

i stabiliziranu električku struju odnosno napon dobivaju regali od opisanih uređaja za ispitivanje brojila preko vodova (npr. preko kabela koji se mogu po potrebi premještati od regala do regala, ili preko vodova koji su položeni u podu prostorije za ispitivanje).

Prilikom ispitivanja većeg broja brojila najčešće se strujne staze istovrsnih brojila (npr. jednofaznih ili istosmjernih) povezuju u seriju a naponske staze paralelno. Pri tom se odabiru brojila za priključak na iste naponne i frekvencije, a najčešće i za iste jakosti struje. Kod nekih metoda ispitivanja vrši se tada serijsko ispitivanje u punom smislu riječi, tj. istovremeno se ispituju pogreške svih brojila; kod drugih metoda, pak, svako se brojilo ispituje pojedinačno, iako je više brojila spojeno u seriju. Pri tom se najčešće ispituje istovremeno nekoliko brojila, ali se za svako brojilo upotrebljava posebna sprava prilikom ispitivanja, npr. sekundomjer ili baždarsko brojilo.

Električka brojila koja imaju strujne i naponske staze ispituju se u laboratorijima najčešće tako da se svakoj stazi podjeljuje struja i napon iz odijeljenih mreža, npr. preko posebnih mjernih transformatora nakon što je prethodno načinjen potrebni pomak faze, ili se strujne i naponske staze poje od odijeljenih generatora. Za postizanje potrebnog faznog pomaka između ispitne struje i napona može se, kod izmjenične struje, jedan od tih generatora izvesti s okretljivim satorom; u tom slučaju ne treba predvidjeti fazni regulator.

O preciznosti mjernih transformatora, reduktora, vatmetara, baždarskih brojila itd. ovisi tačnost postignutih rezultata ispitivanja. Za ispitivanja trofaznih brojila moraju se upotrijebiti dva ili tri precizna jednofazna vatmetra ili baždarska brojila, jer se trofazni vatmetri i baždarska brojila ne mogu lako izvesti s dovoljnom preciznošću.

LIT.: Meter Committee technical national section, National Electric Light Association: Handbook for electrical metermen, New York 1923. — J. A. Möllinger, Wirkungsweise und Entwurf der Motorzähler und Meßwandler, Berlin 1925. — W. Krakovski, Grundzüge der Zählertechnik, Berlin 1930. — G. Paul, Die Elektrizitätszähler, Stuttgart 1940. — Edison Electric Institute, Electrical metermen's handbook, New York 1940. — Physikalisches-technische Bundesanstalt, Eichordnung für elektrische Meßgeräte vom 1. Januar 1942. — A. Palm, Registrierinstrumente, Berlin 1950. — P. M. Pflter, Elektrische Meßgeräte und Meßverfahren, Berlin 1951. — K. Schmiedel, Prüfung der Elektrizitätszähler: Meßeinrichtungen, Meßmethoden und Schaltungen, Berlin 1954. — P. M. Pflter, Elektrizitätszähler, Tarifgeräte, Meßwandler, Schaltuhren, Berlin 1954. — W. Beetz, Elektrizitätszähler, Tarifgeräte und Schaltuhren, Braunschweig 1958. Z. Hukavec

BROM (bromum, Br, at. br. 35, at. tež. 79,909), kemijski element koji je u prosječnom sastavu Zemljine kore zastupan malim procentom (0,00016%). Primarno raspršen u difuznom stanju u magmatskim stijenama, on se izlučuje površinskim vodama i tako dospijeva u more, u slana jezera, slane izvore i vodu naftnih bušotina. Iz slanah voda ga uzimaju i u svom organizmu nagomilavaju neke vodene biljke i životinje (npr. bagarke, morski puževi iz kojih se nekad dobivao purpur). U morskoj vodi (sa 0,0065% Br) nalazi se 99% svega tehnički iskoristivog broma.

Kudikamo najveće količine broma upotrebljavaju se danas u obliku spoja etilen-dibromida kao dodatak benzinu za eksplozione motore; ostatak se u obliku velikog broja spojeva (~ 200) upotrebljava u manjim količinama za najrazličitije svrhe.

A.-J. Balard je 1826 otkrio brom kad je (u nastojanju da izolira jod) uvodio klor u vodenu otopinu pepela nekih morskih biljaka ili u matični lug koji ostaje nakon dobivanja soli iz morske vode. Bolje reći, Balard je prvi uočio i dokazao da tako dobivena mrka tekućina predstavlja dotada nepoznat element, jer je prije njega nekoliko istraživača imalo u rukama brom, a da nisu uočili njegovu prirodu. Tako je nekoliko godina prije Balarda Liebig na isti način kao i on dobio brom iz matičnog luga kemijske fabrike u Salzhausenu, koja je preradivala vodu slanah izvora u Kreuznachu, ali mu nije poklonio pažnju, smatrajući da je to klorid joda. C. Löwig je iste godine kao i Balard, a iz istog izvora kao Liebig, dobio brom i ispitivao ga, ali očitije nije na vrijeme uspio dokazati njegovu elementarnu prirodu. Po prijedlogu Vauquelina, Thenarda i Gay-Lussaca, Balard je novootkrivenom elementu dao ime prema grč. βρῶμιος bromos *smrad*. Prvi postupak za industrijsku proizvodnju broma izradio je A. Frank (oko 1860). God. 1921 otkrili su Th. Midgley i njegovi saradnici da etilendibromid dodat benzinu koji sadržava tetraetilolovo kao antidetonator sprečava taloženje olova u cilindru motora; to je otkriće mnogostruko povećalo potražnju za bromom i obim njegove proizvodnje.

Jedini minerali koji sadrže brom kao bitnu sastojinu jesu neki rijetki halogenidi srebra, kao bromirit AgBr, embolit Ag(Cl,Br) i jodobromit 2AgCl · 2AgBr · AgI. U naslagama soli nastalima isušivanjem mora, npr. u Elzasu (Francuska) i kraj Stassfurta u Njemačkoj, brom se koncentrira u lakše topljivim solima, zamjenjujući izomorfno klor u karnalitu KCl · MgCl₂ · 6H₂O, tahihidritu 2MgCl₂ · CaCl₂ · 12H₂O i bišofitu MgCl₂ · 6H₂O.

