

高等农业院校試用教材

无机化学

下 册

北京农业大学无机及
分析化学教研組編

土壤农化专业用

农业出版社

高等农业院校試用教材

無 机 化 学

下 册

北京农业大学无机及分析化学教研組編

土壤农化專業用

农 业 出 版 社

第十一章 卤素

卤素是周期系第 VII 类主族元素的统称,包括氟、氯、溴、碘和砷五个元素,其中氟和氯是典型元素。砷是 1942 年才由人工制得的元素,它的性质还知道得很少,但它具有卤素的特性是肯定的。由于它们能直接与碱金属化合生成典型的盐类,所以也称为成盐族。

§ 11-1. 卤素的通性

卤素原子的电子结构与相应的惰性气体比较,只缺少一个电子,因此,很容易与一个电子结合生成 -1 价离子,所以它们都是非常活泼的典型非金属。卤素几乎能与所有的单质起作用,其中尤以金属元素为甚。由于卤素与电子结合的能力很大,所以它们都是很强的氧化剂。

卤素原子 (X) 除极易取得电子达到稳定的电子结构形成阴离子外,也可以和另外一个相同原子形成共有电子对而达成稳定的电子结构;因此,卤素的分子是双原子组成的:



卤素原子的电离能很大。在同周期中除惰性气体外,以卤素的电离能为最高。因此在化学变化中,卤素原子不能失去电子成为阳离子。除非是卤素与比它电负性更高的元素化合时,才显示正价,但此时原子间的键仍是共价键,只不过共有的电子对稍偏于电负性较高的原子而已。卤素原子的最高氧化数应当是 $+7$,但就目前所知,只有氯和碘有 $+7$ 价化合物;溴的最高氧化数为 $+5$;氟则仅有 -1 价的化合物。从氟的原子结构得知,它的 L 层的电子排布是 $2s^2 2p^5$,而 L 层电子的最高容量是 8,所以氟的共价数只能是 1。同时没有任何元素的电负性比

氟更高，所以它不可能有正价化合物。卤素原子给出电子要比取得电子困难得多，所以它们的正价化合物(如含氧化合物等)不如负价化合物(卤化物)稳定；因此几乎没有天然的含氧化合物存在。

物理性質 卤素的重要物理常数如表 11-1 所示。由表可見，卤素的各項物理性質从 F 到 I 都作有規律的递变。随着原子序数的增加，卤素的比重、原子半径、熔点、沸点等都依次增加；电离能、电子亲合能、电负性等則依次降低。

卤素单質的顏色、气态时由几乎无色到紫色；液态时顏色加深，液态溴和碘不透明；固态碘呈黑紫色，并有一些金屬光澤。

气态卤素皆有刺鼻的气味，有毒；吸入少量即能使呼吸器官受到强烈的损伤，較多量时則发生严重的中毒現象。毒性按 $F_2—Cl_2—Br_2—I_2$ 的顺序而减小。例如， Cl_2 吸入少量，就会引起喉、鼻、气管壁的粘膜发炎。液态溴与皮肤接触时会引起极痛而难以治愈的燒伤。

除 F_2 能与水发生化学作用外，卤素仅略溶于水。常溫时，1 体积水能溶解 2.5 体积 Cl_2 ；而 Br_2 和 I_2 的溶度更小。但是它們易溶于許多有机溶剂，并呈現特殊的顏色。例如， I_2 溶于 CS_2 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 、苯、汽油等呈現与气态相同的紫色；溶于酒精、乙醚等則呈現棕褐色。溶液顏色之所以不同，是由于碘分子在极性溶剂中，以配价鍵与溶剂分子結合而生成不同的溶剂合物所致。 Cl_2 、 Br_2 也能形成不同的溶剂合物。它們在非极性或极性很弱的溶剂中，則几乎不发生溶剂化作用，故溶液顏色与气态时相同。

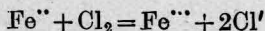
由于卤素在有机溶剂中的易溶性，可以利用有机溶剂使卤素从水中分离出来(§ 9-3)。

