεία παθήσεων θυρεοειδούς και ως διαγνωστικό μέσο υπερθυρεοειδισμού. Ο AgI παρουσιάζει φωτοευαισθησία και χρησιμοποιείται στη φωτογραφική. Επίσης στη δημιουργία τεχνητής βροχής.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA)-Χημική συμπεριφορά

Δραστικότητα των αλογόνων: $F > Cl > Br > I$

Γενικά εμφανίζουν αυξημένη δραστικότητα η οποία οφείλεται στη μικρή ενέργεια διάστασης των μορίων τους και στη πολύ μεγάλη ηλεκτρονιο-συγγένεια που έχουν τα ουδέτερα άτομα τους.

Η τάση σχηματισμού ομοιοπολικών ενώσεων αυξάνει από το **F** στο **I**. Το **F** όπως και το **O** ενώνονται απευθείας με τον άνθρακα και οξειδώνουν πλήρως το θείο έως SF_6 , SO_3 , (δεν υπάρχουν SCl_6 , SBr_6).

Τα αλογόνα αντιδρούν εύκολα με όλα τα στοιχεία, **εκτός των ευγενών αερίων και του αζώτου**.

Οι αντιδράσεις των αλογόνων με στερεά γίνονται αργά, όταν τα προϊόντα είναι μη πτητικά, και συνοδεύονται με σχηματισμό επιφανειακών υμενίων (φιλμ).

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Χημική συμπεριφορά

Τα περισσότερα χημ. στοιχεία δείχνουν το μεγαλύτερο αρ. οξείδωσης τους σε συνδυασμό **με το φθόριο**, π.χ. ReF_7 , IF_7 και SF_6 .

Οι ενώσεις ορισμένων μετάλλων με το **F** (AlF_3 και SnF_4) είναι **ιοντικές**, ενώ με το **Cl** και τα υπόλοιπα αλογόνα είναι **ομοιοπολικές**.

Το υδροφθορικό οξύ HF , είναι **ασθενές οξύ**, σε αντίθεση με τα άλλα υδραλογονικά οξέα, που είναι πολύ ισχυρά οξέα. Είναι το μόνο που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και όξινα άλατα που περιέχουν το ανιόν HF_2^-

Σε υδατικό διάλυμα υδροφθορίου: $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$

Με τα αλκάλια το **F** αντιδρά διαφορετικά από τα υπόλοιπα αλογόνα:

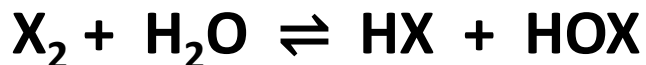
A) σε ψυχρό διάλυμα

B) σε θερμό διάλυμα



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Χημική συμπεριφορά

Τα αλογόνα διαλύονται στο νερό με **αυτοοξειδοαναγωγή**,



Όταν το νερό στερεοποιείται παρουσία πτητικών αερίων π.χ. αλογόνα ή πτητικών υγρών, σχηματίζονται, ενώσεις εγκλωβισμού (*clathrates*), π.χ. $\text{Cl}_2 \cdot 7,3 \text{H}_2\text{O}$, όπου μεταξύ του νερού (*host*) και χλωρίου (*guest*) υπάρχουν διαμοριακές δυνάμεις **van der Waals**.

Οι αλογονούχες ενώσεις των αμετάλλων είναι όλες ομοιοπολικές.

Όταν το **F** αντιδρά με ένα στοιχείο εκλύεται μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με τα άλλα αλογόνα επειδή:

α) το μόριο F_2 διασπάται πιο εύκολα σε άτομα **F** και

β) η ενέργεια εξαέρωσης του F_2 είναι πιο χαμηλή.

Έτσι σχηματίζονται φθοριούχες ενώσεις ακόμα και του **ευγενούς Xe**:



ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ

Οι άνυδρες ενώσεις **HX** λέγονται **υδραλογόνα** ενώ τα υδατικά τους διαλύματα **υδραλογονικά οξέα**.