Prirodni brom smjesa je približno jednakih količina dvaju stabilnih izotopa, ⁷⁹Br i ⁸¹Br. Elektronska je konfiguracija spoljne ljuske bromova atoma 4s²4p⁵, pa se on u periodnom sistemu elemenata nalazi u grupi VII (halogenâ: F, Cl, Br, J, At). Najstabilnija valentna stanja su mu -1 (bromidi) i +5 (bromati). Spojevi s valentnim stanjem +1 (hipobromiti) manje su postojani nego odgovarajući spojevi klora. Postojanje spojeva s valentnim stanjem -3 (bromitâ) ne smatraju svi autori dokazanim. U skladu s položajem u periodnom sistemu elemenata, karakteristike elementarnog broma i bromovih spojeva nalaze se između odgovarajućih karakteristika za klor i za jod.

ELEMENTARNI BROM

Osobine elementarnog broma. Elementarni brom je u običnim uvjetima teška tekućina (d_4^{25} 3,1055) oštra i intenzivna vonja, u odbijenom svjetlu tamnoljubičaste, skoro crne, u prolaznom svjetlu tamnocrvene boje. Pod normalnim pritiskom ključa na 58,8 °C i pretvara se u žutomrku paru koja se sastoji od molekula Br₂ (kao i tekućina); još na 1284 °C samo je 18,3% molekula disocirano na atome Br. Na -7,32 °C tekućina očvrstne u svijetlocrvenu masu sa slabim metalnim sjajem, $d \sim 3,4$, koja na -252 °C postaje bezbojna. Kritična mu je temperatura 311 °C, kritični pritisak 102 at; latentna toplina taljenja 16,14 cal/g, latentna toplina isparivanja 44,8 cal/g; srednji atomski toplinski kapacitet tekućeg broma (između 13 i 45 °C) iznosi 8,6, čvrstog (između -192 i -108 °C) 5,6 cal/g-atom °C. Linearni koeficijent toplinskog rastezanja broma u temperaturnom intervalu 0-30 °C iznosi $11 \cdot 10^{-4}$, specifični električki otpor čvrstog broma je $< 10^8 \Omega \text{ cm}$.

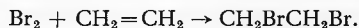
Brom se u svakom omjeru miješa s alkoholom, eterom, benzenom, kloroformom, ugljik-disulfidom, tetraklorometanom, ledenom octenom kiselinom, etilen-dibromidom, nitrobenzenom, titan-tetrakloridom, fosfor-oksikloridom. U 100 g vode otapa se na 20 °C 3,41 g broma; zasićena otopina, tekućina žutomrke boje, zove se bromna voda. U prisutnosti bromida topljivost broma u vodi silno poraste; sa 48%tnom bromovodičnom kiselinom brom se miješa u svakom omjeru. Topljivost vode u bromu je ~ 0,05%. Iz zasićene vodene otopine taloži se pri ohlađenju ispod 5,84 °C hidrat broma Br₂ · 8H₂O u obliku crvenih oktaedarskih kristala. Brom je slabo topljiv u 95%tnoj sumpornoj i 85%tnoj fosfornoj kiselini.

Kemijsko ponašanje elementarnog broma karakterizirano je, u općem smislu, njegovim svojstvima kao oksidant. I u tom pogledu on se nalazi između klora i joda, pa stoga može klor da ga istiskuje iz bromnih spojeva, a on sam istiskuje iz jednih spojeva elementarni jod. Upoređenjem oksidacijskih potencijala može se zaključiti da je elementarni brom jači oksidant nego trovalentno željezo ili razrijeđena dušična kiselina, a slabiji nego kisik ili cersulfat, ali u nekim slučajevima brom djeluje jače oksidativno nego kisik, pa čak i nego klor, s obzirom na to da nastaju sekundarne reakcije i da pri oksidaciji bromom može biti brzina reakcije veća.

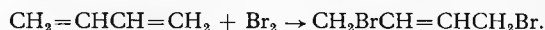
S vodikom brom se u plinovitom stanju direktno spaja na povišenoj temperaturi, pod djelovanjem katalizatora i u polju tihog električnog izbijanja. Ako se plinovi pomiješaju u stehiometrijskom omjeru i zapale, oni se spajaju eksplozivno; reakcija se odvija glatko i kontinuirano ako struja plinovitog broma sagorijeva u atmosferi vodika. Brom se direktno spaja i s nekim nemetalima: suhi sumpor daje sumpor-monobromid S₂Br₂, selen i telur daju po dva produkta: SeBr₂ i SeBr₄, TeBr₂ (nestabilan) i TeBr₄. Reakcije s fosforom (produkti PBr₃ i PBr₅) i arsenom (produkt: AsBr₃) vrlo su burne ako se provode među čistim elementarnim tvarima, mirno se odvijaju ako se struja bromovih para uvodi u otopinu drugog elementa u njegovu tribromidu. Na suhom aktivnom ugljenu brom se adsorbira bez reakcije; u nazočnosti vlage ugljik se djelomično oksidira, a brom se reducira na bromovodik (hidrogen-bromid). Mnogi se metali spajaju direktno s bromom. U odsutnosti vode na nekim se metalima (željezu, cinku, bizmutu, kalcijumu, litijumu, natrijumu) vjerovatno obrazuje neprekinut sloj bromida koji ih zaštićuje od daljeg djelovanja broma. Tako je natrijum otporan prema suhom bromu i na 300 °C jer mu se pri spajanju s bromom povećava volum, pa nastali spoj bromida ostaje neprekinut; kalijum, naprotiv, kojemu bromid ima manji volum nego metal od kojeg je nastao, pa ga

ne može štiti, eksplozivno reagira sa suhim bromom; vrlo bruno reagiraju također aluminijum i antimon, kojima se bromidi u bromu otapaju. Olovo, nikel i magnezijum otporni su prema suhom bromu. Živu brom napada, također srebro, iako sporije, tental je dosta otporan da se može upotrebljavati u tehničkim za kondenzatore broma. Mnogi metali koje suhi brom ne napada (npr. željezo i cink) s njime bruno reagiraju u nazočnosti vlage.

Adicija broma na hladni nitrogen-oksidi daje nitrozil-bromid NOBr i nitrozil-tribromid NOBr₃. Adicijom broma na bromide viših alkalnih metala, npr. cezijuma, i kvaternarnim amonijum-kloridima i -bromidima nastaju polibromo-kompleksi. Takvi kompleksi nastaju vjerojatno i pri otapanju broma u vodenoj otopini bromida. Brom se adira direktno na nezasićene ugljikovodike; tako se najveći dio proizvedenog broma danas pretvara u etilen-dibromid (1,2-dibrom-etan) reakcijom s etilenom:



Alkeni s konjugiranim dvostrukim vezama adiraju brom redovito na mjestima 1 i 4:



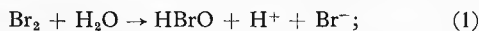
Benzena na sunčanom svjetlu i u odsutnosti katalizatora ili kisika sporo adira brom uz postanak adicijskog produkta C₆H₆Br₆ (heksabrombenzena).

