

目 录

第二十一章 卤素和它们的一些化合物.....1

卤素 21.1 卤素的存在。 21.2 卤素的制备和生产。 21.3 卤素的一般性质。 21.4 卤素的物理性质。 21.5 卤素的化学性质。 21.6 卤素的用途。 21.7 卤素互化物。

卤化氢 21.8 卤化氢的制备。 21.9 卤化氢的一般性质。 21.10 氢卤酸。 21.11 氟化氢和氢氟酸的特殊性质。 21.12 金属卤化物。 21.13 氢卤酸和卤化物的用途。

卤素的含氧化合物 21.14 二元卤氧化合物。 21.15 卤素含氧酸和它们的盐。 21.16 次卤酸和次卤酸盐。 21.17 亚卤酸和亚卤酸盐。 21.18 卤酸和卤酸盐。 21.19 高卤酸和高卤酸盐。 问题。作业。参考资料

第二十二章 电化学.....43

22.1 电流的传导。

电解池 22.2 熔融氯化钠的电解。 22.3 盐酸水溶液的电解。 22.4 氯化钠水溶液的电解。 22.5 硫酸水溶液的电解。 22.6 金属的电解精炼。 22.7 法拉第电解定律

电极电势 22.8 单电极和电极电势。 22.9 标准电极电势。 22.10 电极电势的测量。 22.11 元素的电动顺序。 22.12 电动顺序的用途。 22.13 其他半反应的电极电势。 22.14 奈恩斯特方程式。 22.15 吉布斯自由能变化、标准还原电势和平衡常数的关系。

化学电池 22.16 一级化学电池。 22.17 二级化学电池。 22.18 太阳能电池。 22.19 燃料电池。 问题。作业。参考资料

第二十三章 硫及其化合物.....85

23.1 硫的存在。 23.2 硫的提取。 23.3 硫的同素异形变体。 23.4 硫的化学性质。 23.5 硫族元素的用途。

硫化氢 23.6 硫化氢的制备。 23.7 硫化氢的物理性质。 23.8 硫化氢的化学性质。 23.9 在水溶液中的硫化氢。 23.10 硫化物。 23.11 多硫化物

硫的含氧化合物 23.12 二氧化硫。 23.13 亚硫酸和亚硫酸盐。
23.14 三氧化硫。

硫酸 23.15 硫酸的制造。 23.16 硫酸的物理性质。 23.17 硫酸的化学性质。 23.18 硫酸盐。 23.19 硫酸的用途。

硫的其他酸 23.20 硫代硫酸。 23.21 过氧一硫酸和过氧二硫酸。
23.22 氯磺酸和氨基磺酸。 问题。作业。参考资料

第二十四章 大气、空气污染和惰性气体.....116

大气 24.1 大气的组成。 24.2 液态空气。

空气污染 24.3 问题。 24.4 原因。 24.5 空气污染问题的一些解决办法。

惰性气体 24.6 惰性气体的发言。 24.7 惰性气体的生产。 24.8 惰性气体的物理性质。 24.9 惰性气体的化学性质。 24.10 惰性气体化合物的稳定性。 24.11 惰性气体化合物的化学性质。 24.12 惰性气体化合物的性质。 24.13 惰性气体的用途。 问题。作业。参考资料

第二十五章 氮和它的化合物.....142

氮 25.1 氮的发现史和存在。 25.2 氮的制备。 25.3 氮的性质。 25.4 单质氮的用途。

氨 25.5 氨的制备。 25.6 氨的物理性质。 25.7 氨的化学性质。 25.8 液态氨作为一种溶剂。 25.9 氨的用途。

氮和氢的其他化合物 25.10 联氨。 25.11 氢叠氮酸。 25.12 羟氨。

氮的含氧酸 25.13 硝酸。 25.14 硝酸的制备。 25.15 硝酸的物理性质。 25.16 硝酸的化学性质。 25.17 硝酸的用途。 25.18 硝酸盐。 25.19 亚硝酸和亚硝酸盐。 25.20 次硝酸和次硝酸盐。

