

Halogének II.

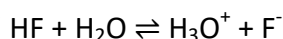
(22. fejezet)

Hidrogén –halogenidek

A hidrogén-halogenidek **vízben jól oldódó, szúrós szagú, mérgező gázok**. Vízen oldva **oldatuk savas kémhatású** lesz. A HF kivételével az **összes erős savként viselkedik, s averősségük a halogén rendszámának növekedésével nő: $HF < HCl < HBr < HI$** . Ennek oka, hogy minél nagyobb a molekula, annál lazábban kötődik a proton a halogénatomhoz, vagyis annál könnyebben le tud válni. **A molekulaméret is a s averősséghez hasonlóan nő**. A dipólusosságuk és kötési energiájuk azonban a s averősséggel ellentétesen változik.

Hidrogén-fluorid (HF)

A HF **színtelen, szúrós szagú, a levegőnél kisebb sűrűségű gáz (25 °C-on!!!, fp.: 19,5 °C)**. A molekula a fluor és hidrogén közötti nagy elektronegativitás-különbség miatt erősen **poláris**. **Vízben nagyon jól oldódik**, vizes oldata **savas kémhatású**. **A levegőn füstölög**, mert a levegőben lévő vízzel reakcióba lép és ködöt képez. A HF **közepesen erős sav**:

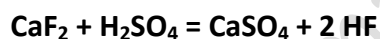
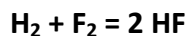


Molekulái között hidrogénkötés van, emiatt **moláris tömegéhez képest viszonylag magas a forráspontja**, olyannyira, hogy ha picivel a szobahőmérséklet alá megyünk, akkor már cseppfolyósodik a gáz. (fp.: 19,5 °C).

A hidrogénkötéseknek köszönhetően az **anyagi halmazában nem csak HF molekulák találhatóak**, hanem **képes láncba rendeződni**, vagyis **több HF a hidrogénkötés által képes összekapcsolódni**. HF mellett megtalálható még H_2F_2 , H_3F_3 $(HF)_n$. Körülbelül $85\text{ }^\circ\text{C}$ felett már csak szimpla HF molekulák vannak jelen, a láncok szétesnek. A hidrogén-fluorid **mérgező, roncsolja a szöveteket**. **Üveg- és fémedényekben nem lehet tárolni**, mert reakcióba lép velük. **Műanyag edényben tárolják**.

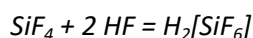
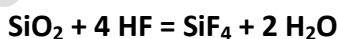
A kisebb tagszámú HF-láncok egyenesek, azonban van olyan, amelyik képes gyűrűbe záródni (H_6F_6).

Előállítható hidrogén és fluor direkt szintézisével, vagy sóiból (sói a fluoridok) erősebb sav segítségével. (Erősebb sav a gyengébbet kiszabadítja a sójából, ez fontos alapszabály, érdemes jól megjegyezni).



A hidrogén és fluor reakciója egymással rendkívül heves, a két gáz egymás mellett még sötétben és hidegben is robbanásszerűen reagál. A reakciót a F_2 molekula disszociációja indítja be, amely egy láncreakciót generál.

Egyik legfontosabb felhasználása a matt üveg előállítása. A HF reakcióba lép az üveggel:



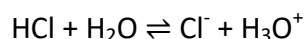
Ahol:

SiF_4 : szilícium-tetrafluorid

$H_2[SiF_6]$: hidrogén-[hexafluoro-szilikát(IV)]

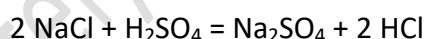
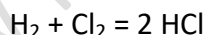
Hidrogén-klorid (HCl)

A HCl **színtelen, szúrós szagú, maró hatású, a levegőnél nagyobb sűrűségű, mérgező gáz.** A molekula a klór és hidrogén közötti nagy elektronegativitás-különbség miatt **erősen poláris. Vízben nagyon jól oldódik, vizes oldata savas kémhatású. Vizes oldatát hívjuk sósavnak**, melynek pontos képlete $\text{HCl}_{(aq)}$, az egyszerűség kedvéért azonban csak HCl-nek jelölik, ezért ne keverjük össze a sósavat és a hidrogén-kloridot:

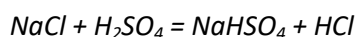


Molekulái között hidrogénkötés nem tud kialakulni, csak **dipólus-dipólus**, emiatt moláris tömegéhez képest alacsony a forráspontja (fp.: $-85\text{ }^\circ\text{C}$). **Tömény vizes oldata a tömény sósav** (36 m/m%). **A levegőn füstölög**, ugyanis a sósavból párolgó HCl gáz a víz páratartalmával sósavködöt képez, ezért óvatosan, fülke alatt kell használni a tömény sósavoldatot.

