

الباب الرابع عشر

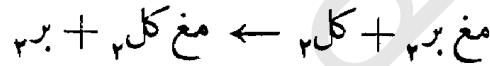
البروم ومركباته

البروم

$$\text{Br} = 79,92$$

تاريخه

اكتشف (بالار - Balard) البروم سنة ١٨٢٨ وحصل عليه من المياه الباقية من ماء البحر بعد استخراج ملح الطعام منه . تحتوى هذه المياه على بروميد المغنسيوم ، فاذا عوملت بالكلور ، ينفرد البروم في المحلول ويكسبه لونا أصفر :-



وموره

لا يوجد البروم في الطبيعة على حالة إنفراد بل على هيئة مركبات ، فيوجد نروميد الفضة (ف بر) بكمية قليلة في الخامات الفضية في الشيلي وفي المكسيك ومركبات البروم الأكثر انتشاراً هي بروميدات المغنسيوم والصوديوم والبتاسيوم ، فتصحب كلوريدات هذه المعادن حيث توجد :-

في ماء البحر ، وهو يحتوى على نحو ٠.١٥ ٪ من البروم على حالة بروميد مغنسيوم .

وفي ماء بعض الينابيع المالحة في أمريكا وألمانيا .

وفي الطبقات الملحية في ستاسفورت بألمانيا .

يوجد البروم أيضاً في أنسجة الحيوانات والنباتات المائية.

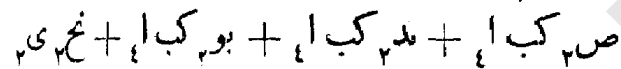
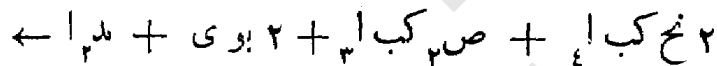
فخصيره

لا يحضر البروم في المعمل عادة ، بل قد يحتاج انتقية البروم التجارى .
ويمكن تحضير البروم في المعمل بتسخين مسحوق من بروميد البوتاسيوم مع
ثانى أكسيد المنجنيز وحامض الكبريتيك المخفف في معوجة ، واستقبال
أبخرة البروم الناتجة في قليل من الماء :-



ويلزم الاحتياط في تحضيره لأن أبخرته تؤثر في الأغشية المخاطية بشدة
وهي تؤثر أيضاً في الفلين والمطاط .

قد يحتوى البروم على كمية من الكلور واليود (بوى) ، فينقى من الكلور
بتقطيره مع كمية من بروميد البوتاسيوم ، وينقى عن اليود بمعاملة بمحلول من
كبريتات النحاس وكبريتات الصوديوم :-



فيرسب يوديد النحاسوز ويفصل .