Όλα τα αλογόνα αντιδρούν με το υδρογόνο και σχηματίζουν υδρογονούχες ενώσεις.

Η δραστηριότητα τους μειώνεται από το φθόριο στο ιώδιο.
Το φθόριο αντιδρά βίαια ενώ το ιώδιο αργά.

Όλα τα υδραλογόνα είναι άχρωμα αέρια. Στην αέρια κατάσταση είναι ομοιοπολικά ενώ στα υδατικά τους διαλύματα ιοντίζονται σημαντικά.

Σε λιγότερο ιοντιζόμενους διαλύτες, π.χ. άνυδρο οξικό οξύ, ο βαθμός ιοντισμού είναι μικρότερος και όλα τα οξέα λιγότερο ισχυρά.

Στο άνυδρο οξικό οξύ, η ισχύς οξύτητας είναι : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ

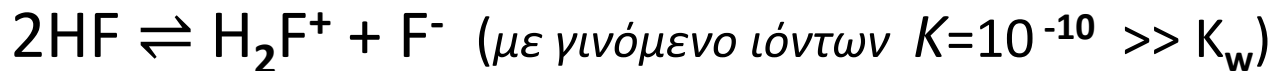
Θερμοδυναμικά , για όλα τα οξέα των αλογόνων είναι εφικτή η διάσταση.
Λόγω των τιμών της ΔH όμως, όταν διίσταται το **HF** εκλύεται πολύ λίγη ενέργεια σε σχέση με τα υπόλοιπα υδραλογόνα.

Έτσι μπορεί να εξηγηθεί γιατί το **HF** συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ.

Η σταθερά K για την ισορροπία διάστασης του οξέος είναι:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad \text{και} \quad \Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0$$

Το **υγρό HF** (απουσία νερού) χρησιμοποιείται ως μη υδατικός διαλύτης.
Υφίσταται αυτοϊοντισμό:



Όταν τα οξέα HNO_3 , H_2SO_4 και HCl διαλυθούν σε **υγρό HF** (απουσία νερού) προσλαμβάνουν πρωτόνια και συμπεριφέρονται ως βάσεις:



Αντίθετα, το πολύ ισχυρότερο HClO_4 συμπεριφέρεται ως οξύ:



ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ- Υδροφθόριο

Το **HF** παρασκευάζεται με θέρμανση: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$

Το αέριο είναι **πολύ τοξικό**. Έχει σ.ζ. $19,5^\circ\text{C}$ λόγω των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του. Στην αέρια φάση σχηματίζει αλυσίδες zig-zag $(\text{HF})_6$, $(\text{HF})_3$, $(\text{HF})_2$ και πάνω από τους 90°C γίνεται μονομερές HF.

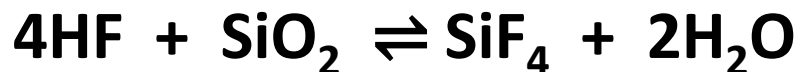
Το υγρό HF είναι άριστο διαλυτικό μέσο (λόγω μεγάλης διπολικής ροπής).

Σε υδατικά διαλύματα υπάρχει η ισορροπία,

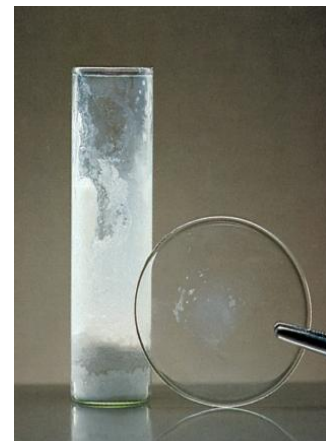


Σε αραιά διαλύματα ένα **HF** δίνει $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ και $\text{F}^-_{(\text{aq})}$. Όταν όμως η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη, σχηματίζεται το πολυμερές, **H_6F_6** , που δίσταται σε H^+ και $[\text{H}_5\text{F}_6]^-$

Το HF είναι ισχυρό διαβρωτικό. Μπορεί να προσβάλλει το SiO_2 και ως εκ τούτου και το γυαλί :