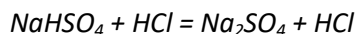
Előállítható hidrogén és klór direkt szintézisével (ipari előállítás), vagy sóiból (sói a kloridok) erősebb sav segítségével (laboratóriumi előállítás). (Ennek elvi alapja, hogy erősebb sav a gyengébbet kiszabadítja a sójából.)



Érdemes megjegyezni, hogy a második reakció csak abban az esetben tükrözi valósan a kősó és kénsav reakcióját, ha a reakció $500\text{ }^\circ\text{C}$ felett játszódik le. Alacsonyabb hőmérsékleten a reakció többnyire megáll a NaHSO_4 képződésénél:



ha megemeljük a hőmérsékletet, akkor a Nátrium-hidrogénszulfáttal a sósav tovább reagál:



A H_2 és klórgáz elegye normál körülmények között eltartható egymás mellett, nem reagálnak egymással, azonban ha aktiváljuk a reakciót (például UV fényel megvilágítjuk az elegyet), akkor a HF-hoz hasonló robbanásszerű hevességgel reagálnak egymással. A klór és hidrogén 1:1 arányú elegyét nevezik klór-durranógáznak. A reakció ebben az esetben is egy

pillanatszerű gyökös láncreakcióként játszódik le. (UV fény azért használható a reakció beindítására, mert a klórgáz az UV fény hatására disszociál és reaktív klórgyökök keletkeznek.)

A gyökös láncreakció menete a következő:

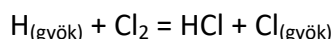
- Az elegyet UV fénnel megvilágítjuk, mely hatására reaktív klórgyökök keletkeznek, ez a láncreakció indító lépése, az iniciáció:



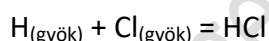
- A klórgyökök nagyon reaktívak, megtámadják a hidrogénmolekulákat:



- A hidrogéngyökök szintén reaktívak, az UV fény hatására nem disszociált klórmolekulákat megtámadják, és újabb klórgyökök keletkeznek:

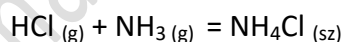


- Ez a folyamat nagyon sokszor egymás után, illetőleg egymás mellett megismétlődik a másodperc törtrésze alatt, míg az egyik reaktáns el nem fogy. Ezeket a reakciókat nevezzük láncreakcióban láncvivő reakcióknak.
- Természetesen a két gyök is reagál egymással, azonban ebben az esetben a láncreakció megszakad, lánclezárás történik:

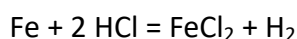
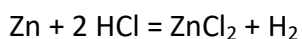


Kémiai tulajdonságok

A HCl gáz az ammónia gázzal fehér színű ammónium-klorid köddé egyesül gázfázisban:

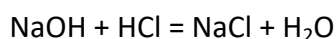
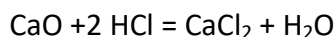


A sósav a **negatív standardpotenciálú fémek belőle képesek hidrogént fejleszteni**, pozitív potenciálúakkal nem reagál. A sósav itt oxidálószer, oxidálja a fémet. (Ilyen eseteket vizsgálva érdemes az általános kémiai ismeretek közül a redoxireakciók témakörét feleleveníteni: a szerves kémia sok reakciójának az ott leírtak szolgálnak alapjául.)

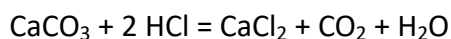


A vas sósavval vas(II)-kloridot fejleszt, klórgázzal azonban vas(III)-kloridot, ezt ne feledjük!