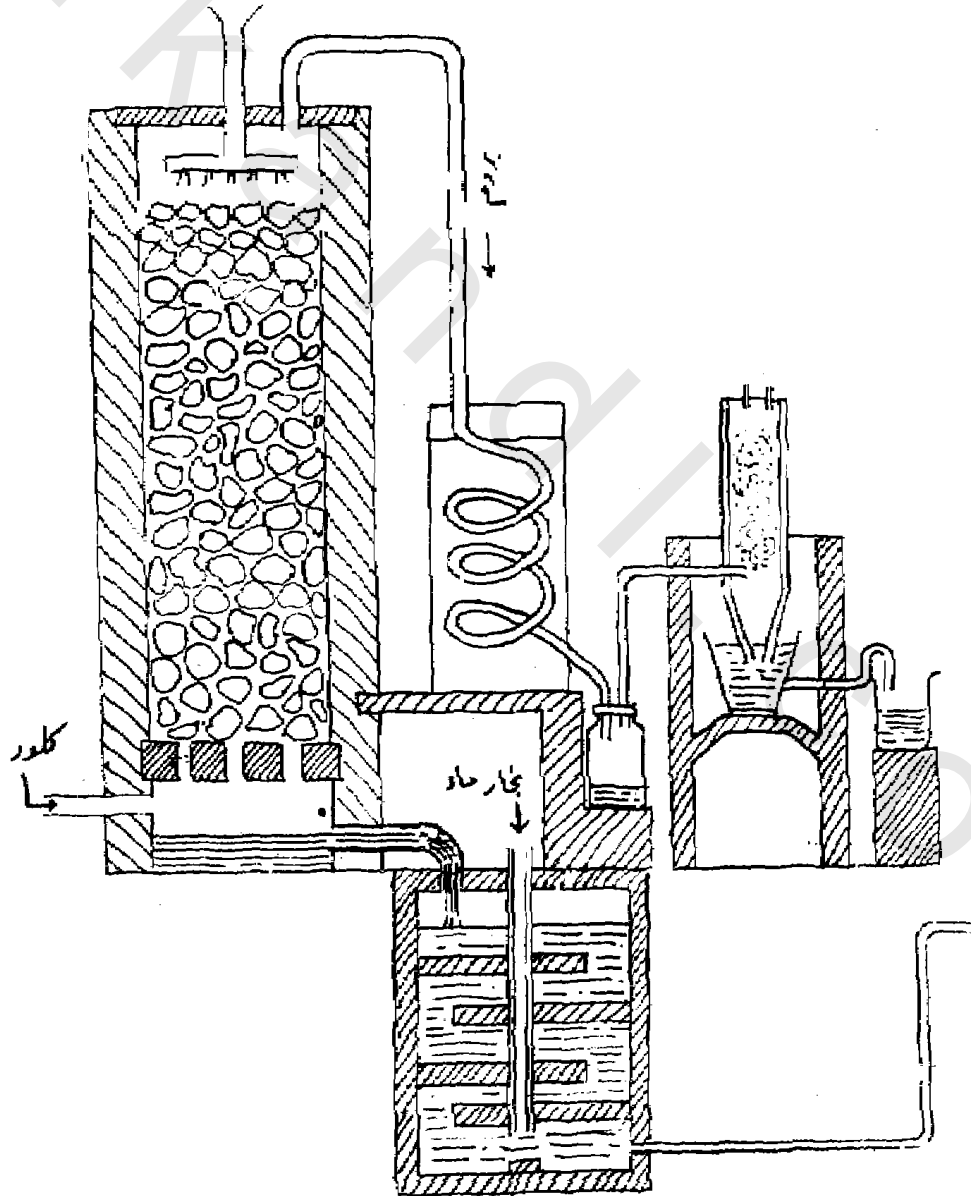
فخصير البروم في الصناعة

يحضر البروم صناعياً في ستاسفورت بألمانيا حيث توجد طبقات من
الملح الصخرى وأملاح أخرى مختلفة . فتذاب الأملاح بعد استخراجها في
الماء ثم يبخر المحلول فتتبلور معظم الأملاح (أهمها كلوريد البوتاسيوم) ،
وتبقى الأملاح الكثيرة الذوبان - وخصوصاً بروميد المغنسيوم - في المحلول
ويسمى هذا بمحلول الأم mother-liquor وهو يستخدم في صناعة البروم إذ
يحتوى المتر المكعب منه على نحو ٣,٥ كجم من هذا العنصر .

ويستفاد لاستخراج البروم من محلول الأم من قدرة الكلور على طرد
البروم من محاليل أملاحه :

مغ يرم + كلر ← مغ كلر + برم

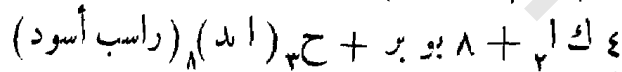
وتجرى العملية في برج (شكل ٢٢) ذي جدران وقاع مصنوعة من
الأحجار السليكانية ، مملوء بقطع من الفخار المحروق ، ويوجد بقاع البرج



(شكل ٢٢)

ثقوب عديدة . يصب محلول الأم (على درجة ٦٠ °) في أعلا البرج ، ويجلب من أسفله تيار من الكلور تنظم قوته بحسب المحلول المتساقط ، وتيار من بخار الماء . فينفرد الجزء الأكبر من البروم على هيئة بخار ويتكاثف في الحلزون ويجمع في وعاء من الخزف . وأما بقية البروم فيحمله المحلول مع كلوريد المغنسيوم إلى أسفل البرج ومنه إلى الخزانات الموجودة تحته حيث يمر على مسطحات واسعة ، ويسخن بواسطة تيار بخار الماء الذي يمر في وسط الخزان فيتبخر البروم من المحلول وتوصله قناة إلى البرج ثانية حيث يحمله التيار إلى الحلزون فيتكاثف . وعند تكاثف البروم في الحلزون وتجمعه في الوعاء الخزفي يتبقى جزء من البخار بدون تكاثف يحمل معه كمية من البروم ، فيمرر هذا البخار من أسفل في عمود خزفي مملوء ببرادة حديد ، يتساقط فيه ماء بارد ببطء فيتحد البروم بالحديد مكونا بروميد حديد (ح . ٣ بر) .