化学性質 由于卤素原子的外层电子結構相同，所以它們的性質彼此很相似，化学性質都非常活潑。但这些共同性也有質的差別。例如，卤素虽都具有与电子結合的能力，都是很强的氧化剂，但是它們的氧化能力却各不相同，其中以 F_2 为最强，以 I_2 为最弱。例如： F_2 、 Cl_2 和

表 11-1. 卤素(X)的重要物理常数

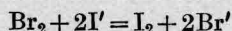
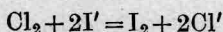
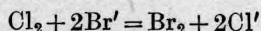
性 质	氟	氯	溴	碘
符号.....	F	Cl	Br	I
原子序数.....	9	17	35	53
原子量.....	19.00	35.457	79.916	126.91
分子式.....	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
外层电子结构.....	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ⁵	4s ² 4p ⁵	5s ² 5p ⁵
主要氧化数.....	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5	-1, +1, +3, +5, +7
熔点(°C).....	-218	-101	-6	113
沸点(°C).....	-187	-34	58.78	183
比重(固).....	1.3	1.9	3.4	4.93
颜色(气).....	几乎无色	黄绿色	红棕色	黑紫色
原子半径(Å).....	0.67	1.07	1.19	1.36
X ⁻ 离子半径(Å).....	1.33	1.81	1.96	2.20
电离能(千卡/克原子).....	400.6	299.2	272.3	240.1
电子亲和能(千卡/克原子).....	95.0	86.2	81.2	73.6
电负性(Li=1).....	4.0	3.0	2.8	2.5
E _{2.5°} (伏特)	2.85	1.358	1.065	0.585
2X' = X ₂ + 2e				

Br_2 都能氧化 Fe^{++} 离子为 Fe^{+++} 离子:

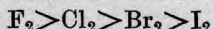


而 I_2 则不能发生这种作用。

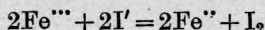
此外, 由于 F_2 的电子亲合能最高, 所以它能从其他卤素离子夺取电子。例如, F_2 能在其他卤素化合物的溶液中将相应的卤素取代出来; Cl_2 能取代溴化物和碘化物溶液中的 Br' 和 I' 离子; Br_2 则只能取代碘化物溶液中的 I' 离子:



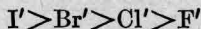
相反地, Br_2 不能取代 Cl' 离子; I_2 不能取代任何卤素离子。由此可见, 作为氧化剂的卤素分子, 其活泼性应按下列顺序而变化:



作为还原剂的卤素阴离子, 它们的活泼性正好相反, 以 I' 离子为最强。例如, I' 离子能使 Fe^{+++} 还原为 Fe^{++} 离子:



而 Br' 、 Cl' 和 F' 离子就无此作用。这是由于 I 原子与电子结合的能力最小, 因而 I' 离子最容易失去电子, 还原性质较强; 而 F_2 与电子结合的能力最大, 所以 F' 离子最稳定, 不易失去电子, 它几乎没有还原能力。由此可见, 卤素离子的还原能力应按下列顺序变化:



卤素活泼性的不同可以用它们的电子亲合能(表 11-1)来说明。电子亲合能愈大, 表示原子愈易获得电子, 相应的离子则愈难失去电子。显然, 氟的电子亲合能最大, 它是最活泼的卤素, 而 F' 离子则最稳定, 碘和 I' 离子则与此相反。

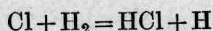
卤素都能夺取氢原子的电子, 所以能与 H_2 直接化合生成卤化氢, 但作用的难易也很不相同, F_2 与 H_2 在很低温度和黑暗的条件下就会

剧烈作用而发生爆炸； Cl_2 与 H_2 在常温和散射光线中作用很慢，但当加热或强光照射时则会发生爆炸； Br_2 与 H_2 在加热时才能相互作用； I_2 与 H_2 则只有在强热时才能作用，且由于反应的可逆性，作用不能进行完全。

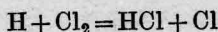
值得指出的是光对于 Cl_2 与 H_2 化合的反应有着巨大的影响。根据近年来的研究， Cl_2 与 H_2 在日光下起的反应是由许多个别阶段构成的。首先由于紫外线的能量使氯分解成原子：