Osim reakcija kojima se brom adira nekom drugom elementu ili spoju, važne su — naročito u organskoj kemiji — reakcije kojima se on supstituira na mjesto drugog elementa u spoju. Tako se brom lako supstituira u aromatskim spojevima na mjesto vodika u orto- ili para-položaju prema nekoj polarnoj grupi, teže na mjesto vodika u nepolarnim aromatskim spojevima (samo uz pomoć toplote i katalizatora), a još teže u alifatskim ugljikovodicima (pod djelovanjem ultravioletnog zračenja ili katalizatora na višoj temperaturi). Kad je jedan atom vodika zamijenjen bromom, dalje bromiranje spoja postaje lakše; prema Markovnikovljevu pravilu brom se najlakše veže s onim atomom ugljika uz koji je vezano najmanje atoma vodika. Brom se supstituira na mjesto karboksilnih i sulfonskih grupa u aktivnom položaju gotovo istom lakoćom kao na mjesto vodika. Tako se *p*-fenolsulfonska kiselina prevodi u tribromfenol, a antranilna kiselina u tribromanilin prostim bromiranjem u vodenoj otopini.

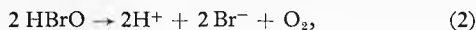
Od anorganskih supstitucijskih reakcija, istiskivanje joda iz jodida (oksidacija jodida na elementarni jod),



važna je u analitičkoj kemiji (jodometriji). I u drugim slučajevima se oksidacijsko djelovanje broma može objasniti primarnim reakcijama supstitucije. Tako se oksidacijsko djelovanje bromne vode objašnjava time da se brom u vodenoj otopini primarno hidrolizira (supstituira na mjesto jednog atoma vodika u vodi):

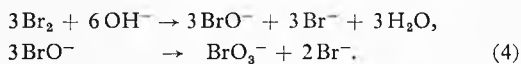


postala hipobromasta kiselina je nestabilna i raspada se bilo uz razvijanje kisika bilo uz disproporcioniranje (auto-oksidaciju i -redukciju) na bromnu i bromovodičnu kiselinu:

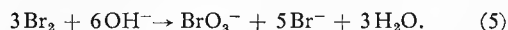


Razvijanje kisika ubrzava se svjetlom; u stanju nastajanja (in statu nascendi) kisik ima ono jako oksidacijsko djelovanje koje se inače pripisuje samom bromu.

U neutralnoj otopini količina bromne kiseline nastale reakcijom (3) zanemarljivo je mala, ali u alkalnoj sredini lako nastaju njezine soli:



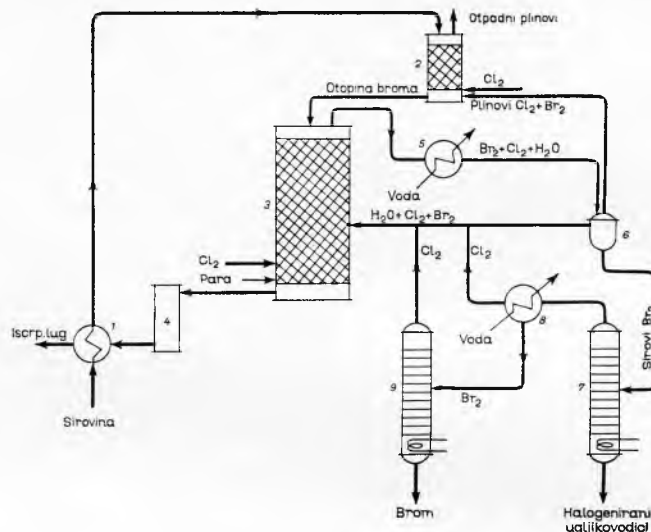
Sumarna je reakcija:



Dodatak kiseline, obrnuto, sprečava reakciju (1) a time i sve ostale.

I mnoge druge oksidacijske reakcije broma odvijaju se najlakše u slaboj alkalnoj sredini, a mogu se također objasniti primarnim nastajanjem hipobromita (alkalnih soli hipobromaste kiseline): oksidacija arsenaste kiseline u arsensku, fosforaste u

fosfornu, nitrita u nitrate, tiosulfata u sulfate, mravlje kiseline u ugljičnu, sulfida u sulfate, itd. Sumporovodik (hidrogen-sulfid) oksidira se bromom najprije u elementarni sumpor uz postanak bromovodika (supstituciju sumpora bromom); sa viškom broma, u kojemu se sumpor otapa, on se oksidira u sumpornu kiselinu. Sulfiti se kako u kiselom tako i u alkalnom mediju oksidiraju na



Sl. 1. Postupak dobivanja broma uz istjerivanje parom. 1 izmjenjivač toplote, 2 klorator, 3 toranj za istjerivanje, 4 neutralizator, 5 kondenzator, 6 separator, 7 destilacijska kolona, 8 kondenzator broma, 9 rektifikacijska kolona

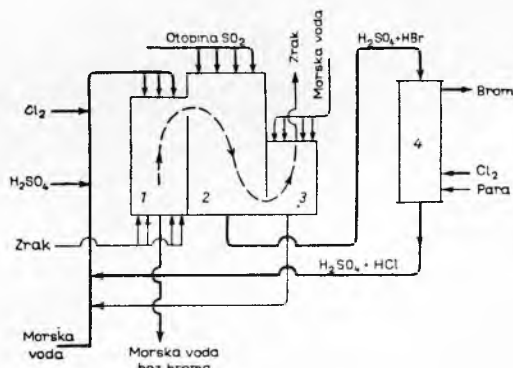
sulfate ili sumpornu kiselinu. Spojeve dušika u kojima je on u nižem valencijskom stanju (amonijak, hidrazin, cijanidi, rodanidi, karbamid itd.) brom redovito oksidira uz postanak elementarnog dušika, reakcijom sa cijanidima i rodanidima može nastati i cijan-bromid CNBr. (V. i Halogenacija.)