يستعمل بروميد الحديد الذي ينتج عرضا من صناعة البروم في تحضير بروميد البوتاسيوم ، وذلك بمعاملته بكر بونات البوتاسيوم :-



(يستخدم رماد الأعشاب البحرية في بعض الجهات لاستخراج اليود ، ويحتوى محلول الأم المتبقى على بروميدات ، فيعامل بحامض الكبريتيك وثاني أكسيد المنجنيز ويسخن المزيج على حمامات رملية في أواني من الفخار ، ويكثف البروم الناتج في وعاء مبرد توضع فيه طبقة من حامض الكبريتيك فيجتمع البروم تحت هذه الطبقة ، وهو لا يتفاعل مع الحامض) .

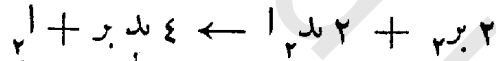
لا يكون البروم المحضر في الصناعة نقيا بل يحتوى على كلور (كلوريد البروم) وبعض مواد عضوية وكمية قليلة من اليود (يوجد اليود خصوصا في البروم المحضر من رماد الأعشاب البحرية) . فينقى بتقطيره ويجمع الجزء الناتج في ابتداء التقطير على حدة إذ يكون به كلوريد البروم .

مواضع

البروم سائل ذو لون أحمر مسود ، وهو والزئبق العنصران الوحيدان اللذان يكونان على حالة سائلة في الحرارة الاعتيادية ويكون البروم السائل أبخرة ذات لون أحمر قاتم ، سامة وخطرة . كثافته ٣,١٨٨ في درجة صفر ودرجة غليانه ٥٨,٨° . وقدرت كثافة بخار البروم فكانت تشير إلى أن الجزيء الواحد عبارة عن (بر) لغاية ٢٢٨° ، وأنه يحدث انحلال جزئي في جزيئات البروم تزداد نسبته كلما ارتفعت الحرارة .

(بر $\rightleftharpoons$ ٢ بر) .

يتجمد البروم بالتبريد مكونا بلورات حمراء قاتمة ، تنصهر على درجة - ٧,٣° . ويندوب البروم في الماء بنسبة ٣,٦ : ١٠٠ في درجة ٢٠° ، ويقل ذوبانه بارتفاع الحرارة . ويسمى المحلول بماء البروم ، وهو ثابت إذا حفظ في الظلام ولكنه يتحلل بتعريضه لضوء الشمس :-



يندوب البروم بكل نسبة في الأثير وفي كبريتيد الكربون ، ويستعمل هذان المذيبان في استخراج وجمع البروم عندما تكون كمية قليلة منه مذابة في حجم كبير من الماء .

يتحد البروم مباشرة باللافلزات ماعدا الاكسجين والنيتروجين والكربون فهو يعمل نحوها كالكلور إلا أن تفاعل البروم معها يكون أقل شدة . فان البروم والأيدروجين لا يتحدان بوجود ضوء الشمس في الحرارة الاعتيادية ، بل بالتسخين . ويشتمل الفوسفور في بخار البروم (ويحدث تفاعل الفوسفور الأبيض مع البروم السائل انفجاراً) .

يمكن إحداث اتحاد الفوسفور بالبروم بدون خطر بمزج محلوليهما في كبريتيد الكربون ، فيتكون ثالث أو خامس بروميد الفوسفور (فو بر) أو فو بر) بحسب النسبة ما بين العنصرين .

ويشتعل مسحوقا الزرنيخ والأتيمون في البروم السائل .