氯原子很活泼，立即与 H_2 分子作用生成 HCl 和氢原子：



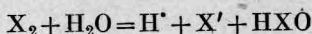
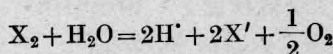
生成的氢原子又与 Cl_2 分子作用生成 HCl 和氯原子：



氯原子又与 H_2 分子作用生成氢原子。如此继续下去，形成所谓链式反应。链式反应在许多化学过程中，特别在燃烧和爆炸过程中起着很重要的作用。

卤素获得电子趋势的强弱是完全符合于周期系主族元素性质递变的规律的。这是因为从氟到碘，虽然核电荷逐渐增加，但原子半径增加的影响更大，因此原子与电子结合的能力乃逐渐减弱，即单质的活泼性渐减。卤素离子的半径从 F^- 到 I^- 逐渐增加，失去电子的趋势就按序渐增，所以卤素离子的活泼性逐渐增大。

卤素在水中不仅是单纯的溶解过程，它们还与 H_2O 发生两种重要的反应：



在第一种反应中，卤素分子的两个原子都获得电子而形成阴离子（还原作用）。这种反应以 F_2 最为激烈，因此 F_2 易溶于水中； Cl_2 只能在日光

下才与水緩慢地作用; Br_2 的作用极慢; I_2 的作用則甚不明显。相反地, 甚至 O_2 可以从 HI 溶液中把 I_2 游离出来(也就是这个反应的逆反应), 而且 H^+ 离子濃度愈高, 作用愈快。

在第二种反应中, 卤素分子中的两个原子, 一个获得电子, 另一个則失去电子(自身氧化-还原作用)。当然, 这里所謂的失去电子, 并不意味着形成卤素阳离子, 而只不过是共有电子对的偏移而已。这种反应也可以看成是卤素的水解作用, 它进行的完全程度, 也是按照从 F_2 到 I_2 的顺序依次降低。由方程式可以看出, 加酸将抑制正向反应; 加碱則能促进这种反应的进行。因此, 加 HCl 溶液于次氯酸盐則产生 Cl_2 ; 通 Cl_2 入 NaOH 溶液則全部变为氯化物和次氯酸盐。

氟的性質常与其他卤素不甚一致, 这是由于它的电負性非常高, 氧化能力极强, 离子半徑也特別小的緣故。

卤素的重要化学反应如表 11-2 所示。

表 11-2. 卤素(X)的重要化学性質

反 应 方 程 式	說 明
$n\text{X}_2 + 2\text{M} = 2\text{MX}_n$	M 为大多数金属, n 为其价数
$3\text{X}_2 + 2\text{P} = 2\text{PX}_3$	P 过量。As、Sb、Bi 有同样作用
$\text{X}_2 + \text{PX}_3 = \text{PX}_5$	X_2 过量, I_2 无此作用。 F_2 、 Cl_2 也与 As、Sb 作用
$\text{X}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HX}$	激烈程度依 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 递减
$2\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 4\text{X}^- + \text{O}_2$	激烈程度依 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 递减
$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{X}^- + \text{HXO}$	F_2 无此作用
$\text{X}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n} = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$	Cl_2 、 Br_2 有此作用
$\text{X}_2 + \text{C}_n\text{H}_y = \text{C}_n\text{H}_{y-1}\text{X} + \text{HX}$	Cl_2 、 Br_2 与若干烃
$\text{X}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{HX}$	Cl_2 、 Br_2 、 I_2 有此作用
$\text{X}_2 + \text{X}'_2 = 2\text{XX}'$	卤素互化作用
$\text{X}_2 + \text{CO} = \text{COX}_2$	Cl 、 Br_2 有此作用

§ 11-2. 卤素的存在、制备和用途

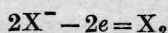
存在 由于卤素非常活潑, 所以它們在自然界中只以化合物状态

存在,主要是成为卤化物。

卤素在地壳中的总含量,按原子百分数計分别为: 氟 0.02%; 氯 0.02%; 溴 $3 \times 10^{-5}\%$; 碘 $4 \times 10^{-6}\%$ 。