Alkálifém, alkáliföldfém oxidokkal (vagyis az alkálifém, alkáliföldfém hidroxidok bázisanhidridjével), valamint lúgokkal sav-bázis reakcióba lép, és a fémnek megfelelő sav-kloridot, illetve vizet eredményez a reakció:



Erős sav lévén gyengébb savak sóiból a gyengébb savat kiszabadítja.



Redukálószerként is tud viselkedni, pontosabban fogalmazva: erősebb oxidálószerrel oxidálják őt, legtöbb esetben klórgázzá. Egy ilyen reakción alapul a klórgáz laboratóriumi előállítása:



A sósav a laboratóriumokban alapvegyyszernek számít, ezért laboratóriumban nem szokták előállítani

A hidrogén-klorid és a sósav felhasználása

A sósavat számos területen alkalmazzák. Az egyik ilyen felhasználási terület az acélpácolás. Ennek a lényege az, hogy mielőtt megmunkálnák az acélt vagy a vasat, sósav segítségével eltávolítják a rozsdá- vagy vas-oxid-réteget róluk.

Sósavat használnak sok szerves és szervetlen vegyület előállításához. Az élelmiszer- és gyógyszeripar savasságot szabályzó anyagként használja fel.

HCl gázt sósav előállítására használják fel a legnagyobb mennyiségben, úgy, hogy a gázt vízben oldják.

Hidrogén-bromid (HBr) és hidrogén-jodid (HI)

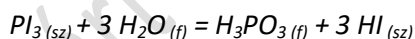
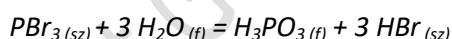
Szintelen, szúrós szagú, levegőnél nagyobb sűrűségű gázok. Forráspontjuk moláris tömegükhöz képest alacsony, mert molekuláik halmazában gyengébb **dipólus-dipólus** kölcsönhatás tud csak kialakulni. **Vízben mindkettő nagyon jól oldódik** (a HI jobban), **vizes oldatuk erős sav** (a HI erősebb).

Levegőn állva füstölögnek, mert a levegő víztartalmával reakcióba lépnek. Molekuláik kevésbé stabilak, mint a HF-é vagy a HCl-é. A HI kötése a jód és hidrogén közötti kis elektronegativitás miatt annyira gyenge, hogy könnyen elemeire bontható, magasabb hőmérsékleten már disszociál. Előállításuk nem a hidrogénnel való direkt szintézis lévén történik, mint a másik kettő esetében.

A bróm a klórhoz hasonló gyökös láncreakció mechanizmusa szerint reagál a hidrogénnel, azonban a reakció cseppet sem pillanatszerű, és jóval nagyobb energiaigényű. Körülbelül 300 °C-on, 8-9 óra leforgása alatt a brómnak mindössze egyötöde reagál csak a hidrogénnel. Ennek az az oka, hogy a klór esetében tárgyalt lánctörési reakciók a bróm esetében már jóval nagyobb energiaigényűek (több, mint kétszeres az energiaigény), ezért a reakció lassú.

Ez a láncreakció elméletben jó lenne HBr előállítására, azonban azért nem használják, mert nagyon lassú.

Előállításuk a fent említett okok miatt másképp, foszfor-tribromidból és foszfor-trijodidból történik. A hidrogén-halogenidek mellett mind a két esetben foszforos sav is keletkezik:

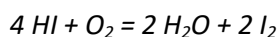
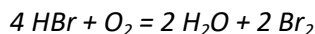


A jód még rosszabbul reagál a hidrogénnel. Reakciójuk egyensúlyra vezető, aktivált komplexen megy keresztül. A HI jodból és hidrogénből való előállítását még az is gátolja, hogy az előállításához szükséges hőmérsékleten a HI disszociál.