ولا يؤثر البروم الجاف إلا في عدد قليل من الفلزات في الحرارة الاعتيادية ؛ فيتفاعل البوتاسيوم بشدة مع البروم السائل (انفجار) ، ويسخن الألومنيوم عند ملامسة البروم السائل ثم ينصهر ويشتعل ؛ وبذوب الذهب ببطء في البروم وأما الصوديوم والمغنسيوم والحديد والنحاس فلا يؤثر فيها البروم حتى على درجة ١٠٠° إلا بقله ، ولا يحولها إلى بروميدات إلا في حرارة مرتفعة . وأما إذا كان البروم غير جاف فإنه يتفاعل بسرعة مع الفلزات في الحرارة الاعتيادية . ويكون ناتج التفاعل تكوين بروميد الفلز ، ماعدا المغنسيوم والألومنيوم فإن الماء يتحلل أيضاً ويتكون أكسي بروميد وايدروجين .

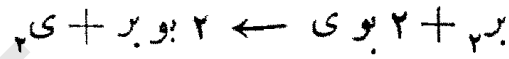
يتفاعل البروم مع المركبات كتفاعل الكلور فيحلل الماء بتأثير الضوء ؛ وقد يحدث التحليل حتى في الظلام في حالة وجود مادة سهلة التأكسد . ويعتبر ماء البروم مؤكسداً ، فيحول حامض الكبريتوز والزرنيخوز إلى حامض الكبريتيك والزرنيخيك .

وتفاعل البروم مع الأكاسيد والايديروكسيدات يشبه تفاعل الكلور معها ، كما في :

$٦ \text{ Ba} + ٦ \text{ Br}_2 \rightarrow ٥ \text{ BaBr}_2 + \text{Ba}(\text{Br})_2 + ٦ \text{ H}_2\text{O}$ الخ
ويقصر البروم لون ورق عباد الشمس المبلل ببطء ، ويلون عجينة النشاء بلون أصفر برتقالي ، ويتحد ببعض المواد العضوية مكوناً مركبات إضافية أو استبدالية .

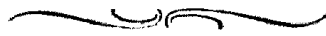
يشبه بخار البروم في لونه ورائحته فوق أكسيد النتروجين (ن ا ٢) ، ويمكن التمييز بينهما برج كل منهما في محلول من البوتاسة الكاوية ، فيزول لون البروم إذ يتكون من تفاعله مع البوتاسة بروميد وتحت بروميت البوتاسيوم ، فاذا

حمض المحلول بحامض النتريك وعومل بنترات الفضة ، يتكون راسب من بروميد الفضة ، ولا يتكون راسب في حالة فوق أكسيد النتروجين . ويعرف ماء البروم بلونه و برجه مع بضعة نقط من كبريتيد الكربون ، فيتجمع البروم فيه ويلونه بلون أصفر أو أحمر بحسب كميته . ويطرد البروم اليود من محاليل املاحه :-



استعمالات

ليس للبروم استعمالات كثيرة ، فهو يستعمل في الكيمياء العضوية لتكوين مركبات استبدالية ، ويستعمل بقلّة كمطهر وفي صناعة بعض المواد الملونة . ويحول معظم البروم المحضر في الصناعة إلى بروميدات تستعمل في الصيدلة وفي التصوير الشمسي .



حامض الايدروبروميك

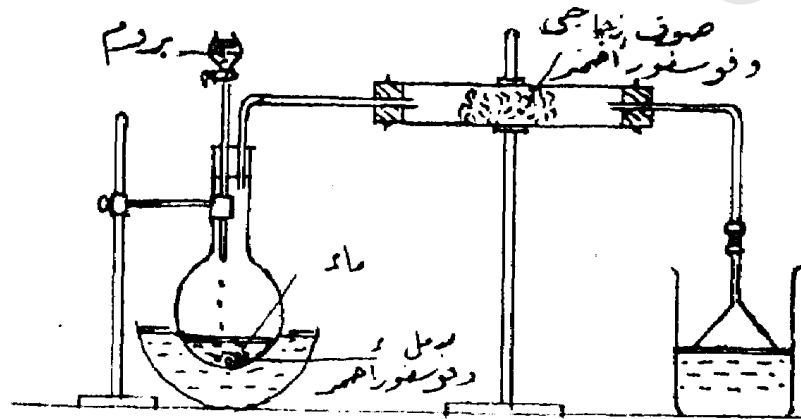
د ب ر = ٨٠,٩٢٨

اكتشف (بالار) حامض الايدروبروميك ودرس خواصه .
لا يمكن تحضير بروميد الايدروجين بفعل حامض الكبريتيك المركز على
ملح بروميد لسهولة تأكسده بحامض الكبريتيك . يمكن استعمال حامض
الفوسفوريك بدلا من حامض الكبريتيك ولكنه لا يستعمل عادة .
يتحد البروم والايدروجين مباشرة عند أمرار مخلوط منهما على البلاتين
المسخن :



ويحسن استعمال الاميت البلاتيني .
ويحضر غاز حامض الايدروبروميك عادة بفعل البروم والفوسفور
على الماء .

