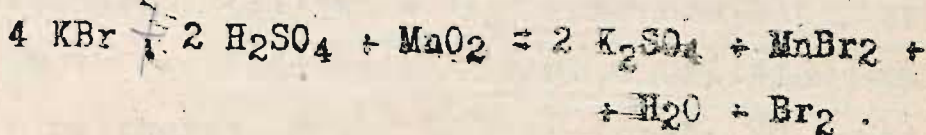


B r o m , Br.

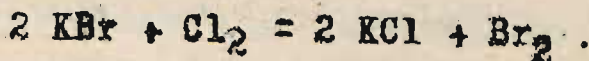
Brom wykryty został w r. 1826 przez Balarda. Bromu w stanie wolnym nie spotykamy w przyrodzie, z powodu wielkiej jego skłonności do wstępowania w związki chemiczne; natomiast, złączony z metalami na bromki, znajduje się w wodzie morskiej w ilości 0,01 % ; górne warstwy soli kuchennej niektórych kopalni np. w Stassfurcie obfitują w bromki. Obecność bromków w górnych pokładach soli kuchennej tłumaczymy większą rozpuszczalnością w wodzie bromków od chlorków. Przy odparowywaniu wody morskiej NaCl, jako trudniej rozpuszczalny osiadał pierwszy na dnie mórz, a dopiero w miarę "zagęszczania" się wody morskiej krystalizowały z niej i bromki. Bromki otrzymujemy ze soli stassfurckiej zapomocą częściowej krystalizacji. Bromki można otrzymać jeszcze z niektórych solanek.

Od bromku sodu czy potasu przechodzimy do wolnego bromu zapomocą tych samych metod, które stosowaliśmy przy otrzymywaniu chloru z chlorków. A więc gdy rozporządzamy dostatecznie taną energią elektryczną, to brom otrzymujemy elektrolitycznie, przy czem wydziela on się na anodzie. Brom potraktowany kwasem siarkowym w obecności bromu

sztywnu daje brom:



Brom można otrzymać jeszcze inną metodą. Gdy do bezbarwnego roztworu bromku potasowego dolejemy wody chlorowej koloru żółto-zielonego, to otrzymamy roztwór o barwie odmiennej od wody chlorowej. Roztwór ten kłócimy przez kilka chwil z niewielką ilością wlałego do niego siarczku węgla /CS₂/; po zaprzestaniu kłócenia tworzą się dwie warstwy - górna prawie bezbarwna, dolna siarczku węgla, zabarwiona na kolor ciemno-pomarańczowy. Po oddzieleniu tych dwu warstw od siebie i po odparowaniu siarczku węgla z warstwy dolnej otrzymamy wolny brom. Reakcja przebiega według równania:



Reakcja ta jest niezmiernie pouczająca, gdyż wskazuje, jaki jest stosunek bromu i chloru do metali; widać z niej, że zdolność łączenia chloru z metalami jest większa od bromu, chlor wypiera brom.

Właściwości fizyczne bromu. Brom jest ciekłą

koloru ciemno-czerwonego, łatwo parującą. Prócz
rtęci, jedynie brom jest w zwykłej temperaturze
pierwiałkiem ciekłym. Ciężar właściwy bromu
w temp. 0° równa się 3,18, temp. krzepnięcia
- $7,3^{\circ}$ temp. wrzenia 59° w 100 częściach wody
rozpuszcza się 3,5 cz. bromu; rozpuszczalność
zwiększa się, jeżeli woda zawiera bromek potasu.
Roztwór bromu w wodzie nazywamy wodą bromową.
Woda bromowa jest barwy czerwonej, obficie wy-
dziela pary bromu i w swych własnościach chemicz-
nych całkowicie przypomina wodę chlorową. Pary
bromu są nad wyraz szkodliwe dla zdrowia.

Własności chemiczne bromu, są całkiem podob-
ne do własności chemicznych chloru, z tą różni-
cą, że pierwszy z nich reaguje mniej energicznie.
Brom wiąże się z metalami mniej gwałtownie od
chloru, choć w niektórych wypadkach i tu reakcja
zachodzi z wydzielaniem się dużej ilości ciepła.
Gdy do cylindra z bromem wrzucimy skrawek cyn-
foli /cieniutko rozwałcowana cyna/ to tworze-
nie się bromku cyny połączone jest ze zjawiskiem
płomienia.