氮的氧化物 25.21 一氧化二氮。 25.22 一氧化氮和二聚一氧化氮。 25.23 三氧化二氮。 25.24 二氧化氮和四氧化二氮。 25.25 五氧化二氮。 25.26 在自然界中氮的循环。

火箭推进剂 25.27 术语的意义。 25.28 氧化剂和燃料材料的选择。 问题。作业。参考资料

第二十六章 磷和它的化合物.....174

磷—单质 26.1 磷的制备。 26.2 磷的物理性质。 26.3 磷的

化学性质。 26.4 磷的用途。

磷的化合物 26.5 磷化氢(膺)。 26.6 磷的卤化物。 26.7 卤氧化磷(V)。 26.8 磷的氧化物。

磷的酸和它们的盐 26.9 正磷酸。 26.10 正磷酸的盐。 26.11 焦磷酸。 26.12 三磷酸。 26.13 偏磷酸和它的盐。 26.14 亚磷酸和它的盐。 26.15 次磷酸和它的盐。 问题。作业。参考资料

第二十七章 碳和它的化合物.....193

碳—单质 27.1 碳的存在。 27.2 金刚石。 27.3 石墨。 27.4 石墨的制备和用途。 27.5 煤。 27.6 焦炭和木炭。 27.7 碳的化学性质。

碳的化合物 27.8 烷烃。 27.9 烯烃。 27.10 炔烃。 27.11 环烃。 27.12 石油。 27.13 醇, $R-OH$ 。 27.14 酚, C_6H_5-OH 。 27.15 醚, $R-O-R$ 。 27.16 醛, $R-COH$ 。 27.17 酮, $R-CO-R$ 。 27.18 羧酸, $R-COOH$ 。 27.19 酯, $R-COOR$ 。 27.20 肥皂。

聚合物 27.21 橡胶。 27.22 合成纤维。 27.23 聚乙烯。

药剂 27.24 磺胺药。 27.25 抗生素。

其他碳化合物 27.26 二氧化碳。 27.27 碳酸和碳酸盐。 27.28 在自然界中二氧化碳的循环。 27.29 一氧化碳。 27.30 二硫化碳。 27.31 四氯化碳。 27.32 碳化钙。 27.33 氰。 27.34 氰化氢。 问题。作业。参考资料

第二十八章 生物化学.....239

生物化学力学 28.1 代谢作用。 28.2 细胞需要的能量。

蛋白质 28.4 蛋白质的重要性。 28.5 蛋白质的组成。 28.6 氨基酸。 28.7 蛋白质的结构。 28.8 氨基酸的必要性。

核酸 28.9 引言。 28.10 在化学结构中储存和取出信息的概念。 28.11 核酸的结构。

碳水化合物 28.12 引言。 28.13 单糖。 28.14 双糖。 28.15 多糖。 28.16 光合作用。

类脂 28.17 引言。 28.18 脂肪和油类。 28.19 蜡。 28.20 复合类脂。 28.21 甾体。

卟啉和它们的衍生物 28.22 引言。 28.23 叶绿素。 28.24 血

红素。

维生素 28.25 引言。 28.26 维生素的结构和功能。

酶 28.27 引言。 28.28 氧化还原酶。 28.29 水解酶。 28.30 代谢途径。 问题。作业。 参考资料

第二十九章 硼和硅.....278

硼 29.1 硼的存在和制备。 29.2 硼的性质。 29.3 硼的氢化物。 29.4 硼的卤化物。 29.5 硼的氧化物和含氧酸。 29.6 硼酸盐。 29.7 过氧硼酸盐。 29.8 硼氮化合物。

硅 29.9 存在。 29.10 硅的制备。 29.11 硅的性质与用途。 29.12 硅的氢化物。 29.13 碳化硅。 29.14 硅的卤化物。 29.15 二氧化硅(石英)。 29.16 硅酸。 29.17 天然硅酸盐。 29.18 玻璃。 29.19 水泥。 29.20 硅酮化合物。 问题。作业。参考资料