Χρησιμοποιείται στην παρασκευή φθοριανθράκων (*teflon*), του AlF_3 , του UF_6 και του ψυκτικού, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$



(β)

ΥΔΡΑΛΟΓΟΝΑ

Υδροχλώριο:

Βιομηχανικά παρασκευάζεται σε δύο στάδια:



Εργαστηριακά λαμβάνεται με την αντίδραση, (χωρίς θέρμανση)



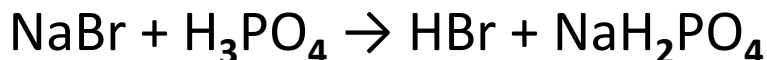
Σε πολύ καθαρή κατάσταση, λαμβάνεται με την απευθείας αντίδραση των στοιχείων, H_2 και Cl_2 .

Η αυτοδιάσταση του HCl είναι πολύ μικρή, $3\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{X}^+ + \text{HX}_2^-$

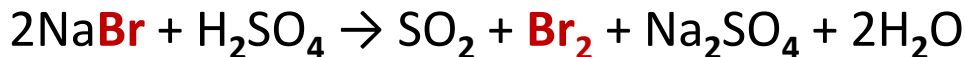
Το καθαρό **υδροχλωρικό οξύ** είναι άχρωμο αλλά με ίχνη προσμίξεων γίνεται κίτρινο.

Υδροβρώμιο, Υδροϊώδιο :

Βιομηχανικά παρασκευάζονται όπως το HCl , από τα αντίστοιχα άλατα NaBr , NaI , αλλά με πυκνό H_3PO_4 αντί του οξειδωτικού οξέος, H_2SO_4 :



Δεν χρησιμοποιείται H_2SO_4 , διότι τα ιόντα Br^- και I^- οξειδώνονται:



Εργαστηριακά σε δύο στάδια: 1^ο με ερυθρό φωσφόρο και βρώμιο και 2^ο με υδρόλυση του παραγόμενου PBr_3 σε νερό:



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _Οξειδία

Όλα τα οξείδια και τα οξο-οξέα των αλογόνων είναι ασταθή και ισχυρά οξειδωτικά.

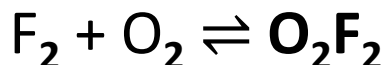
OF₂. Είναι κιτρινωπό αέριο, ισχυρό οξειδωτικό και λαμβάνεται με :



Αντιδρά βίαια με μέταλλα, το S, το P και τα αλογόνα.

Χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο πυραύλων.

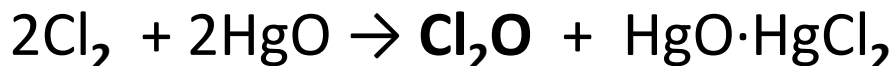
O₂F₂. Παρασκευάζεται με ηλεκτρικές εκκενώσεις σε μίγμα F₂ + O₂,



Είναι **πορτοκαλί** στερεό, ασταθές (< -95 °C).

(Σημ.: Οι ενώσεις του F με το O είναι **φθορίδια και **όχι οξείδια!**)**

Cl₂O. Λαμβάνεται σε άνυδρο περιβάλλον,



Διαλύεται στο νερό και δίνει υποχλωριώδες οξύ, HClO :



ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ 17 (VIIA) _ Οξείδια

- ClO₂.** **Κιτρινοπράσινο** αέριο, παρασκευάζεται με,
 $\text{NaClO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{NaNO}_3$. Είναι ισχυρό οξειδωτικό, παραμαγνητικό.
Με αλκάλια αυτο-οξειδώνεται και δίνει χλωρικά και χλωριώδη άλατα,
 $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(Στο νερό αυτο-οξειδώνεται σε χλωρικό και χλωριώδες οξύ: $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}_2$)
Χρησιμοποιείται ως λευκαντικό και στον καθαρισμό του νερού.
- Cl₂O₆.** **Κόκκινο** υγρό. Λαμβάνεται με επίδραση O₃ σε ClO₂. Με πυκνά αλκαλικά δ/ματα δίνει, $\text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_3 + \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Cl₂O₇.** Άχρωμο ελαιώδες. Παράγεται με αφυδάτωση του HClO₄:
 $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$
- Br₂O.** **Καστανό** υγρό και ισχυρό οξειδωτικό. Παρασκευάζεται με,
 $2\text{Br}_2 + 2\text{HgO} \rightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{HgO} \cdot \text{HgBr}_2$
- BrO₂.** Παρασκευάζεται με ηλεκτρικές εκκενώσεις σε μίγμα Br₂ + O₂, ή με όζον: $\text{Br}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{O}_2$. Είναι **κίτρινη** στερεά ουσία.
- I₂O₅.** (Το γνωστότερο οξείδιο του Ι), άσπρη κρυσταλλική ουσία, υγροσκοπική, ισχυρά οξειδωτική.
Λαμβάνεται με θέρμανση και αφυδάτωση του ιωδικού οξέος,
 $2\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Οξο-οξέα των αλογόνων

Στα **οξο-οξέα** με αύξηση του αρ. οξειδωσης από **+1** σε **+7**, παρατηρούνται:

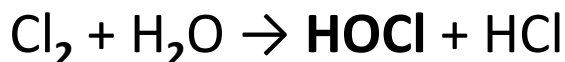
α) αυξάνει η θερμική σταθερότητα, β) αυξάνει η ισχύς οξύτητας, γ) ελαττώνεται η οξειδωτική ισχύς, **Cl > Br > I**

Υποαλογονώδη οξέα, **HOX**:

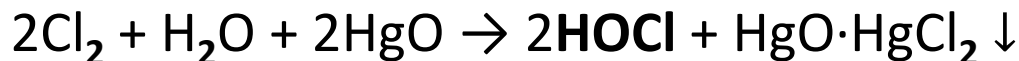
- Το **HO₂F** είναι άχρωμο αέριο, ισχυρό οξειδωτικό και ασταθές. Παρασκευάζεται με την βοήθεια ψυχρής παγίδας,



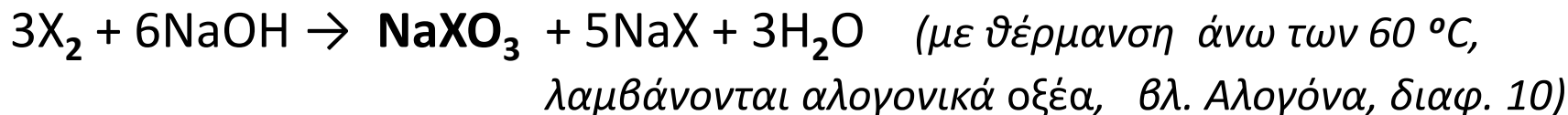
- Τα **HOCl**, **HOBr** και **HOI** δεν είναι πολύ σταθερά, είναι ασθενή οξέα και καλά οξειδωτικά. Παρασκευάζονται με αυτοοξειδοαναγωγή, π.χ.



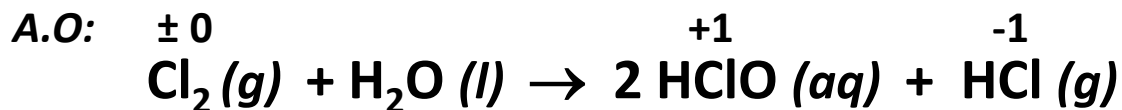
για διαχωρισμό του υποχλωριώδους οξέος, HOCl, προστίθεται το HgO:



- Τα άλατά τους λαμβάνονται με αντίδραση των στοιχείων με αλκάλια,

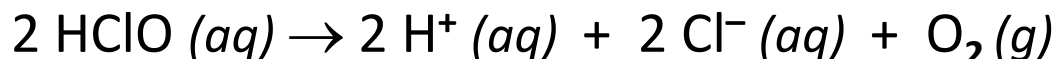


Οξο-οξέα των αλογόνων



Η αντίδραση αυτού του είδους είναι γνωστή ως **αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής**, επειδή το Cl_2 με αριθμό οξείδωσης ± 0 , δίνει το HClO με A.O. $+1$, και HCl με A.O. -1 (το άθροισμα των αριθμών οξείδωσης παραμένει ίσο με μηδέν).