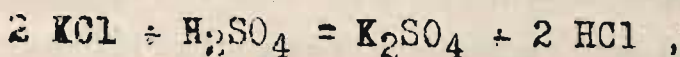
Przejdziemy do połączenia bromu z wodorem -
- do bromowodoru HBr . Mieszanie wodoru i par

wet na światło słoneczne nie ulega zmianie,
i połączenie nastąpi dopiero wtedy, gdy tę mieszaninę przepuszczając będziemy przez ogrzaną do 200° rurę z gąbką platynową, jako katalizatorem.

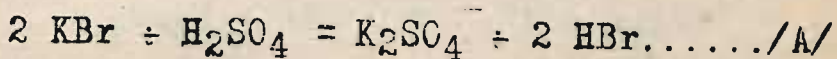


Jest to najlepszy sposób otrzymywania bromowodoru.

Pamiętamy, że chlorowódór otrzymywaliśmy z chlorków działaniem stężonego kwasu siarkowego według równania:

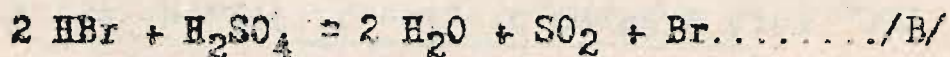


które w zastosowaniu do bromowodoru przybierze postać:

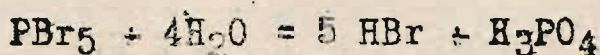


Chodzi teraz o doświadczalne stwierdzenie, czy reakcja /A/ faktycznie przebiega w ten sposób. W tym celu do bromku potasowego dodajemy kwas siarkowy. Przez rurkę wylotową z kolby wydzielać się poczyna biały dym, podobny do chlorowodoru, który jest bromowodorem, ale jednocześnie widzimy, że zawartość kolby nie jest bezbarwna, że powstaje w niej gaz koloru

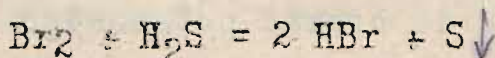
pomarańczowego. Gdybyśmy ten gaz zbadali, to okazałoby się, że są to pary bromu, powstawanie którego tłumaczymy w następujący sposób:



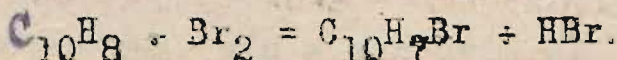
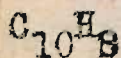
Zestawiając reakcje /A/ z /B/ dochodzimy do przekonania, że ten sposób otrzymywania bromowodoru nie jest korzystny, gdyż po reakcji /A/ następuje reakcja wtórna /B/, która niszczy nam część bromowodoru. Powyższy sposób otrzymywania HBr daje dobre wyniki przy użyciu zamiast stężonego rozcieńczonego kw. siarkowego. Bromowódor otrzymujemy jeszcze z PBr_3 pięciobromku fosforu. Fosfor łączy się z bromem na pięciobromek fosforu, który z wodą daje bromowódor:



Wreszcie siarkowódor H_2S wprowadzony do wody bromowej, tworzy HBr i wydziela siarkę:



Brom w pewnych warunkach może odbierać wodór od związków organicznych, np. od naftalenu



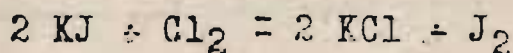
Własności fizyczne bromowodoru. W temp. zwykłej bromowódór jest gazem-bezbarwnym. Temp. wrzenia ciekłego HBr równa się $-68,7^{\circ}$, temp. krzepnięcia -86 , 1 objęt. wody w temp. 0° rozpuszcza 612,5 objęt. HBr .

Własności chemiczne bromowodoru. Roztwór HBr w wodzie będzie miał ten sam charakter co i roztwór HCl w H_2O - charakter wybitnie kwasowy. Z rozmaitemi metalami np. z Zn daje sole z wydzieleniem wodoru. Kwas bromowodorowy jest kw. beztlenowym, jednozasadowym.