ويستعمل الجهاز الموضح في (شكل ٢٣) ويتركب من دورق يحتوى على
مزيج من الفوسفور الاحمر (لا يستعمل الفوسفور الابيض لانه شديد
التفاعل وقد يحدث انفجاراً) مع ضعف وزنه من الماء وقليل من رمل

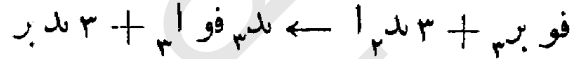
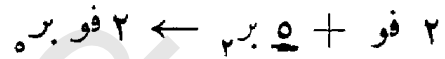
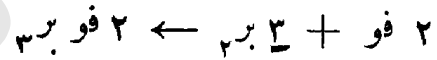


(شكل ٢٣)

تحضير حامض الايدروبروميك

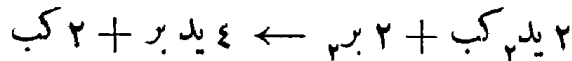
نظيف ، وبالدورق قمع يحتوى على بروم . يتساقط البروم على الفوسفور بيضاء
فيتصاعد بروميد الأيدروجين . وتكون حرارة التفاعل عالية حتى أنه يلزم
تبريد الدورق فى حوض به ماء . يمرر الغاز فى أنبوبة بها صوف زجاجى
وفوسفور أحمر مبلل لإزالة البروم الذى قد يكون موجوداً مع حامض
الأيدروبروميك . ويجمع الغاز فوق الزئبق أو بالأزاحة السفلية لأنه أثقل
من الهواء .

وإذا أريد الحصول على محلول من حامض الأيدروبروميك يذاب الغاز
فى الماء مع استعمال قمع كما فى (شكل ٢٣) لمنع رجوع الماء ودخوله فى الجهاز
ويحتمل أن تكون التفاعلات كالاتى :



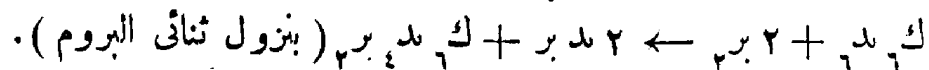
ويمكن تخفيف غاز حامض الأيدروبروميك بأمراره على بروميد كالسيوم
(يكون قد سبق أصهاره) أو خامس أكسيد الفوسفور .

ويحضر محلول من حامض الأيدروبروميك بامرار تيار من كبريتيد
الأيدروجين فى ماء البروم حتى يزول لونه :-

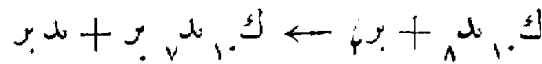


بما أن البروم يكون مع بعض المواد العضوية الأيدروجينية مركبات
استبدالية (أى يحل فيها البروم محل الأيدروجين) ، فيمكن الحصول على
حامض الأيدروبروميك من معاملة هذه المواد بالبروم .

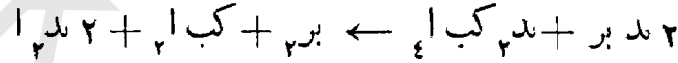
فبمعاملة البنزول (ك بد) بالبروم (مع وجود الألومنيوم كعامل
مساعد) ، يتكون حامض ايدروبروميك .



ويحسن استعمال النفثالين ، فيجعل البروم يتساقط على هذه المادة نقطة
فنقطة يتصاعد حامض الأيدروبروميك بدون تسخين :-



لا يحضر حامض الأيدروبروميك الغازي بمعاملة بروميد معدن قلوي
بحامض الكبريتيك المركز (كما يحضر حامض الأيدروكلوريك) ، وذلك لأن
حامض الكبريتيك يحلل حامض الأيدروبروميك المتكون :-



ولكن يمكن استعمال حامض الكبريتيك عندما يراد سرعة الحصول على
محلول مخفف من حامض الأيدروبروميك ، فيعامل محلول مخفف من بروميد
الباريوم بحامض الكبريتيك المخفف حتى يبطل تكوين راسب :-

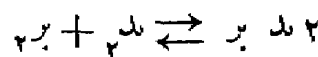


وتفصل كبريتات الباريوم بالترشيح .