第三十章 核化学.....308

30.1 原子核的结构。 30.2 用质谱仪测定原子量。 30.3 敛集效应和结合能。 30.4 敛集分数和它同结合能的关系。 30.5 影响一种不稳定核变为一种较稳定核的因素。 30.6 天然放射性。 30.7 半衰期。 30.8 放射性衰变系。 30.9 地球的年龄。 30.10 人工核变化(嬗变和人工放射性)。 30.11 同量异位素。 30.12 新元素的生产。 30.13 核裂变。 30.14 原子弹。 30.15 核链式反应堆(原子堆)。 30.16 核聚变和氢弹。 30.17 核反应的应用。 问题。作业。参考资料

第二十一章 卤素和它们的一些化合物

卤 素

周期表第VIIA族元素通称为卤素，即成盐元素的意思。它们的二元化合物叫做卤化物。氟、氯、溴和碘是在1774年至1886年间相继被发现的，而第5个卤素，砷，是在1940年才第一次被制得的。这些元素的盐(砷除外)在自然界中是普遍存在的。

21.1 卤素的存在

由于卤素具有很高的化学活性，它们从不以单质状态存在于自然界中。氯是这一族中最丰富的元素，虽然氟、溴和碘较不常见，它们都是比较容易得到的。卤族元素的主要存在形式汇列在表21-1中。

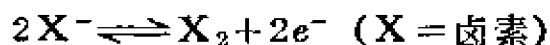
表 21-1 卤素的存在

氟：萤石矿， CaF_2 氟磷灰石矿， $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_8$ 水晶石， Na_3AlF_6 海水(小量) 牙齿、骨骼、血液(小量)	溴：海水(NaBr 、 KBr 、 MgBr_2 、 CaBr_2) 地下盐水 盐矿层
氯：海水(NaCl 2.8%；其他卤化物 0.8%) 犹他州(Utah)的大盐湖(23% NaCl) 盐矿床(NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2) 胃液(0.2 至 0.4% HCl)	碘：海水(极小量) 智利硝石矿层中的 NaIO_3 加利福尼亚州(California)的泊井 盐水人体中的甲状腺

21.2 卤素的制备和生产

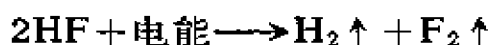
卤素(碘除外)以氧化态为 -1 所构成的盐是这些元素的最好来源。所以使用各种不同的方法将卤离子氧化为单质卤素(零氧

化态)。一般氧化半反应式可写为



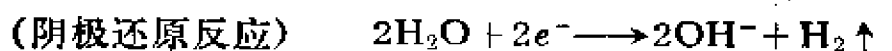
卤离子氧化的容易程度依下列次序而增大: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。有如可以预见的, 在氧化过程中取走的电子在 F^- 中是离核最近的, 而在 I^- 中是离核最远的。用来制备单质卤素的各种方法有着明显的差异, 值得我们对这些方法作分别的讨论。

1. 氟 氟是已知元素中电负性最高的, 所以制备单质氟是困难的。必须在非水电解质中电解氧化一种氟化物才能将氟离子氧化为氟。常用的电解质是由三份氟氢化钾(KHF_2) 和两份无水氟化氢所组成的混合物。在熔融的电解质(熔点 $72^\circ C$) 开始电解时, HF 被分解, 在阳极生成氟气, 在阴极生成氢气。



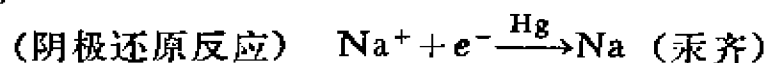
在阴极周围用隔膜把这两种气体分隔开, 并不断地从电解池把气体抽出。以连续的或间歇的方式将无水氟化氢加入到电解池中来再生电解质。氟经纯制后以 400 磅的压力压入特制的钢瓶中。