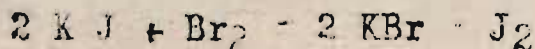
J o d , J.

Podobnie do chloru i bromu nie spotykamy go w stanie wolnym, natomiast często w związku z metalami. W wodzie morskiej połączeń jodowych jest tak mało, że otrzymywanie ich z mórz nie opłaca się. Pewne gatunki wodorostów morskich i gąbek posiadają zdolność wchłaniania połączeń jodowych. Morza Szkocji i Normandji wyrzucają na brzegi te wodorosty, z popiołów których wydobywamy jodek potasu. Głównym źródłem związków jodowych jest ług pokrytaliczny, pozostały od przerobu saletry czylijskiej.

Wydzielanie wolnego jodu z jodków dokonujemy przede wszystkim zapomocą tych samych sposobów, które stosowaliśmy już przy otrzymywaniu chloru i bromu, a więc: elektrolizę jodku potasowego - jod otrzymujemy na anodzie. działaniem na KJ kwasu siarkowego i brausztynu; przez wprowadzanie do roztworu jodku, ^{chloru} chlor tutaj wypiera jod. Ostatni z tych sposobów prowadzimy w laboratorium w sposób następujący. Do roztworu jodku potasowego dolewamy wody chlorowej. potem siarczku węgla CS₂, kióćimy tę mieszaninę przez pewien czas, a po utworzeniu się dwu warstw cieczy, górną - wodny roztwór chlorku potasowego - prawie bezbarwną, oddzielamy od dolnej - roztworu jodu w CS₂ - zabarwionej na kolor ciemnofiołkowy. Po odpędzeniu siarczku węgla otrzymujemy jod w postaci krystalicznej. Reakcja przebiega:



Nietylko chlor wypiera jod z jodków, okazuje się, że i brom jest w stanie rugować jod.



Z ostatnich reakcji widzimy charakterystyczne stopniowanie energii chlorowców. Połączenia chloru z metalami są najtrwalsze, potem idą połączenia bromu, a w końcu jodu.

Własności fizyczne jodu. Jest on ciałem stałym, krystaliczne, o szarym połysku; cięż. właściwy /17°/ równa się 4,948, temp. topnienia 114 2°. temp. wrzenia 183°. Jod oczyszczany za pomocą t.zw. sublimacji. Gdy do ogrzewanej kolby wrzucimy nieznaną ilość kryształków jodu, to kolba wkrótce zapłni się fioletowymi parami jodu. Nie widzieliśmy aby jod stały pod wpływem ogrzewania przeszedł w kolbie w stan ciekły; pary jodu powstały odrazu z jodu stałego. Pary jodu ochładzane przechodzą odrazu w stan stały, tworząc kryształy na ścianach kolby. Otóż sublimacja nazywać będziemy przejście ciała stałego w stan gazowy i odwrotnie, z pominięciem fazy środkowej - ciekłej. Tę własność jodu wykorzystano przy jego oczyszczeniu, gdyż sublimuje tylko czysty jod, domieszki pozostają na dnie naczyń. Sublimacja i destylacja, aczkolwiek są w swych końcowych rezultatach zjawiskami analogicznymi i aczkolwiek powstają pod wpływem

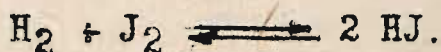
tego samego bodźca fizycznego - ogrzewania, to różnią się zasadniczo od siebie w swym przebiegu. Destylacja jest to przejście ciała stałego poprzez stany ciekły \longrightarrow gazowy \longrightarrow ciekły z powrotem w stan stały. Jod spotykany w handlu jest właśnie takim sublimowanym jodem. Nazwę swą uzyskał ten pierwiastek od koloru fiołkowego swych par. Jod rozpuszcza się w wodzie bardzo nieznacznie. Kryształki jodu wrzucone do wody nie zabarwiają jej ani też same nie nikną - nie rozpuszczają się. Z tego widać, że nie możemy otrzymać wody jodowej. Jod rozpuszcza się łatwo w wodnym roztworze jodku potasowego z zabarwieniem ciemno-brunatnym. Również w wielu innych cieczach jod jest dobrze rozpuszczalny.

