Brom, jod

- nekovové prvky 17. skupiny
- Br - kapalina (červenohnědý)
- I - pevná látka (hnědý)
- elektronová konfigurace: ns^2 np^5
- dva způsoby stabilizace:
  - přijímá další elektron → konfigurace vzácného plynu (ns^2 np^6), atom nabývá oxid.čísla -I
  - odtržením elekronů

$Br^{VII} \leftarrow Br^{V} \leftarrow Br^{IV} \leftarrow Br^{III} \leftarrow Br^{I} \leftarrow Br^{0} \leftarrow Br^{-I}$

$I^{VII} \leftarrow I^{V} \leftarrow I^{III} \leftarrow I^{I} \leftarrow I^{0} \leftarrow I^{-I}$

odtržení elektronů ⟵ ⟶ přijetí elektronů

Oxidační stav -I

- atom halogenu se váže s atomem elektropozitivního prvku
- př. halogenidy nekovů: TeI_4
  halogenokomplexy nepříliš elektropozitivních kovů: $[CdBr_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$
  halogenovodíky: HBr, HI

Kladné oxidační stavy

- atom halogenu tvoří vazbu s atomy kyslíku nebo s atomy jiného, elektronegativnějšího halogenu
- vznik vazby vysvětlujeme představou hybridizace orbitalů s, p (popř. d) atomů halogenů a překryvem vzniklých HAO s orbitaly atomů obklopujících halogen

Chemické vlastnosti:

- elementární halogeny patří mezi mimořádně reaktivní látky
- reaktivita i oxidační schopnosti v řadě halogenů klesají: F > Cl > Br > I
- při reakci s binárními sloučeninami:
  buď vytěsní elektronegativní složku sloučeniny jako prvek:

$$H_2S + Br_2 = 2\,HBr + S$$

  nebo reagují s oběma prvky:

$$H_2S + 4\,F_2 = 2\,HF + SF_6$$

Brom a jod mohou při reakci s některými sloučeninami přecházet též do kladného oxidačního stavu:

- jsou touto sloučeninou (silným oxidačním činidlem) oxidovány

  např. $3\ I_2 + 10\ HNO_3 = 6\ HIO_3\ + 1\ 0NO + 2\ H_2O$

- nebo halogen disproporcionuje

  např. $I_2 + \ H_2O = HI + HIO$

→ čím je halogen těžší, tím neochotněji s vodou takto reaguje a rovnováha je tak posunuta doleva

Binární sloučeniny halogenů:

Halogenvodíky

- s vodíkem vytvářejí binární sloučeniny: HF, HCl, HBr, HI (plynné látky s nízkomolekulárním charakterem - bod varu: HBr - 67°C, HI - 36°C)
- příprava - nejsnazší je vytěsnit je jako těkavé látky z halogenidů působením minerální kyseliny, která nemá prakticky žádné oxidační účinky (př. H_3PO_4)
  - dává se přednost hydrolytickým reakcím:

    $PBr_3 + 3\ H_2O = \ H_3PO_4 + 3\ HBr$ … obdobně lze získat jodovodík
  - redukcí elementárních halogenů sulfanem:

    $I_2 + \ H_2S = 2\ HI + S$
  - všechny halogenovodíky lze získat syntézou z prvků:

    $H_2 + \ Y_2 = 2\ HY$ (Y - Br, I)
- halogenovodíky jsou silné kyseliny: nejslabší je HF, <u>nejsilnější je HI</u> (kvůli velkému objemu atomu I se nejsnadněji odštěpí vodík)
- na silná redukovadla mohou halogeny působit <u>oxidačně</u> (zejména ve vodném roztoku)
- <u>redukční</u> chování: atomy halogenů v oxidačním stavu -I se oxidují na elementární stav nebo dokonce do kladných oxidačních stavů

  $4\ HI + \ O_2 = 2\ I_2\ + 2\ H_2O$

Halogenidy

= binární sloučeniny halogenů se všemi prvky s výjimkou vodíku, kyslíku a dusíku (př. $CdBr_2, BiI_3$)

- podle charakteru vazby rozlišujeme halogenidy iontové a kovalentní halogenidy

iontové halogenidy - do této skupiny patří halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin, lanthanoidů