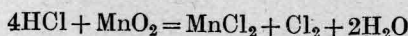
氟常以萤石(CaF_2)存在于自然界。我国浙江、山东、四川和内蒙等地都有出产。冰晶石(Na_3AlF_6)和磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)中也含有氟。食盐是最主要的氯的天然化合物。我国沿海各省都产海盐; 西南各地产井盐,以四川自贡市和五通桥最为著名; 新疆、青海和内蒙盛产岩盐; 西北和内蒙还有无数池盐。食盐不仅是日常生活必需品,而且是基本化学工业的重要原料之一。溴和碘在自然界存在虽少,但几乎到处都有。海水及石油产区的矿井水中含有少量溴和碘的化合物,可作为制取溴、碘的来源。有几种海藻能吸收海水中的碘。例如,我国沿海盛产的干海带,含碘約 0.5%。因此海藻灰是制取碘和碘化物的重要原料。

制备 卤素的制备都是采用卤化物的氧化过程:

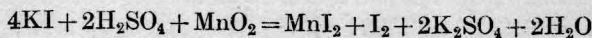
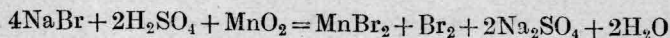


氧化的方法有时应用各种氧化剂,有时則用电解。电解是达到氧化和还原作用的最强有力的手段。氟由于电子亲合能最高,故只能用电解法才能使它从化合物中游离出来,現在無論在工业上或在实验室中制备氟都用电解熔融的氟氢化鉀(KHF_2)的方法。用銅制容器(由于 F_2 与 Cu 作用生成 CuF_2 薄层, Cu 即不再被腐蝕),以鉑作阴极,石墨作阳极,通电后,則阳极产生 F_2 , 阴极产生 H_2 。

氯、溴和碘的制备,在实验室中通常用各种氧化剂(例如 MnO_2 、 KClO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 等)与氢卤酸作用。例如,



由于 HBr 和 HI 不稳定,故可用氧化剂作用于相应的盐与 H_2SO_4 的混合物来制备 Br_2 和 I_2 。例如



工业上制备 Cl_2 最常用的方法是电解食盐的饱和溶液 (§ 16-3)。

用途 卤素在化学工业上有着广泛的用途。氟用以制造某些贵重的碳氢化物的氟的衍生物。例如，氟代烷(通式为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$)等，它们具有不着火、不氧化的特性，可以用做耐高温的滑润剂。 UF_6 是唯一的可挥发性铀的化合物，因此可用 F_2 来富集同位素 U^{235} 作为原子反应堆燃料。

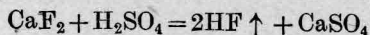
氯是最重要的卤素，主要用于制造合成盐酸、有机合成农用药剂、漂白粉、炸药、以及许多无机和有机氯化物。在合成染料的中間产品及许多药品的制备中，氯也是重要的原料。此外，氯也用于飲水消毒。

溴是制造许多药剂和某些有机染料的重要原料。例如，农用熏蒸药剂溴代甲烷(CH_3Br)和二溴代乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$)以及照相器材溴化银感光板的制备都須用溴为原料。二溴代乙烷也大量地用作改善汽油抗震剂(减低內燃机汽缸中气体混和物的爆炸震动)性能的药剂。

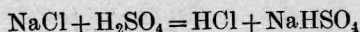
碘除在医药上作为消毒剂(碘酒和碘仿)外，若干染料的合成和无机碘化物的制备也需用碘。碘是人体营养必需的元素，当碘量不足时，会引起甲状腺肿症。我国在很早以前就知道用海绵的灰(含碘 8.5%)来治疗这种区域性病症。在禽、畜飼料中加入少量碘制剂，可以提高牛奶、羊毛、蛋品等的产量。

§ 11-3. 卤化氢

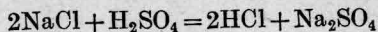
卤化氢常用难挥发的浓 H_2SO_4 与卤化物作用而制得。例如，浓 H_2SO_4 与氟的天然化合物萤石(CaF_2)作用，即可得到 HF ：