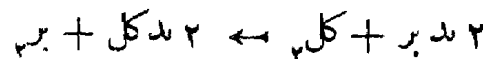
خواصه

حامض الأيدروبروميك غاز عديم اللون . ذو رائحة قوية وطعم
حامض شديده ، ويزن اللتر منه ٣,٦٤٤ جراما ، درجة غليان الغاز المسال
- ٦٨,٧° . وتنصهر بلوراته في درجة - ٨٦° . وهو كثير الذوبان في الماء ،
فيذيب الحجم الواحد من الماء ٦٠٠ حجم من حامض الأيدروبروميك في
درجة صفر ، ويحتوى المحلول حينئذ على نحو ٤٧,٥ ٪ من الحامض .

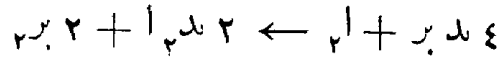
ينحل جزئيا في حرارة مرتفعة (< ٧٠٠°) :-



لا يؤثر الحامض إلا في عدد قليل من اللافلزات فينفرد البروم منه إذا
عومل بالفلور أو الكلور :-

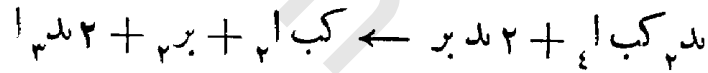


ويحلله الاكسيجين تدريجيا :-



يشبه فعل حامض الايدروبروميك في الفلزات فعل حامض الايدروكلوريك فيها ، وبصفة عامة يكون التفاعل سهلا مع الأول عنه مع الثاني ، فلا يمكن مثلا جمع الحامض فوق الزئبق لأنه يؤثر فيه ببطء . لا يؤثر حامض الايدروبروميك في الذهب والبلاتين .

يتفاعل (دبر) مع أكاسيد الفلزات مكونا بروميدات ، ويختزل جملة مركبات أكسيجينية كفوق منجنات البوتاسيوم ؛ وحامض البروميك ، وحامض الكبريتيك :-



لا يحدث هذا التفاعل إلا في المحاليل المركزة ، وأما في المحاليل المخففة فيحدث عكسه (→)

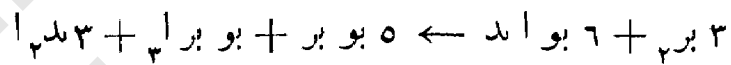
أموم

تسمى أملاح حامض الايدروبروميك بالبروميدات ، وهي قابلة للذوبان في الماء ماعدا بروميدات الفلزات التي تكون كلوريداتها عديمة الذوبان . تكون البروميدات (وكذا حامض الايدروبروميك) مع نترات الفضة راسبا عديم الذوبان في حامض النتريك ، يذوب في سيانيد البوتاسيوم . ويمتاز بروميد الفضة عن كلوريدها بكونه مصفر اللون وأقل ذوبانا منه في الأمونيا .

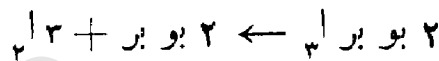
يتصاعد غاز البروم من البروميدات بمعاملتها بحامض الكبريتيك المركز (يحسن إضافة كمية من ثاني أكسيد المنجيز) وإذا عوملت البروميدات (أودبر) بماء الكلور ، ينفرد البروم .

أن حامض النتريك المحمل بأكسيد النتروجين لا يطرد البروم من محاليل البروميدات المخففة ؛ فيمكن تمييزها بهذه الكيفية من اليوديدات .