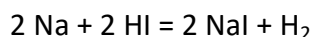
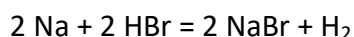
Mind a két gáz rendelkezik oxidáló és redukáló tulajdonsággal:

A HBr és HI könnyebben oxidálható, mint a HF és HCl, vagyis redukáló képességük nagyobb. Vizes oldatuk levegőn hagyva megbarnul, mert a levegő oxigénje fény hatására a bromid- vagy

jodidionokat brómmá, illetve jóddá oxidálja, vizes oldatukat ezért védeni kell a napfénytől és az oxigéntől. Jód esetében a reakció gyorsabb, azaz előbb megbarnul:



Akár kis mennyiségű víz jelenlétében is mind a két gáz oxidálja a negatív potenciálú fémeket hidrogénfejlesztés közben. A fémekből a megfelelő bromid vagy jodid sók keletkeznek:



Ezüst-halogenidek

Az ezüst-halogenidek kötése – az AgF (ezüst-fluorid) kivételével – **kovalensbe hajló ionos kötés, vagyis átmeneti kötés.** Ennek oka az, hogy az ezüstatom és a halogénatom elektronegativitás-különbsége a fluor esetét kivéve már az ionos-kovalens kötés határán van. Ezek az ezüst-halogenidek vízben nagyon rosszul oldódó csapadékok, a halogénatom rendszámának növekedésével a színük mélyül, vízben való oldhatóságuk csökken, mivel minél nagyobb a halogénatom, annál könnyebben polarizálható.

képlet	AgF	AgCl	AgBr	AgI
név	ezüst-fluorid	ezüst-klorid	ezüst-bromid	ezüst-jodid
kötéstípus	ionos	kovalensbe hajló ionos	kovalensbe hajló ionos	kovalensbe hajló ionos
csapadék?	nem	igen	igen	igen
csapadék színe	---	fehér	sárgásfehér	sárga
vízben való oldhatóság	jó	rossz	rossz	rossz
vízben való oldhatóság egymáshoz képest	AgF>AgCl>AgBr>AgI			

Az ezüstionok jelenléte valamilyen kloridiont tartalmazó oldat segítségével kimutatható, de fordítva is: kloridion jelenléte ezüst-nitrát oldattal mutatható ki. Mind a két esetben fehér AgCl csapadék válik le.

Halogének reakciói egymással

A halogének is képesek egymással reakcióba lépni, többféle módon. Mi most azt az egy esetet tárgyaljuk, amikor egy halogén egy másik halogén ionjával lép reakcióba. Az ilyen reakció a redoxireakciók családjába tartozik. **Az egyik halogénatom oxidálja a másik halogén ionját.** Hogy mikor és mely reakciók megy mindez végbe, az az adott halogének standard elektródpotenciáljától függ. Ne feledjük: az általános elv szerint **a nagyobb standard elektródpotenciálú anyag oxidáltabb alakja reagál a kisebb standard elektródpotenciálú anyag redukáltabb alakjával.** Emlékeztetőül érdemes újra megnézni a halogének standard elektródpotenciáljait egymáshoz képest:

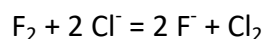
$$\varepsilon_{\text{fluor/fluorid}}^0 = 2,9 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{klór/klorid}}^0 = 1,4 \text{ V}$$

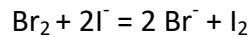
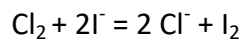
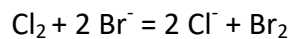
$$\varepsilon_{\text{bróm/bromid}}^0 = 1,1 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{jód/jodid}}^0 = 0,5 \text{ V}$$

A fenti elv alapján jól látható, hogy a kisebb rendszámú halogén atomja (molekulája) képes oxidálni a nagyobb rendszámú ionját. Eszerint a fluor mindegyikkel, a klór csak a bromid- és jodidionokkal, a bróm pedig csak a jodidionokkal lép reakcióba:



Ha kálium-bromid oldatban klórgázt vezetünk, akkor a színtelen oldat bebarbul, mert brómkiválást tapasztalunk. Ha ugyanezt kálium-jodid oldattal csináljuk meg, akkor a képződő jódtól szintén bebarbul a színtelen oldat:



Egyéb halogénvegyületek

Rengeteg egyéb halogénvegyület létezik. Bővebb jellemzésükről a későbbiekben a fémeknél lehet olvasni. Fontosabb képviselők például a hypo, a kősó, a kriolit és a kálium-klorid

Lénárt Gergely kémia magánoktató

Írta: Lénárt Gergely
e-mail: lenart.gergely.mk@gmail.com
22. fejezet: Halogének II.

Lénárt Gergely kémia magánoktató