- Το **HClO** βρίσκεται στη **χλωρίνη** που χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό και οξειδωτικό μέσο :

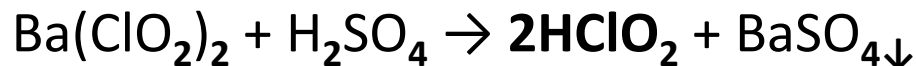


- Το άλας NaOCl χρησιμοποιείται ως λευκαντικό και απολυμαντικό.

Αλογονώδη οξέα, HXO_2

- Γνωστά οξέα είναι τα **HClO_2** και **HBrO_2** .

- Το **HClO_2** παρασκευάζεται με,



- Τα **χλωριώδη άλατα** παρασκευάζονται με αυτοοξειδοαναγωγή του ClO_2



Οξο-οξέα των αλογόνων

- Τα **χλωριώδη άλατα** χρησιμοποιούνται ως λευκαντικά. Είναι σταθερά, ενώ σε όξινα δ/ματα (τα οξέα) διασπώνται αμέσως,
$$5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Αλογονικά οξέα, HXO_3

- HClO_3 , HBrO_3 δεν είναι πολύ σταθερά, είναι ισχυρά οξέα και ισχυρά οξειδωτικά. (Το HIO_3 , είναι σταθερή λευκή ένωση).
- Παρασκευάζονται με
$$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_3 + \text{BaSO}_4\downarrow$$

Η θέρμανση τους συνοδεύεται με έκρηξη,
$$4\text{HClO}_3 \rightarrow 4\text{ClO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$

Τα **χλωρικά άλατα** μπορούν να παρασκευαστούν με 2 τρόπους:

1) με διαβίβαση χλωρίου, Cl_2 σε θερμό διάλυμα **NaOH** ($>80\text{ }^\circ\text{C}$)



2) με ηλεκτρόλυση θερμών διαλυμάτων NaCl

($>60\text{ }^\circ\text{C}$, χωρίς μεμβράνη, όπου παράγονται τα Cl_2 και **NaOH**)

(βλ. Αλογόνα, διαφ. 10 και Μέταλλα των Αλκαλίων, διαφ. 15)

Οξο-οξέα των αλογόνων

Τα **χλωρικά άλατα** διασπώνται με θέρμανση, $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$ και με καταλύτη MnO_2 απελευθερώνουν O_2 , $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ είναι εκρηκτικά και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σπέρτων και πυροτεχνημάτων. Μίγμα **KClO_3 , S και C** είναι η **μαύρη πυρίτιδα**.

Υπεραλογονικά οξέα, HXO_4

- Το **HClO_4** είναι από τα ισχυρότερα οξέα. Εκρήγνυται σε επαφή με οργανικές ενώσεις.

Παρασκευάζεται με, $\text{NaClO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{NaCl}$

- Τα υπερχλωρικά άλατα, ClO_4^- (οξειδωτική κατάσταση **+7**), παράγονται με **ηλεκτρολυτική ανοδική οξείδωση** υδατικών διαλυμάτων χλωρικών αλάτων:



- Το KClO_4 χρησιμοποιείται στα πυροτεχνήματα και τις φωτοβολίδες.
- Το $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, ως ηλεκτρολύτης στις ξηρές μπαταρίες και ως ξηραντικό, επειδή είναι πολύ υγροσκοπικό.

Οξο-οξέα των αλογόνων

- Ένα θαυματικό παράδειγμα της οξειδωτικής ικανότητας των **υπερχλωρικών** είναι η χρήση τους στους προωθητικούς πυραύλους των διαστημοπλοίων.