Proizvodnja i upotreba elementarnog broma. Brom se industrijski dobivao gotovo isključivo iz matičnih lugova morskih solana do 1858, kad je nađen jeftiniji izvor broma u matičnim lugovima od prerade štassfurtskih soli. Od 1934 daleko najveće količine broma proizvode se iz nekoncentrirane morske vode, a razmjerno male količine iz naprijed navedenih izvora, iz vode slanih jezera (npr. Mrtvo more, Searles Lake u Kaliforniji i Sivaš ili Gnjiolo more, laguna Azovskog mora) i iz voda naftnih bušotina (Baku, Dagestanske Ognj u SSSR). Iz svih navedenih sirovina brom se dobiva tako da se bromid-ion u otopini oksidira na elementarni brom, ovaj u obliku pare istjera iz otopine u struji pare ili uzduha, onda iz ove kondenzira ili apsorbira i konačno podvrgne procesu čišćenja. Za oksidaciju bromid-iona i oslobađanje broma danas se upotrebljava isključivo plinoviti klor (nekad se upotrebljavala smjesa mangan-dioksida i sumporne kiseline u nazočnosti kloridâ, a kasnije i elektroliza). Za istjerivanje broma iz otopine upotrebljava se para kad je koncentracija broma u sirovini razmjerno velika (> 0,1%), za oslobađanje broma iz razrednije otopine (kao što je to morska voda) ekonomičnija je upotreba struje uzduha. Iz struje vodene pare brom se može kondenzirati direktno hlađenjem, iz struje zraka mora se uklanjati apsorbacijom u alkalnoj ili reduktivnoj otopini. Čišćenje je u svakom slučaju potrebno da se ukloni klor.

Sl. 1 shematski prikazuje postupak dobivanja broma uz upotrebu vodene pare. U izmjenjivaču toplote 1 sirovina se predgrijava toplinom otpadnog luga na 90°C, u kloratoru 2 (tornju podstavljenom otpornim materijalom i napunjenom prstencima) ona pada u susret struji klora koji se na dnu tornja utiskuje. Prošavši kroz klorator, otopina, koja sadrži otopljen elementarni brom, prelazi u toranj za istjerivanje broma 3, gdje pada preko prokapskih tijela u susret vodenoj pari. U toranj za istjerivanje broma pušta se (na tolikoj visini da klor ne može dospjeti u iscrpeni lug koji izlazi iz tornja) dalja količina klora. Sa dna tornja za istjerivanje izlazi iscrpeni lug, koji se neutralizira vapnom u neutralizatoru 4 i onda uklanja nakon što je svoju toplinu u izmjenjivaču

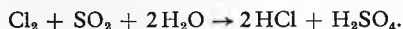
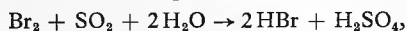
topline 1 predao sirovini koja ulazi u proces. Iz plinske smjese koja s vrha tornja izlazi kondenziraju se vodena para i halogeni u kondenzatoru 5. Nekondenzirani plinovi (uzduh), koji sadržavaju nešto klora i broma, vode se na dno kloratora. U odjeljivaču 6 razdvaja se kondenzat u specifički teži brom i specifički lakšu zasićenu vodenu otopinu klora i broma. Vodena otopina ide u toranj za istjerivanje, iz sirovog broma se destilacijom u rektifikacijskoj koloni 7 izdvajaju halogenirani ugljikovodici, a u rektifikacijskoj koloni 9 klor koji je zaostao u njemu nakon prolaza kroz kondenzator 8. Čisti brom izlazi na dnu kolone 9, klor koji izlazi s vrha te kolone i iz kondenzatora 8 vodi se u toranj za istjerivanje. Solna kiselina nastala redukcijom klora s reduktivnim supstancijama koje se u malim količinama nalaze u sirovini sprečava hidrolizu broma i time pridonosi boljem iskorištenju; kasnije se mora neutralizirati da ne bi nagrizla pumpe i kondenzatore. Od broma u sirovini ovim se procesom iskorištava preko 95%, potrošak klora je gotovo jednak teorijskom, jer se potrebni višak vraća u proces. Aparatura u doticaju s mokrim halogenima napravljena je od keramičkog materijala, cijevni vodovi su od stakla ili keramike, za kondenzatore se upotrebljava ponekad i tantal. Aparatura u doticaju sa suhim halogenima napravljena je od olova ili je olovom podstavljena.

Opisani proces je izradio već 1907 Kubierschky za dobivanje broma iz matičnih lugova od prerade štasfurtskih soli (do 0,5% Br); on se upotrebljava i za dobivanje broma iz vode Mrtvog mora (0,56% Br) i iz matičnih lugova od dobivanja morske soli i od prerade prirodnih slanih voda.



Sl. 2. Postupak dobivanja broma uz istjerivanje zrakom. 1 toranj za istjerivanje zrakom, 2 i 3 tornjevi za apsorpciju, 4 toranj za istjerivanje parom

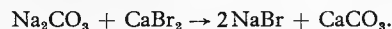
Sl. 2 pokazuje proces upotrijebljen za dobivanje broma iz morske vode. Morska se voda pumpa na vrh tornja za istjerivanje, visokog ~ 20 metara i sazidanog od opeka i betona, kroz cijevi postavljene gumom. U tim cijevima dodaje se vodi smjesa solne i sumporne kiseline do pH 3,5 (da se spriječi hidroliza broma i neutraliziraju bikarbonati) i klora u 15%tnom višku povrh teorijski potrebne količine. U tornju za istjerivanje voda pada preko drvenog punjenja u susret struji zraka koji se usisava na dnu tornja i kojemu predaje oslobođeni brom. Struja zraka s bromom pušta se u komoru gdje se halogeni u prisutnosti vodene pare reduciraju sumpornim dioksidom u halogenide:



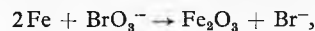
Sumporni dioksid i vodena para dodaju se u malom višku. Iz nastale smjese kiselina dobiva se brom po naprijed opisanom postupku oksidacijom s pomoću klora i istjerivanjem broma s pomoću struje vodene pare. Smjesa sumporne i solne kiseline koja zaostaje nakon uklanjanja broma upotrebljava se za zakiseljavanje morske vode koja ulazi u proces.

Brom dobiven iz mora u većini slučajeva odmah se prerađuje dalje na etilen-dibromid. Ako iz slanih voda treba po postupku s istjerivanjem pomoću uzduha proizvoditi bromide i bromate, slana se voda ne zakiseljava, nego se predgrijava na 32 °C i klorira otprilike kao u postupku s parom, a iz dobivene otopine istjera se brom uzduhom; struja uzduha s istjeranim bromom prolazi najprije kroz niz komora gdje se klor iz nje apsorbira u otopini

bromida, čime se oslobađa ekvivalentna količina broma, a onda kroz toranj za apsorpciju u kojem reagira s odgovarajućim alkalijskim karbonatom ili zemnoalkalijskim hidroksidom prema jednačbi (4). Višak karbonata može se iz dobivene otopine ukloniti dodatkom kalcijum-bromida:



Bromati natrijuma i kalijuma manje su topljivi u vodi nego bromidi pa se mogu odvojiti iz smjese kristalizacijom nakon djelomičnog uparavanja. Iz matičnog luga dobiva se kristalizacijom bromid pošto je bromat u njoj reducirana željeznim strugotinama:



i nastali Fe_2O_3 ofiltriran.