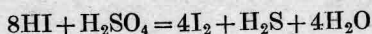
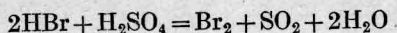
这个方法是制备 HF 的主要方法。由于 HF 腐蚀玻璃，所以反应要在铅制的容器中进行。 Pb 与 F_2 作用生成难溶的 PbF_2 薄膜，保护 Pb 不再被腐蚀。 HCl 也常用此法制备。浓 H_2SO_4 与食盐共热时，在一般实验室条件下， H_2SO_4 只能被置换出一个 H 原子而成酸式盐：



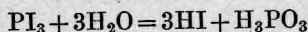
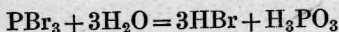
只有在較高溫時(約 500°C 左右),才能置換 2 个氢而生成正盐:



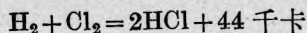
HBr 和 HI 不宜用这种方法制取,因为濃 H_2SO_4 能够氧化 HBr 和 HI 而析出游离的 Br_2 和 I_2 :



因此,制备 HBr 和 HI 常用 PBr_3 和 PI_3 的水解作用:

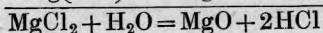
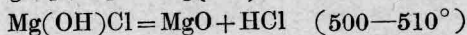
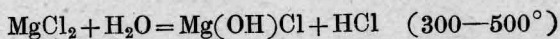


工业上制备 HCl 的方法是用电解食盐饱和溶液所得的 H_2 和 Cl_2 直接化合:



把生成的 HCl 溶解于水,即得所謂合成盐酸。用 H_2SO_4 和食盐制造盐酸方法虽然較老,但迄今还有沿用。我国各主要地区都有規模較大的盐酸工厂,两种方法都被采用。

在土洋并举方針的指导下,我国各地还出現了以盐滷来提制盐酸的土法,这个方法是利用滷块中的主要成分 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (§ 17-3) 在强热时生成 HCl 的作用:



卤化氢都是无色、具有刺激性臭味、容易液化、极易溶于水的气体。它們的分子都是极性的。由于它們易与空气中的水蒸气結合成酸的細霧,所以卤化氢在空气中发烟。卤化氢的水溶液叫做氢卤酸。在氢卤酸中,氢氟酸是中强的酸,其余的氢卤酸則都是最强的酸。

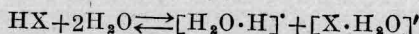
卤化氢的性質如表 11-3 所示。

表 11-3. 卤化氢的性质

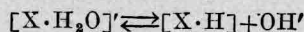
卤 化 氢	比重 (液体)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	0.1N 溶液中的表现电离度 (%)
HF	0.987	-83	+20	8.0
HCl	1.19	-112	-84	92.6
HBr	2.16	-88	-67	93.5
HI	2.80	-51	-35	95.0

从表 11-3 可见卤化氢的性质依 HI—HBr—HCl 顺序呈有规律的变化,但到 HF 则显现一个跳跃,甚或在方向上是相反的变化。这是由于 HF 具有强烈的缔合作用所致。这种缔合作用与 H₂O 分子的缔合作用(§ 7-2)相似,是其他卤化氢所没有的。

氢卤酸酸性的变化按 HCl—HBr—HI 顺序增强的原因,可以用离子的极化作用来说明。卤化氢(HX)在水中的 H⁺ 和 X⁻ 都是以水合状态存在的。为简便起见,假设每个 X⁻ 离子仅带一个 H₂O 分子:



X⁻ 离子的极化作用较强时,将引起 H₂O 分子进一步的变形,以致分裂出 OH⁻ 离子:

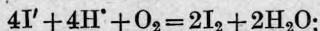


溶液中 OH⁻ 离子的增加,相应于 H⁺ 离子的减少,即 HX 酸性的减弱。在讨论的三种卤化氢中,以 Cl⁻ 离子的半径为最小,它的极化作用最大(§ 4-7),所以 HCl 的酸性最差;相反地, I⁻ 离子的极化作用最小,HI 的酸性最强。

卤化氢对热的安定性的差别很大,按 HF—HCl—HBr—HI 顺序而急剧下降。氟与氢最容易化合,形成的 HF 分子最为安定,在很高温度下也不易分解为原子。但是 HI 在 300° 时就大量分解为游离的碘和氢。