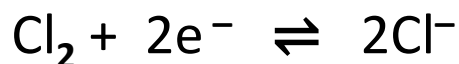
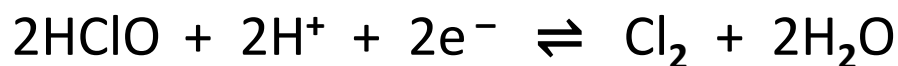


HClO₄

Ερώτηση:

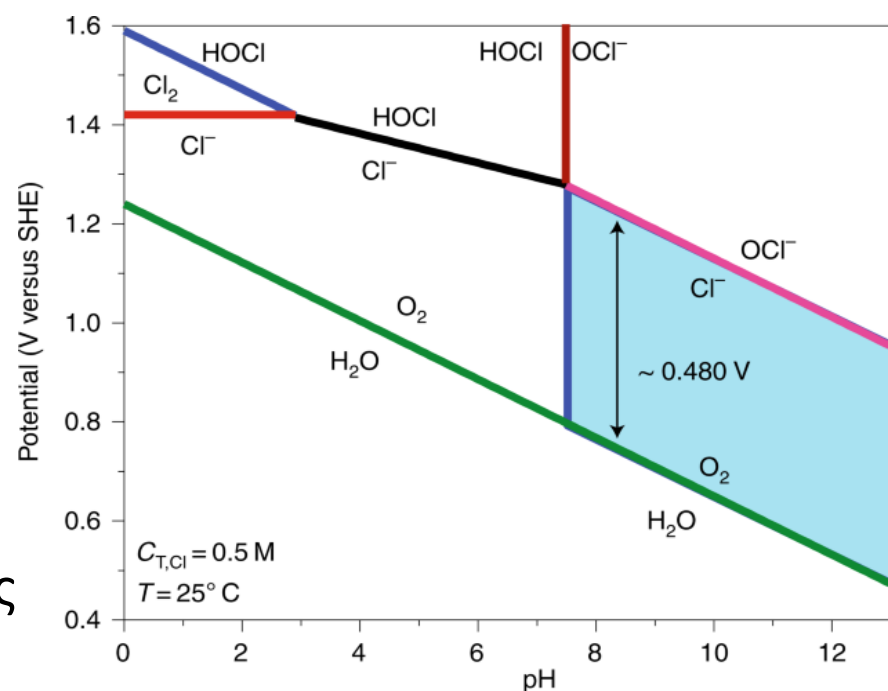
Πως επηρεάζεται η οξειδωτική ισχύς των:

HClO, ClO₃⁻, O₂ και Cl₂ από το pH;



Μείωση του pH (αύξηση συγκέντρωσης των H⁺) μετατοπίζει τις τρεις πρώτες αντιδράσεις προς τα δεξιά αυξάνοντας την οξειδωτική τους ικανότητα.

Ο σχηματισμός του αδιάστατου νερού επίσης μετατοπίζει προς τα δεξιά. Η τέταρτη αντίδραση δεν επηρεάζεται από το pH του διαλύματος.



Οξο-οξέα των αλογόνων

Τα **υπερβρωμικά**, λαμβάνονται με οξείδωση από τα βρωμιούχα με ισχυρά οξειδωτικά, όπως το F_2 και το XeF_2 , ή με ηλεκτρόλυση,



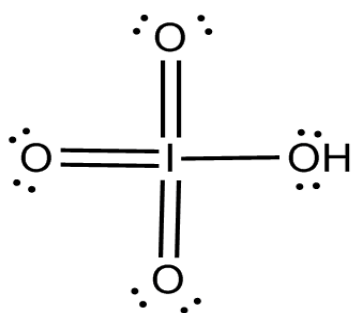
Τα **υπεριωδικά**, με οξείδωση των ιωδικών με Cl_2 ή ηλεκτρολυτικά,



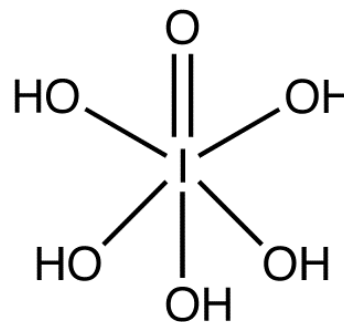
Τύπος υπεριωδικού οξέος: **$HIO_4 \cdot 2H_2O$** ή **H_5IO_6** (και $>100^\circ C$, **HIO_4**).