Velike tvornice za proizvodnju broma iz morske vode nalaze se u Freeportu (Texas), u Hayleu (Engleska), Ahlwachu (Wales) i Marseilleu (Francuska).

U USA, gdje proizvodnja broma iznosi oko četiri petine ukupne svjetske proizvodnje, u god. 1950 proizvedeno je 44 600 t. Cijena bromu bila je u USA 1962 do 39...32 ¢/lb u bocama prema veličini partije, do 21,5 ¢/lb u vagonima-cisternama.

Brom se upotrebljava najvećim dijelom — kako je već rečeno — za proizvodnju etilen-dibromida. Ostatak se upotrebljava za proizvodnju drugih spojeva broma i kao oksidant u kemijskim laboratorijima, a inače samo iznimno namjesto jeftinijeg klora (npr. za dezinfekciju plivaćih bazena, jer je miris koji zaostaje navodno kupaćima manje neugodan).

ANORGANSKI SPOJEVI BROMA

Hidrogen-bromid, bromovodik, HBr, jest bezbojni plin koji jako nadražuje sluznice i u vlažnom zraku se jako dimi. Na -67 °C kondenzira se pod običnim pritiskom u tekućinu d 2,152, koja na 25 °C ima ravnotežni napon para 24,60 kp/cm². U vodi se lako otapa dajući kiselinu (bromovodičnu). Azeotropna mješavina bromovodika s vodom ima pod pritiskom od 760 mm Hg t.k. 124,3 °C i t.t. -11 °C, a sadržava 47,63% HBr. Bromovodična kiselina jedna je od najjačih poznatih kiselina. U svojim reakcijama i po svom toksičnom djelovanju slična je klorovodičnoj (solnoj) kiselini, ali zbog više temperature ključanja ona je bolje otapalo za neke minerale i okside. S bromidima nekih metala tvori obojene komplekse (npr. HFeBr₄, žut; HCuBr₃, ljubičast).

Bromovodik se proizvodi sagorijevanjem para broma u atmosferi vodika ili katalitičkim spajanjem njegovih elemenata na platin-azbestu. Iz reakcijske smjese se uklanja brom na vrućem aktivnom ugljenu i onda se bromovodik bilo kondenzira u tekućinu hlađenjem bilo apsorbira u vodi, octenoj kiselini ili drugim otapalima. Bromovodik nastaje u tehnici također pri bromiranju organskih spojeva. U laboratorijskom mjerilu može se dobiti destilacijom iz kalijum-bromida i razrijeđene sumporne kiseline. Tehnička bromovodična kiselina sadržava 48 ili 62% HBr i tvori bezbojnu ili žućkastu tekućinu. Bezvodni tekući bromovodik dolazi u cilindrima sadržava 15 ili 150 lb, pod svojim ravnotežnim pritiskom para.

Bromovodik, odn. bromovodična kiselina, upotrebljava se za proizvodnju anorganskih bromida i nekih alkilbromida. U industriji nafte služi kao katalizator za alkilacije. U organskoj sintezi važna je upotreba bromovodika za zamjenu klora bromom u organskim spojevima. Male količine se upotrebljavaju u kemijskoj analizi i u medicini.

Soli bromovodične kiseline zovu se *bromidi*. Alkalijski bromidi dobivaju se izravno iz broma i alkalijskog karbonata [v. gore, jedn. (5)] ili, još jednostavnije, iz alkalijskog karbonata ili hidroksida i bromovodične kiseline, odn. broma u nazočnosti reduktivne tvari, npr. amonijaka. Zemnoalkalijski bromidi dobivaju se na analogan način, amonijum-bromid NH₄Br dobiva se reakcijom dvostruke zamjene iz amonijum-sulfata ili -karbonata i barijum-bromida, ili reakcijom između broma i vodenog amonijaka. *Bromidi natrijuma, kalijuma, litijuma, amonijuma, kalcijuma, stroncijuma i magnezijuma* upotrebljavaju se u farmaciji kao sedativi; natrijum-bromid i kalijum-bromid upotrebljavaju se za pripravu srebrobromidnih emulzija u fotografiji; litijum-bromid i kalcijum-bromid se primjenjuju za sušenje uzduha u industriji, barijum-bromid za dobivanje drugih bromida. *Aluminijum-bromid*, dobiven izravno iz elemenata, služi kao katalizator u nekim reakcijama

bromiranja. *Fero-bromid* (obično formuliran $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dobiva se prevodenjem smjese bromove i vodene pare preko željeznih strugotina ili otpadaka čelika i ohlađivanjem nastale tekućine. To je tamnocrvena, higroskopna, u vodi lako topljiva masa $d \sim 2,7$. Iz njegove otopine lako je klorom osloboditi brom, pa stoga taj tehnički produkt služi kao zgodan oblik u kome se može bez opasnosti transportirati brom ako je mjesto njegove proizvodnje udaljeno od mjesta prerade u koji od njegovih mnogobrojnih spojeva. (O bromidima v. također u člancima o pojedinim metalima odn. njihovim solima).

Oksidi i oksikiseline broma. Opisana su dva oksida broma kojima je sastav nesumnjivo utvrđen: *brom-monooksid* Br_2O , smeđa čvrsta tvar, i *brom-dioksid* BrO_2 , svijetložuta čvrsta tvar; oba oksida mogu postojati samo na temperaturama ispod -18 odn. 0°C . Opisani su i viši oksidi, stabilni na još nižim temperaturama; o njihovu se sastavu autori ne slažu.