卤化氢的还原能力则按从 HF 到 HI 的顺序递增。例如 HCl 的还原能力不大,它不能与浓 H₂SO₄ 作用,只有极强的氧化剂如 KMnO₄ 和 MnO₂ 等才能使它氧化;HBr 能把浓 H₂SO₄ 还原为 SO₂;而 HI 则能使浓 H₂SO₄ 还原为 H₂S。

同样, 卤化氢的还原能力的差别也表现于它们与氧的作用方面。氢碘酸能被空气逐渐氧化而成游离 I_2 :



氢溴酸与氧的反应进行得很慢; 氢氟酸则根本不能被游离氧所氧化(除非在高温及有催化剂存在时)。

氢卤酸具有各方面的实际用途。氢氟酸可以用来刻划玻璃。多数带有刻度的玻璃仪器及刻花的玻璃器皿就是用氢氟酸侵蚀的。 NH_4F 和氢氟酸的混合物, 可以用来制造无光玻璃。铸造金属时可以用氢氟酸除去砂子。氢氟酸并用于矿物分析, 用来溶解复杂的硅酸盐。

氢氯酸俗称**盐酸**。盐酸是最常用的强酸之一。主要用来制造金属氯化物。皮革工业中用于鞣革前的处理; 在金属电镀前用来清洁金属表面除去污垢; 食品工业和小量制造 H_2 、 Cl_2 等都需用盐酸。人的胃液中存在少量盐酸(约 0.5%), 这对于消化过程和杀灭细菌起着重要的作用。

纯盐酸是无色、具有特殊刺激性气味的液体。 $18^\circ C$ 时 HCl 的饱和水溶液中含 HCl 42%。通常的浓盐酸比重是 1.19, 含 HCl 37%, 浓度约为 12N。这种盐酸在空气中能发烟, 所以称为**发烟盐酸**。工业用盐酸由于含有氯化铁等杂质而带黄色, 约含 HCl 27%。合成盐酸含 HCl 约为 31%。

§ 11-4. 卤化物

卤素与其他类元素化合所形成的化合物称为**卤化物**。金属卤化物也可以看做是氢卤酸的盐。它们的特性是熔点、沸点高, 大多数易溶于水, 溶液有导电性, 熔融状态时更易导电。非金属卤化物(例如 CCl_4 、 $SiCl_4$ 、 S_2Cl_2 等)则不同, 它们多具有挥发性, 熔点、沸点低, 有的不溶于水, 多数能溶于水, 但立即为水所分解。例如, S_2Cl_2 即很容易水解为 HCl 、 S 和 SO_2 。

金屬卤化物的性質也有不一致的地方，这要看金屬离子半径的大小、电荷的多少、电負性的高低以及卤素的电負性的高低来决定。金屬的离子半径愈大，氧化数愈小，电負性愈低，則它們的卤化物的离子性愈显著。例如，鹼金屬和鹼土金屬的卤化物就都是典型的离子型化合物。金屬的离子半径愈小，氧化数愈多，电負性愈高，則它們卤化物的共价性愈显著。例如， TiCl_4 在熔融状态时几乎都不能导电。介于二者之間的一些金屬元素的卤化物則主要表现为极性化合物。具有不同变价的同一金屬的卤化物，高价态的卤化物比低价态的卤化物的离子性要小得多。例如， UF_4 显离子性， UF_6 则为易揮发的共价化合物。金屬元素的氟化物主要为离子型化合物，这是由于氟具有最大的电負性引起的。絕大多數的卤化物都是水溶的。但氟化物的溶度常与其他卤化物不同。例如，鹼土金屬的氯化物、溴化物和碘化物在水中的溶度都很高，且易潮解；但氟化物（特别是 CaF_2 ）則不易溶解。另一方面，氯、溴、碘的銀盐、亚汞盐、鉛盐、亚銅盐等都难溶于水，而相应的氟化物的溶度則較大，有的且易潮解。