2. 氯 1974 年美国生产的氯为 10.6 百万吨, 在化工生产的产量中它是第七位最高的化学品。在世界上大部分的工业氯是用电解氧化氯化钠水溶液中氯离子的方法而得到的。半电池反应可表示为下式。



氢氧化钠和氢是电解的副产物, 它们必须与氯分隔开以防止发生不必要的副反应。在过去的奈尔孙、佛尔斯和虎克(Nelson、Vorce 和 Hooker) 电解槽中通常用隔膜将电极分隔开。在那些以石墨为电极的电解槽中电解氯化钠溶液时, 电解出来的氢氧化钠同未分解的氯化钠混合在一起, 如果要得到纯的氢氧化钠则必须把

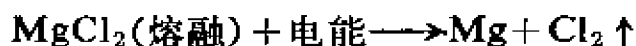
氯化钠结晶分离。目前最常用的第诺拉(De Nora)电解槽则使用汞阴极而不用石墨阴极,这样就避免了结晶分离的麻烦步骤。在第诺拉电解槽中,阴极是分布在槽底的一个薄汞层。石墨阳极从电解槽顶盖上插下。当盐水被电解时,氯从阳极逸出而钠在汞阴极上放出而不产生氢气,钠溶解在汞中形成钠汞齐(一种与汞的合金)。



钠汞齐由电解槽流出并使之与水相接触,钠同水反应生成氢和纯的氢氧化钠溶液。

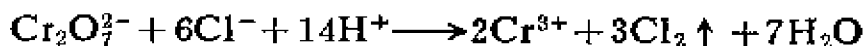
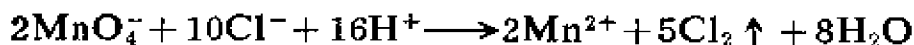
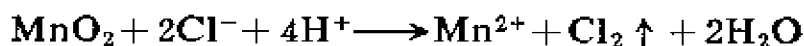


在电解钠、钙和镁的熔融氯化物时,氯是这类金属生产的副产物。举例来说,在电解熔融的氯化镁时生成了镁和氯。



曾做过很多的尝试,而且目前仍在进行,试图以非电解的方法进行氯的工业生产和得到比氢氧化钠更为有价值的副产物,但是到目前为止,这种尝试还没有得到显著的成就。

在实验室可以用二氧化锰(MnO_2)、高锰酸钾(KMnO_4)或重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)在酸溶液中将氯离子氧化为氯。



对上述反应常常用氯化钠和硫酸分别供给氯离子和氢离子。

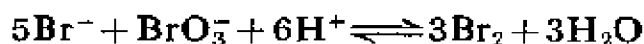
3. 溴 实验室规模制溴的方法与用于制氯的方法是相似的。此外,可用氯来氧化溴离子以制溴。氯的电负性大于溴,它可从溴离子吸走一个电子,从而把溴离子氧化为单质溴。每个氯原子获得了一个电子而被还原为氯离子。



在从海水制溴的生产中是用单质氯来氧化溴离子的。用空气流将这样制得的溴从溶液中吹出。然后用碳酸钠水溶液通过吸附将溴从空气流中提取出来,从而制成相当浓的溴化钠(NaBr)和溴酸钠(NaBrO₃)溶液。



用硫酸将这种溶液酸化就放出溴。



在这个氧化还原反应中,溴酸根离子是氧化剂,溴离子是还原剂。必须处理一百万磅的海水才能得到 70 磅的单质溴。

从地下盐水生产溴的方法与上述从海水生产溴的方式是类似的。从天然盐水生产溴的另一种方法是在分离出大部分氯化钠之后对剩下的母液进行电解。

4. 碘 可以用单质氯从碘化物中析出碘。这一方法与上述制备溴的方法是相类似的。



大部分的碘呈现为固体沉淀物,并能从溶液中过滤分离。在此过程中必须小心避免使用过量的氯,否则会发生不必要的副反应而生成氯化碘(ICl)和碘酸(HIO₃)。相当数量的碘是由浓集在海藻和其他海生植物中的碘化物以及从油田盐水中的碘化物制得的。