تحضر بروميدات المعادن القلوية من بروميد الحديد الذي يتكون في صناعة البروم ، أو بمعاملة محاليل أيدروكسيدات القلويات بالبروم :



فيبخر المحلول للجفاف ويسخن بشدة لتحليل البرومات :-

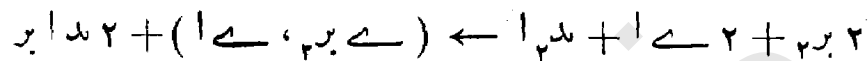


ويحضر بروميد الأمونيوم بمعاملة محلول مبرد من الأمونيا بالبروم :-

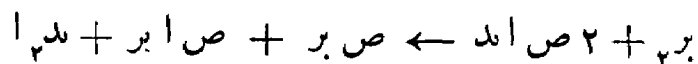


حامض تحت البروموز (بد٣١ بر) وأملأحه

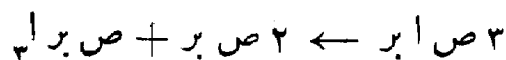
يتكون محلول من حامض تحت البروموز برج أكسيد الزئبق مع ماء البروم :-



وبإذابة البروم في محلول مخفف من الصودا أو البوتاسا السكاوية يتكون تحت بروميت الصوديوم أو البوتاسيوم :-



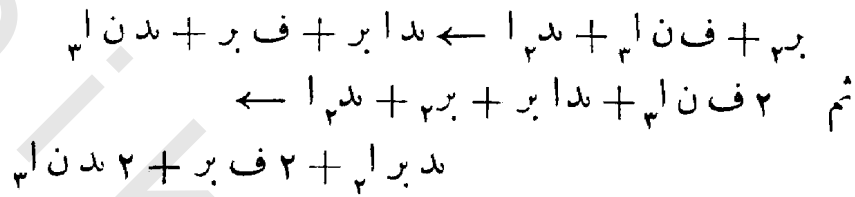
ويستعمل المحلول الناتج كعامل مؤكسد ، ولكنه يتحلل تدريجياً مكوناً بروميد وبرومات :-



ويعتص الجير المطفأ (الجاف) بخار البرور مكوناً مسحوقاً أحمر اللون يشبه مسحوق قصر الألوان (كا٣١ بر) .

حامض البروموز (د بر ا)

بمعاملة محلول مركز من نترات الفضة بكمية زائدة من ماء البروم يظن أنه يتكون حامض البروموز :-



حامض البروميك (د بر ا) وأملأحه

تفصيله

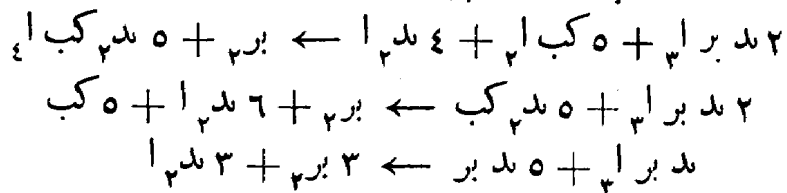
يحضر حامض البروميك بمعاملة برومات البوتاسيوم بنترات الفضة :-

بو بر ا + ف ن ا $\leftarrow$ بون ا + ف بر ا
ويفصل الراسب من برومات الفضة ويعامل بماء البروم ، فيتكون بروميد الفضة ويرسب ، ويحتوى المحلول على حامض البروميك :-

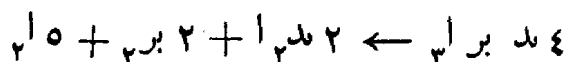
5 ف بر ا + 3 بر + 3 د $\leftarrow$ 5 ف بر + 6 د بر ا
ويمكن تركيز المحلول في مجفف مفرغ حتى يصير به 50 ٪ من حامض البروميك .

ملاحظات

محلول حامض البروميك عديم اللون ، وهو عامل مؤكسد شديد :-



ويتحلل حامض البروميك بالتسخين مكوناً بروم وأكسجين . -



أهمهم.

تسمى أملاح حامض اليروميك بالبروماتات ؛ وهى على وجه عام قليلة الذوبان فى الماء ، وتنحلل بالتسخين ويختلف ناتج التحلل بحسب نوعها .
فان بروماتات البوتاسيوم والزئبق والفضة تنتج بروميدات وأكسجين ، وبروماتات المغنسيوم والخاصين والالومنيوم تنتج أكاسيد وبروم وأكسجين ، وبروماتات الرصاص والنحاس تنتج أكاسيد وبروميدات .
تحضر برومات البوتاسيوم بمعاملة محلول مركز ساخن من البوتاسية الكاوية بالبروم ، فيتكون بروميد وبرومات البوتاسيوم ؛ ويفصل أحدهما عن الآخر بالتبلور كما فى حالة الكلورات .