- vlastnosti: malá těkavost, křehkost jejich krystalů a elektrická vodivost jejich tavenin

kovalentní halogenidy - vytvářejí některé ušlechtilejší kovy a prvky nekovové

- bezvodé binární sloučeniny lze připravit:

1) přímým sloučením prvků

$2\ Fe + 3\ Br_2 = 2\ FeBr_3$

$Hg + I_2 = HgI_2$

2) v reakci málo ušlechtilých kovů s halogenovodíky

$Ca + 2\ HBr = CaBr_2 + H_2$

anebo rozpuštěním oxidů, hydroxidů

$KOH + HI = KI + H_2O$

3) srážecí reakce - pro přípravu málo rozpustných halogenidů

$HgCl_2 + 2\ NaI = HgI_2 + 2\ NaCl$

Ternární kyslíkaté sloučeniny halogenů:

- kyselina bromná (HBrO), kyselina jodná (HIO), bromnany a jodnany

  - *bromná a jodná kyselina* - slabé kyseliny s poměrně silnými oxidačními účinky

  - příprava: $I_2 + H_2O = HIO + HI$

    $Br_2 + H_2O = HBrO + HBr$

    → tyto reakce mají rovnováhu posunutou výrazně doleva

  - *bromnany a jodnany* - jsou nestálé, působí oxidačně a snadno disproporcionují

- kyselina bromičná a bromičnany

  - *bromičná kyselina* - příprava: $Br_2 + 5\ HClO + H_2O = 2\ HBrO_3 + 5\ HCl$

  - *bromičnany* - působí jako silná oxidovadla

    - příprava: reakcí Br_2 s horkým a dostatečně koncentrovaným roztokem hydroxidu alkalického kovu

      $3\ Br_2 + 6\ KOH = 5\ KBr + KBrO_3 + H_2O$

- kyselina jodičná a jodičnany

  - *jodičná kyselina* - bílá krystalická látka, silná kyselina s oxidačními účinky

    - příprava - oxidací jodu kyselinou dusičnou nebo jiným silným oxidovadlem $3\ I_2 + 10\ HNO_3 = 6\ HIO_3 + 10\ NO + 2\ H_2O$

  - *jodičnany* - lze získat disproporcionací jodu v roztocích hydroxidů

- kyselina bromistá a bromistany
  - jsou relativně stálými sloučeninami, velmi slabě oxidační účinky
  - bromistany lze připravit jako tuhé látky, které nepodléhají rozkladu ani při zvýšení teploty na 200 až 300°C
- kyseliny jodisté a jodistany
  - pentahydrogenjodistá kyselina (H_5IO_6) - bílá krystalická a poměrně stálá látka
    - příprava: např. rozkladem jodistanu barnatého kyselinou sírovou

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5\ H_2SO_4 = 5\ BaSO_4\ + 2\ H_5IO_6$$

  - hydrogenjodistá kyselina (HIO_4) - bílá krystalická a poměrně stálá látka
    - příprava: opatrnou dehydratací H_5IO_6

$$2\ H_5IO_6 = \ H_4I_2O_9 + 3\ H_2O$$

- kyseliny jodisté v tuhém stavu mají silné oxidační vlastnosti, menší oxidační účinky vykazují jejich roztoky

Výroba a použití technicky významných sloučenin bromu a jodu

Hlavním zdrojem bromu je mořská voda, voda z některých ropných ložisek, odpadní louhy po zpracování (krystalizaci) karnalitu a sylvínu.
Zpracováním těchto surovin připravíme elementární brom, který se používá jako přímé bromační činidlo v organické chemii a vyrábí se z něj bromovodík a bromidy.

Elementární jod má významné využití v metalurgii (rafinace Ti, Zr, Hf, Si, …), v lékařství a průmyslu léčiv, při výrobě barviv a spolu s bromem ve fotografickém průmyslu.

<u>Bromovodík a bromid</u>

Bromovodík - užití: v některých organických technologiích (příprava bromovaných derivátu ve farmaceutickém a v barvářském průmyslu)
Bromidy - uplatňují se ve fotografickém průmyslu a mnohé kovalentní bromidy se užívají jako bromační činidla při organických syntézách

<u>Výroba jodovodíku a jodidů</u>

Jodovodík - přímou syntézou z prvků, hydrolýzou intermediárně vznikajících jodidů kovů a též reakcí jodu se sulfanem
Jodidy - přímá syntéza z prvků a též neutralizací vodného roztoku jodovodíku