Το υπεριωδικό οξύ είναι ισχυρό οξειδωτικό.

Τα υπεριωδικά ιόντα απαντούν ως **τετραεδρικά** ή **οκταεδρικά**.



Τετραεδρικό **HIO_4**



Οκταεδρικό **H_5IO_6** (παρα-υπεριωδικό οξύ)

Διαλογόνα

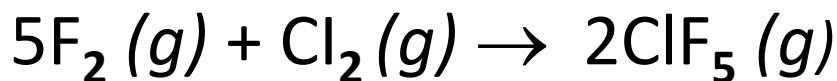
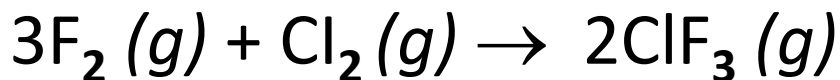
Τα αλογόνα, σχηματίζουν ενώσεις μεταξύ τους που ονομάζονται

διαλογονικές ενώσεις ή διαλογόνα.

Έχουν τύπους της μορφής:

XX' , XX'_3 , XX'_5 , και XX'_7 ,

όπου το πρώτο **X** είναι το βαρύτερο και μεγαλύτερο από τα δύο αλογόνα και **X'** είναι το μικρότερο π.χ. :



ΠΙΝΑΚΑΣ 8Θ.2 Γνωστές διαλογονικές ενώσεις

Διαλογονική ένωση	Φυσιολογική μορφή*
XF_n	
ClF	άχρωμο αέριο
ClF ₃	άχρωμο αέριο
ClF ₅	άχρωμο αέριο
BrF	αέριο ελαφρά καστανό
BrF ₃	ελαφρά κίτρινο υγρό
BrF ₅	άχρωμο υγρό
IF	ασταθές
IF ₃	κίτρινο στερεό
IF ₅	άχρωμο υγρό
IF ₇	άχρωμο αέριο
XCl_n	
BrCl	καστανέρυθρο αέριο
ICl	ερυθρό στερεό
I ₂ Cl ₆	κίτρινο στερεό
XBr_n	
IBr	μαύρο στερεό

* Φυσιολογική μορφή σημαίνει την εμφάνιση και τη φυσική κατάσταση της ένωσης στους 25 °C και 1 atm.

Ψευδαλογόνα

Ετσι ονομάζονται οι ενώσεις που τα μόρια τους περιέχουν απευθείας ενωμένες συμμετρικά δύο ομάδες (X) σχετικά ηλεκτραρνητικές π.χ. δικυάνιο $(\text{CN})_2$, δι-θειοκυάνιο $(\text{SCN})_2$, δι-σεληνιοκυάνιο $(\text{SeCN})_2$.

Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες των αλογόνων:

- Αντιδρούν με τα αλκάλια όπως τα αλογόνα,
 $(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$, όπως: $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Δίνουν ορισμένες τυπικές αντιδράσεις προσθήκης σε αλκένια,
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + (\text{SCN})_2 \rightarrow \text{NCSCH}_2\text{CH}_2\text{SCN}$, όπως: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- Τα υδρογονίδια τους (HCN , HSCN) είναι οξέα, όμως πολύ πιο ασθενή από τα αντίστοιχα των αλογόνων (HCl , HBr).
- Τα ιόντα τους οξειδώνονται με τα κατάλληλα οξειδωτικά στα μητρικά ψευδαλογόνα,
 $2\text{SCN}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow (\text{SCN})_2 + 2\text{Fe}^{2+}$, όπως: $2\text{I}^- + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Fe}^{2+}$
- Αντιδρούν με διάφορα μέταλλα και δίνουν άλατα (NaCN , KSCN),
όπως NaCl , KCl
- Σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με μέταλλα:
 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, όπως: CuCl_4^{2-} .