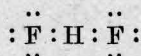
以上的現象可用离子間的极化作用来解釋。 F^- 离子半径很小，不易被极化作用强的重金屬离子如 Ag^+ 、 Hg_2^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^+ 、以及 Ti^+ 、 Au^+ 、 Pt^{++} 等离子极化而变形，故仍維持为离子型化合物，与此同时，水分子却被极化，因而化合物的水合能增高，故易溶于水。由于水分子的变形性大于 F^- 离子，而小于 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 离子，因此在极化作用甚强的金屬离子的作用下， Cl^- 、 Br^- 和 I^- 离子都能发生不同程度的变形，其中应以 I^- 离子的变形最大。由于这个緣故，这些金屬的卤化物也都應該具有相应的共价性質。所以一般地說，重金屬卤化物的溶度是 $\text{MF}_n \gg \text{MCl}_n > \text{MBr}_n > \text{MI}_n$ 。

鹼土金屬和鋰、鈉以及鋇系元素等多价金屬的氟化物之所以不易溶解，主要原因是 F^- 离子很小，所形成的氟化物的晶格能較高的緣故。

在氟化物中，体积特別小的 F^- 离子容易与体积小的多价阳离子形成稳定的絡合物，如 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{--}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{---}$ 、 $[\text{FeF}_6]^{---}$ 等。这是由于阳离子与 F^- 离子之間的强烈的靜电引力所致。另一方面，由

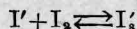
于 F^- 离子的变形性很小，所以它与体积較大的阳离子不能形成稳定的絡合物。但是 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 离子由于变形性比 F^- 离子大，并且依次增大，所以它們能与体积較大的阳离子形成稳定的絡合物。例如 Hg^{++} 离子能与 I^- 离子形成安定的 $[HgI_4]^{--}$ 絡离子，而与 F^- 离子則不能。

金屬氟化物常形成各种酸式盐，例如， KHF_2 (即 $KF \cdot HF$)， KH_3F_4 (即 $KF \cdot 3HF$) 等。从它們的結構得知， H^+ 离子位于两个 F^- 离子之間，成为它們相互結合的鍵。例如：



其他卤素离子的半徑較大，故都不能形成这类酸式盐。

多卤化物是金屬卤化物与游离卤素发生加合作用而生成的。它們的熔点都較低，且易溶于水、酒精等极性溶剂中。在卤化物中以碘最易形成多卤化物，經常見到的是褐色的三碘化鉀(KI_3)。多碘离子是由 KI 的 I^- 离子加合 1 个 I_2 分子形成的。



由于多碘离子容易电离，在水溶液中存在上述平衡体系，因此多碘化鉀溶液的性質，实际上就是碘溶液的性質。 I_3^- 离子的形成使 I_2 能大量地溶于水，实验室用的碘水和医藥上用的碘酒，就是据此而配制的。碘的濃度愈大，加合的程度亦愈高，最多能形成九碘化鉀。

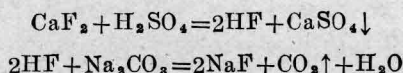
§ 11-5. 含氟杀虫剂

卤素化合物作为农用藥剂在防治农作物病虫害上具有很大的意义，其中以氟的化合物最为重要。好多种氟的有机化合物是效力强大的杀虫剂、杀菌剂或除莠剂。例如，使用广泛并受群众欢迎的著名杀虫剂 666 (六氟环己烷) 和 DDT (二氯二苯三氯乙烷) 都是含氟的有机化合物。这些藥剂对于防治农作物、果树、蔬菜和森林害虫等都很有效。它們的杀虫作用以触杀为主；666 也具胃毒作用。由于含氟的农用藥

剂都属于有机合成农用药剂,所以这里不多加阐述。

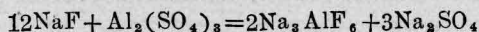
在氟的化合物中,氟化钠(NaF)、氟硅酸钠(Na_2SiF_6)和氟铝酸钠(Na_3AlF_6)等是很好的杀虫剂或杀菌剂,主要用制毒餌毒杀蝗虫和蝻蛄。制造氟剂須以氟矿石为原料。我国氟矿石的分布甚广,储量丰富,主要是螢石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)和含氟磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)。