Hipobromasta kiselina poznata je samo u vodenoj otopini; vrlo je nestabilna i djeluje kao jaki oksidant. I hipobromiti su vrlo nestabilni pa nemaju tehničke važnosti; alkalni hipobromiti mogu se pripremiti djelovanjem broma na hladnu lužinu [prema jednadžbi (4)]. *Bromna kiselina* HBrO_3 , poput hipobromaste kiseline, poznata je samo u vodenoj otopini (može se pripremiti reakcijom dvostruke zamjene iz barijum-bromata i sumporne kiseline), ali su njezine soli, bromati, pod običnim okolnostima stabilne i neke su od njih tehnički važne. O proizvodnji alkalijskih i zemnoalkalijskih bromata iz broma bilo je govora gore; alkalijski bromati mogu se proizvoditi i elektrolitskom oksidacijom bromida u nazočnosti depolarizirajućeg iona, npr. dikromata. *Natrijum-bromat*, NaBrO_3 , tvori bijel kristalan prah, d 3,40, koji se raspada na 381°C dajući bromid i kisik. Topljiv je u vodi (28,3% otopine na 25°C , 43,1% na 80°C). God. 1963 najviše se trošilo natrijum-bromata za oksidiranje (»neutralizaciju«) tioglikolne kiseline pri njezinoj upotrebi kao sredstvo za hladnu ondulaciju kose. *Kalijum-bromat*, KBrO_3 , tvori bijele ili bezbojne granule ili kristale d 3,27, raspada se na $\sim 370^\circ\text{C}$. Mnogo je manje topljiv u vodi nego natrijumska sol (7,53% od otopine na 25°C , 25,4% na 80°C). God. 1963 upotrijebljeno ga je najviše kao dodatak brašnu (0,0005...0,0010%) da mu se poboljšaju pekarska svojstva. Upotrebljava se i u analitičkoj kemiji. *Barijum-bromat*, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tvori bezbojne monoklinske kristale, d 3,99, koji se raspadaju na 260°C i otapaju se u vodi dajući zasićene otopine sa 0,79% $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ na 25°C i sa 3,52% na 80°C . Služi najviše za pripremu drugih bromata. Bromati su jaki oksidanti (organske tvari mogu se u dodiru s njima zapaliti); s bromidima i kiselinama razvijaju brom.

Brom-trifluorid, BF_3 , jedini je halogenid broma koji ima neku tehničku važnost. To je slabo žućkasta tekućina koja se na uzduhu jako dimi, t.t. $8,8^\circ\text{C}$, t.k. 127°C . Izvanredno je reaktivna: reagira burno s vodom, organskim spojevima, metalima, silikatima itd. Donekle otporni su samo platina i bakar, u hladnom i kvarc. Dobiva se uvođenjem fluora u tekući brom uz hlađenje. Služi kao sredstvo za fluoriranje u anorganskoj i organskoj sintezi.

ORGANSKI SPOJEVI BROMA

Ovdje će se opisati ili spomenuti najvažniji organski spojevi broma koji su našli praktičnu primjenu, i to uglavnom po redu njihove tehničke važnosti.

Etilen-bromid (etilen-dibromid), 1,2-dibrom-etan, $\text{CH}_2\text{-BrCH}_2\text{-Br}$ — koji predstavlja, kako je već rečeno, po proizvedenoj količini kudikamo najvažniji spoj broma — tvori bistru, bezbojnu tekućinu karakteristična sladunjava mirisa, t.t. $9,9^\circ\text{C}$, t.k. $131,4^\circ\text{C}$, d_{20}^{20} 2,1792, viskozitet 1,727 cP, koja se u svakom omjeru miješa s tetraklorometanom, benzenom, benzinom, eterom i apsolutnim alkoholima na 25°C . Zasićen vodom sadržava 0,40% H_2O . Nije zapaljiv, toplina sagorijevanja mu je 1588 kcal/kg. Otrovan je i na koži izaziva rane ako je s njome u doticaju kroz dulje vrijeme. Proizvodi se reakcijom između broma i etilena. Najveće količine etilen-bromida upotrebljavaju se kao dodatak automobilskom i avionskom benzinu ako je u njima kao antidetonator upotrijebljeno tetraalkil-olovo. Osim toga se upotrebljava za fumigaciju žita radi uništenja insekata i za fumigaciju tla radi uništenja šteta crva i ličinki klisnjaka. U maloj mjeri upotrebljava se i kao

nezapaljivo otapalo za smole, gume i voskove, i kao intermedijar u sintezama.

Etilenbromid je najjeftiniji organski spoj broma, u USA bila mu je u posljednjim godinama cijena 25...35 ¢/lb . Svjetska proizvodnja bila je u isto vrijeme prosječno ~ 110 kt/god.

Metil-bromid, monobrommetan, CH_3Br , bezbojna tekućina ili plin praktično bez mirisa, t.t. $-93,7^\circ\text{C}$, t.k. $3,56^\circ\text{C}$, d_4^{20} (tekuć) 1,730, ρ_{20} (plin) 3,974 g/l. U svakom omjeru je topljiv u organskim otapalima, malo topljiv u vodi, s hladnom vodom tvori voluminozan hidrat. Metil-bromid na podmlukli način djeluje vrlo otrovno na mozak i nervni sistem, na koži izaziva svrbež i plikove, pri čemu zaštitna odjeća od kože ili gume ne pomaže jer se metil-bromid u tim materijalima apsorbira. Proizvodi se reakcijom između metanola i bromovodične kiseline, odn. broma i nekog redukativnog sredstva (npr. SO_2 ili P u nazočnosti vode) ili alkalijskog bromida i sumporne kiseline. Upotrebljava se kao insekticid i rodenticid (za tamanjenje glodavaca i insekata u rasadnicima, skladištima hrane, duhana itd.). [Za iste svrhe upotrebljavaju se u manjoj mjeri i drugi organski spojevi broma, kao etilbromid, cijanbromid, propargilbromid, stirenbromid (1,2-dibromopropan)]. Upotrijebljen je i za gašenje požara, naročito na avionima, ali ga tu uspješno zamjenjuju metilen-klorobromid (monoklor-monobrom-metan), difluor-diklor-metan i fluorobromo-spojevi, koji su manje otrovni.

Bromkloropropani, 1-Brom-3-kloropropan (trimetilen-klorobromid) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, bistra bezbojna tekućina t.t. $-58,9^\circ\text{C}$, t.k. $143,4^\circ\text{C}$, d_4^{25} 1,589, dobivena hidrobromacijom alil-klorida, upotrebljava se najviše za sintezu ciklopropana. 1,2-Dibrom-3-kloropropan, $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Cl}$, po izgledu sličan prethodnom, t.t. 6°C , t.k. $164,5^\circ\text{C}$ pod 300 mm Hg, dobiva se bromiranjem alil-klorida i upotrebljava se mnogo za tamanjenje štetočina u tlu.