Roztwory jodu w spirytusie /jodyna/, eterze, benzolu zabarwione są na kolor brunatny; roztwory jodu w chloroformie i siarczku węgla na kolor fiołkowy. Różnicę w zabarwieniu tych roztworów tłumaczymy tym, że rozpuszczanie się jodu w jednych rozpuszczalnikach /spirytus, eter, benzol/ związane jest z pewnymi procesami chemicznymi, gdy zaś rozpuszczaniu się jodu

w drugich /chloroform, dwusiarczek węgla/ woln
jest od tych procesów. Dlatego też barwa roztw
rów drugiej grupy jest taka sama, jak barwa pa-
ry jodu.

Własności chemiczne jodu są w wysokim stopni
podobne do własności chloru i bromu. Tylko jego
zdolność do łączenia się z innymi pierwiastkami
jest wogóle mniejsza, niż wzmiankowanych wyżej
chlorowców.

Jod bardzo słabo wiąże się z wolnym wodorem.
Jest to t.zw. reakcja odwracalna, którą piszemy



Mieszanina jodu i wodoru daje jodowódór,
który rozkłada się z powrotem na H_2 i J_2 . /Isto-
tę reakcji odwracalnych poznamy bliżej w dalszy
kursie/. Widzimy, że tą drogą nie możemy dojść
do otrzymania jodowodoru - HJ, nie możemy go
również otrzymać przez działanie na jodek pota-
sowy kwasem siarkowym i brausztynem, gdyż i tu
powstający HJ ulega rozpadowi. Jodowódór otrzy-
mać możemy, przepuszczając przez spirytusowy roztwó
r jodu siarkowódór H_2S .

Własności fizyczne jodowodoru. Jest on gazem

bezbardwym, podobnym do bromu i chlorowodoru, dyfuzuje na powietrzu, t.j. rozpuszcza się w skroplonej parze wodnej istniejącej w powietrzu; cięż. właso. HJ w temp. 0° równa się 4,3757, skrapla się w 0° i pod ciśnieniem 4 atmosfer, 1 objęt. wody w temp. 10° rozpuszcza 425 objętości HJ.

Własności chemiczne HJ. Roztwory wodne jodowodoru mają typowe własności kwasów: zmieniają niebieską barwę papierka lakmusowego - na czerwoną; z metalami wydzielają wodór i tworzą sole - jodki. ~~Kwas~~ jodowodorowy należy do rangi kwasów silnych

Koncząc dział o jodzie wspomniemy jeszcze o sposobie wykrywania wolnego jodu, o reakcji na jod. Gdy do wodnego roztworu skrobi dodajemy roztworu jodu otrzymamy wyraźne niebieskie zabarwienie; najmniejsze nawet ilości jodu dadzą się tą drogą odszukać. Barwa znika po ogrzaniu roztworu i zjawia się z powrotem po ostudzeniu. Tłumaczymy to tym, że ciało barwne powstające po dodaniu jodu do skrobi, rozkłada się przy ogrzewaniu na jod i krochmal, a po ostudzeniu jod łączy się z powrotem ze skrobią. Z reakcją wykrywania wolnego jodu mieliśmy już

do czynienia przy badaniu własności utleniających ozonu i wody utlenionej.

Fluor, F.

W przyrodzie występuje przeważnie w związku z wapniem. jako minerał fluapat, CaF_2 /fluorek wapniowy/. znajduje się również w niektórych rzadkich minerałach, jak np. kamień grenlandzki - Na_3AlF_6 /fluorek sodowo-glinowy/. Głównie z tych ciał otrzymujemy związki fluorowe ewentualnie wolny fluor. Pierwiastek ten po raz pierwszy otrzymał Moissan w r. 1886, gdy fluorowodór otrzymany był przez Scheele'go już w r. 1771. Największą przeszkodą w otrzymywaniu wolnego fluoru jest jego silna dążność do łączenia się prawie ze wszystkimi pierwiastkami, już w temperaturze zwykłej, tak że próby otrzymywania fluoru przez bardzo długi czas spalały na niczem. Zwykły sposób otrzymywania fluorowodoru związku fluoru z wodorem jest analogiczny do otrzymywania chlorowodoru na fluorok wapniowy działamy kw. siarkowym.