氟化钠(NaF)是广泛使用的木材防腐剂 and 胃毒杀虫剂,可以从螢石、冰晶石和制造磷肥(过磷酸钙)所得副产品 Na_2SiF_6 制造。例如,螢石經 H_2SO_4 处理后,再以 Na_2CO_3 中和,即得 NaF :



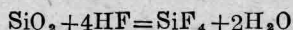
由于 NaF 較难溶于水,故可沉淀分离。

氟铝酸钠(Na_3AlF_6)可以直接使用天然冰晶石,但由于矿石难于磨成极細的粉粒,故常以螢石为原料,用化学方法制成无定形沉淀的 Na_3AlF_6 。制造方法是先将螢石制成 NaF ,再以明矾($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)与之作用,即得 Na_3AlF_6 :



Na_3AlF_6 对于防治粘虫、棉大卷叶虫和猿叶虫等皆有良好的效果。 Na_3AlF_6 和 NaF 也都是杀灭猪蛔虫的有效药剂。

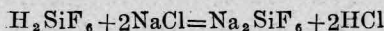
氟硅酸钠(Na_2SiF_6)常由含氟磷灰石制取,是过磷酸钙工业(§ 13-10)的重要副产物。一般磷灰石約含 CaF_2 5%,并含有相当量的 SiO_2 等杂质。在制造过磷酸钙的过程中,首先产生有毒的 HF ,后者立即与 SiO_2 作用而生成 SiF_4 :



SiF_4 很容易与 H_2O 作用形成絡合物——氟硅酸(H_2SiF_6):



H_2SiF_6 經食盐处理后,即得白色无定形的沉淀 Na_2SiF_6 :



Na_2SiF_6 常用以代替砷剂来制备毒餌,毒杀蝗虫、蝻蛄、大蟋蟀以及田間为害作物的鼠类;近年来也常用以防治小麦的锈病。

使用含氟杀虫剂时,切勿与石灰等混合使用,以防生成难溶的 CaF_2 ,大大地降低其藥效。

此外,在酿造工业上有时用氢氟酸作为杀灭发酵液中有害細菌的杀菌剂。

§ 11-6. 卤素的含氧化合物

卤素的含氧化合物都不很稳定,其中比较稳定的是含氧酸的盐,最不稳定的是氧化物。卤素的电负性除 F_2 外都小于氧,所以卤素在所有含氧化合物(氟除外)中的氧化数都为正值。氟没有含氧酸存在。在其他卤素的含氧酸及其盐的分子结构中,都是以卤素原子为中心,而与一个或数个氧原子相结合,原子间所形成的电子对或多或少地偏于氧的一方,形成极性共价键。这些含氧化合物都是强氧化剂。

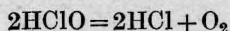
氯的含氧化合物种类很多,也最重要(表 11-4)。其中以次氯酸盐和氯酸盐最有实际用途。

表 11-4. 氯的含氧化合物

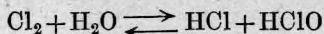
氧 化 物	酸	盐
Cl_2O , 次氯酐, 氧化二氯	$HClO$ 次氯酸	次氯酸盐
$(Cl_2O_3, \text{亚氯酐, 三氧化二氯})$	$HClO_2$ 亚氯酸	亚氯酸盐
ClO_2 , 二氧化氯	—	—
$(Cl_2O_5, \text{氯酐, 五氧化二氯})$	$HClO_3$ 氯 酸	氯 酸 盐
Cl_2O_7 , 高氯酐, 七氧化二氯	$HClO_4$ 高氯酸	高氯酸盐

(括弧中的化合物仅为推测的、尚未能制得。)

次氯酸($HClO$)是很弱的酸($K=3 \times 10^{-8}$, 比碳酸还弱)。它很不稳定,在溶液中尤其在阳光照射下,就能逐渐分解为 HCl 和 O_2 :



因此,次氯酸是很强的氧化剂。氯与水作用即能生成 HCl 和 $HClO$:



所以氯在有潮气存在时具有漂白性能。

假若在氯水中加入碱,由于 H^+ 离子浓度的减低,上述平衡即向右方移动。因此当氯通入冷的碱液中,就得到次氯酸盐和氯化物的混合溶液。例如,