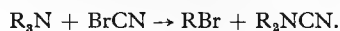
Bromklormetan (monobrom-monoklor-metan, metilen-klorobromid), CH_2BrCl , bistra, bezbojna tekućina vrlo niske t.t. ($-88,0^\circ\text{C}$), t.k. $67,8^\circ\text{C}$, d_4^{25} 1,9229, u svakom omjeru topljiva u običnim organskim otapalima, malo u vodi. Mnogo je manje otrovan nego mnogi drugi spojevi broma. Proizvodi se tako da se u diklorometanu CH_2Cl_2 jedan atom klora zamijeni bromom s pomoću aluminijum-bromida, odn. broma i aluminijuma, ili bromovodika u nazočnosti aluminijum-halogenida kao katalizatora. Upotrebljava se za gašenje vatre, naročito prenosivim aparatima i u avionima. (Za istu svrhu upotrebljavaju se također monobrom-diklorometan, pentabrom-klorcikloheksan i tetrabrombisfenol, a tetrabrombisfenilolpropan i anhidrid tetrabromftalne kiseline upotrebljavaju se kao dodaci, odn. omekšivač za plastične mase koje treba da teško gore.)

Kao njegov analog dibrommetan, bromklormetan ima povoljna svojstva kao tekućina za separiranje ruda po principu pliva-tone. [Za tu svrhu upotrebljavaju se također: acetilen-tetrabromid (1,1,2,2-tetrabrommetan, d 2,9638), bromoform (tribrommetan, d 2,8912), *o*-dibrombenzen (d 1,965), 1,1-dibrommetan (d 2,06).]

Etil-bromid (monobrommetan) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, vrlo lako hlapljiva bistra bezbojna tekućina t.k. $38,4^\circ\text{C}$, d_4^{25} 1,4492, u svakom se omjeru miješa s većinom organskih otapala, pripremlja se najčešće reakcijom etanola s bromovodičnom kiselinom, odn. alkalijskim bromidom i sumpornom kiselinom. God. 1962 počeo se proizvoditi hidrobromiranjem etilena u plinskoj fazi i djelovanjem γ -zraka. To je valjda prva reakcija u industrijskom mjerilu katalizirana nuklearnim zračenjem (kobaltove bombe). Etil-bromid upotrebljava se najviše kao sredstvo za etiliranje u organskoj sintezi, male količine također kao otapalo i sredstvo za hlađenje. Cijena tehnički čistog etilbromida bila je 1963 u USA 40...43 ¢/lb , s podvozom.

Drugi organski spojevi broma. Neki bromirani organski spojevi, npr. 6-brom-2,4-dinitroanilin, 5,7-dibromizatin, bromirani pirantroni itd., služe kao intermedijari u proizvodnji bojila koja sadrže brom. Od bojila s bromom najvažnija su bromirana indigoidna i tioindigoidna bojila, pa bromirana antrakinonska bojila, bromirana ksantenska bojila i dr. (v. *Bojila*). Bojilo eozin, tetrabromfluorescein, upotrebljava se kao bojilo i kao adsorpcijski indikator. Poznati indikatori za acidimetriju i alkalimetriju jesu

bromfenol-plava (tetrabromfenol-sulfoftalein), bromfenolcrvena (dibromfenolsulfoftalein), bromklorfenolplava (dibromdiklorsulfoftalein), bromkrezolzelena (3,3',5,5'-tetrabrom-*m*-krezolsulfoftalein), bromkrezolpurpur (5,5'-dibrom-*o*-krezolsulfoftalein), bromtimolplava (dibromtimolsulfoftalein). Natrijumska sol slično građenog fenol-tetrabrom-sulfoftaleina se pod imenom Bromthalein, Bromsulphalein, Brom-Tetragnosta i dr. upotrebljava u medicinskoj dijagnostici za ispitivanje funkcije jetara. 2,6-Dibromindofenol je redoks-indikator. Kao daljnji primjeri upotrebe organskih spojeva broma može se spomenuti njihova upotreba kao tekućine u mjernim instrumentima (acetilen-tetrabromid, bromdietilbenzen, brometilbenzen, bromoform, *p*-bromizopropilbenzen, 2-brom-*p*-cimen, 4,4'-metilbromid), kao rashladno sredstvo, kao sastojina sredstava za prenos topline i ulja za transformatore (2-brom-difenil, brometilbenzen, *p*-bromizopropilbenzen, 2-brom-*p*-cimen, *o*-dibrombenzen), kao antiseptik [bromklorofen (moderni blagi antiseptik npr. za zubne paste), *p*-bromfenol, 2-brom-4-fenilfenol (Dowicide 5), 2,4,6-tribromfenol, tetrabromkrezol], kao sedativi [bromkamfor, bromdietilacetilkarbamid, brom-izo-valerianilkarbamid (Bromural), 1,1,1-tribrom-2-metilpropanol (Brometan), butil-bromalilbarbiturna kiselina (Pernocton), 5-(2-bromalil)-5-izopropilbarbiturna kiselina (Noctal), acetil-bromdietil-acetilkarbamid (Abasin), bromoform i hidrobromidi mnogih organskih baza]. U medicini se inače još upotrebljavaju: etil-monobromid C_2H_5Br kao inhalacijski narkotik u maloj kirurgiji, tribrometanol CBr_3CH_2OH (Avertin), dobiven redukcijom tribromacetaldehida CBr_3COH (bromala), kao bazni narkotik, 2-brom-2-klor-1,1,1 trifluoretan, $CF_3CHBrCl$, kao opći anestetik, 2,2-dioksi-5,5'-bromdibenzoil (dibromsalicil) i 5-bromsalicil-4'-kloranilid protiv gljivičnih oboljenja kože, i dr. Bojni plinovi-suzavci mahom su organski spojevi broma; policije danas najviše upotrebljavaju monobromaceton, koga je najveća izdržljiva koncentracija daleko ispod smrtna, a ne ostavlja trajnih štetnih posljedica na očima. Drugi su suzavci ω -bromacetofenon, etil-bromacetat, brombenzilcijanid, benzilbromid, brom-metil-etilketon, dibrom-dimetiler, ksililbromid, ksililbromid. α -Bromnaftalin (n_D^{20} 1,6582) i acetilentetrabromid (1,1,2,2-tetrabrometan, n_D^{20} 1,6852) upotrebljavaju se zbog svojeg visokog indeksa loma u mikroskopiji i refraktometriji. ω -Bromstiren (hijacintin) upotrebljava se u parfimeriji zbog svog mirisa po zumbulu. 5,7-Dibromoksikinolin je (kao Bromoxin po Bergu) analitički reagens na Fe, Cu, Tl, Ti, V. U organskoj sintezi upotrebljavaju se piridin-hidrobromid-perbromid $C_5H_5N \cdot HBr \cdot Br_2$ («tribrom»), *N*-bromskucinimid i dibrom-dimetil-hidantoin (Brom 55) kao sredstva za bromiranje u specijalnim slučajevima, a bromcijan za cijepanje ternarnih amina prema jednadžbi:



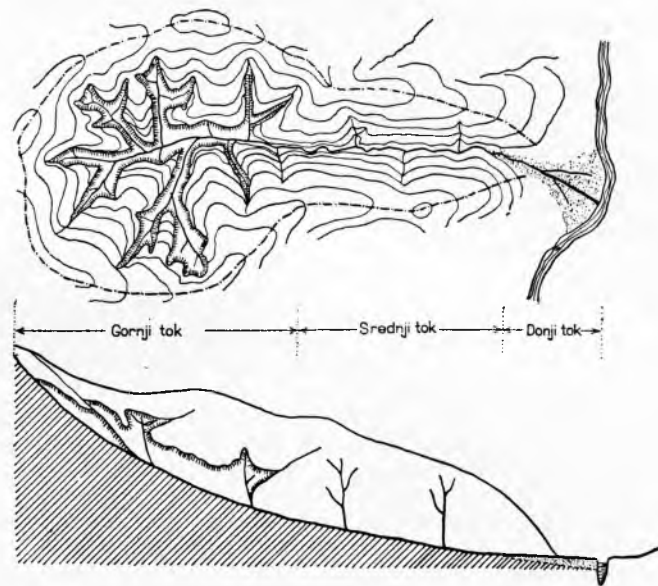
Mnogi od dosad spomenutih spojeva upotrebljavaju se i u organskoj sintezi kao intermedijari, a neki kao otapala za masti, smole i voskove.

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 7: Brom, Berlin 1931. — *The Dow Chemical Company*, Bromine and bromine products, Midland, Mich. 1947. — *V. A. Stenger*, Bromine, *V. A. Stenger*, *G. J. Atchison*, Bromine compounds, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2. ed., vol. 3, New York 1964. *J. Prodanović*

BUJICE, vodotoci kratkog toka i relativno velikog pada, sa jako promjenljivim količinama vode i nesrazmjerno velikim količinama nanosa u odnosu na protok. Za vrijeme obilnih kiša i naglog topljenja snijega iznenadno nabujaju, pri čemu stavljaju u pokret velike količine nanosa, koji istalože u svom donjem toku ili u koritu recipijenta (odvodnika). Bujične provale traju kratko i pojavljuju se rijetko: jedanput-dvaput godišnje ili i u dužim vremenskim intervalima. Nakon bujične provale količine vode u koritu bujice naglo se smanjuju. U većem dijelu godine korito je siromašno vodom, a vrlo često i bez vode. Bujice mogu prouzročiti velike štete naseljima, saobraćajnicama, industrijskim i hidroenergetskim postrojenjima, poljoprivrednim zemljištima i raznim drugim objektima, i to uglavnom svojim nanosom. Ako se bujične vode sa nanosom ulijevaju izravno u recipijent, odražava se to nepovoljno na njegov režim, u prvom redu zbog istaloženog nanosa, naročito ako su posrijedi veće količine.

Na postanak i pojavu bujica osobit utjecaj ima konfiguracija terena, geološka podloga, stanje i vrsta vegetacije na slivnom području, klimatski odnosi. Među ovim posljednjim od osobitog je značaja visina atmosferskih padavina i njihov raspored u toku godine.

Vodotoci kojima su promjene vodostaja i protoka vode nagle, ali su količine nanosa male, ne ubrajaju se u bujice, a isto tako vodotoci koji pronose znatnije količine nanosa za vrijeme elemen-



Sl. 1. Slivno područje bujice

tarnih nepogoda, ali sami ne sudjeluju u njegovu stvaranju. To su vodotoci bujičnog karaktera, koji primaju najveći dio nanosa iz bujičnih pritoka.

U Jugoslaviji ima oko 3000 aktivnih bujica, među kojima veliki broj vrlo štetnih i opasnih. U Srbiji je registrirano preko 1200 bujica, u Bosni i Hercegovini 855, na kraškim područjima Hrvatske i Crne Gore 331 odnosno 150 aktivnih bujica.

Bujično područje (sliv, slivno područje, perimetar) može se raščlaniti, već prema vrsti djelovanja bujice na pojedinim dijelovima bujičnog toka, na područje stvaranja nanosa, područje taloženja nanosa i potez bujičnog toka između ova dva područja (sl. 1).

Područje stvaranja nanosa (sakupište, prikupište, čelenka, područje denudacije, područje erozije) gornji je dio perimetra, na kojem se stvara i sa kojeg dospijeva nanos u bujično korito. Ima oblik lijevka ili školjke sa strmim obroncima (padinama) i oskudnom vegetacijom. Zemljište je ispresijecano čitavom mrežom brazda, jaruga i vododerina, koje se tokom vremena sve više produbljavaju i proširuju, stvarajući u svom daljem razvoju bezbroj manjih ili većih, često i vrlo štetnih bujica. **Područje taloženja nanosa** (plavina, bujični čunj, bujični konus, nasipina, područje akumulacije) obuhvaća u donjem toku površine na kojima se bujični nanos taloži. Na potezu bujičnog toka između područja stvaranja i područja taloženja nanosa, tzv. *klanca* (klisuri, sutjeski, ždrijelu) brzine su vode još uvijek tolike da su kadre i dalje prenositi zahvaćeni nanos i sprečavati njegovo taloženje, ali nisu dovoljne da bi uzrokovala stvaranje novog nanosa.

Neke bujice imaju klanac vrlo slabo izražen ili ga uopće nemaju. Isto tako može nedostajati plavina kod onih bujica koje se nakon izlaska iz klanca ulijevaju neposredno u svoj recipijent. U oba ta slučaja govori se o nedovršenim bujičnim pojavama.

Podjela bujica. Bujice se mogu razvrstati prema porijeklu nanosa, prema reljefu zemljišta na kojem se pojavljuju i prema veličini i razvijenosti. Prema porijeklu nanosa bujice se dijele na bujice spirnjače i bujice podrivače; prema reljefu zemljišta na kojem se pojavljuju dijele se na bujice visokogorja i bujice sredogorja i brežuljaka; prema veličini i razvijenosti dijele se na mlade ili početne, razvijene i stare bujice, itd. Za uređivanje