碘以碘酸钠(NaIO₃)的形式作为杂质存在于智利硝石(NaNO₃)矿中。用亚硫酸氢钠还原碘酸根即析出碘:



21.3 卤素的通性

有一个显著的事实是卤素的大多数性质随着原子序数的增加而递变的。表 21-2 汇列了卤素的一些比较重要的性质,对此表进行学习将能说明这一点。

卤原子的价电子层各含有 7 个电子。各原子都倾向于获得一

• 4 •

表 21-2 卤素*的性质

	氟	氯	溴	碘	砷
原子序数	9	17	35	53	85
原子量	18.998	35.453	79.909	126.904	(210)
电子层结构	2, 7	2, 8, 7	2, 8, 18, 7	2, 8, 18, 18, 7	2, 8, 18, 32, 18, 7
X-半径, Å	1.36	1.81	1.95	2.16	...
共价半径, Å	0.64	0.99	1.14	1.33	1.40
物理状态	气	气	液	固	固
熔点, °C	-218	-101	-7.3	114	...
沸点, °C	-188	-34.1	58.78	184	...
密度, 克/厘米 ³	1.108 (液体)	1.557 (液体)	3.119 (液体)	4.93 (固体)	...
颜色	浅黄	绿黄	红棕	黑(固体) 紫(气体)	...
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5	...
气化热, 卡/摩	1,510	4,878	7,340	11,140	...

* 符合 X 代表卤素

个电子而成为稳定的负一价离子。卤素有很大的电负性这一事实表明卤原子容易形成卤离子。随着卤原子半径的增大，它们对电子的吸引力依次递减，所以它们生成卤离子的倾向以及通过共用电子形成共价键以完成八电子结构的倾向依次递减。卤素都是强氧化剂，氟是最强的氧化剂而砷是最弱的氧化剂。每一种卤素都是双原子分子(图 21-1)。

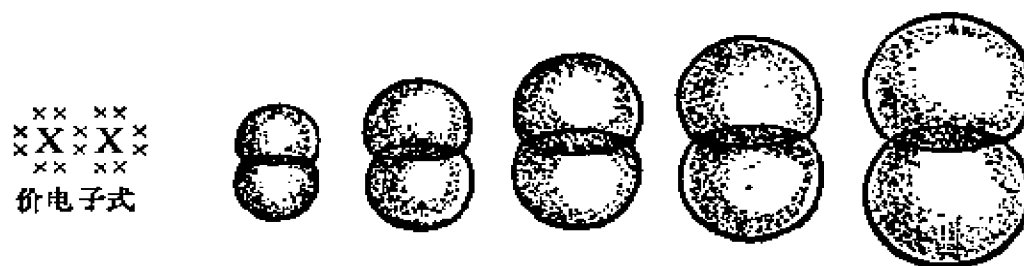


图 21-1 卤素生成的双原子分子

在氟分子中，所有的电子都是成对的，其分子轨道分布如下

(见图 5-13 分子轨道能级图): 在 σ_{1s} (成键)、 σ_{1s}^* (反键)、 σ_{2s} (成键)、 σ_{2s}^* (反键)、 σ_{2p} (成键)、 π_{2p} 和 π_{2p} (成键) 和 π_{2p}^* 和 π_{2p}^* (反键) 轨道中各有一个电子对。

于是, 氟分子中有 6 个 p 电子分布在成键轨道中和 4 个 p 电子分布在反键轨道中。这样它就好比氧分子有较弱的键 (氧分子在反键轨道中仅有一对电子)。事实上, 正如我们在第 5.11 节所看到的, F_2 键是一种最弱的共价键。

在氯、溴、碘和砷中的价电子分别处在 $n=3$ 、4、5 和 6 的主能级层中, 它们在分子轨道中的电子分布与 $n=2$ 能级层的氟分子轨道的电子分布是相似的。

就卤素的大部分化学性质来说存在着程度上的差别 (而非不同性质的差别)。举例来说, 各卤素依照下式而同氢反应 $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$; 但 HX (表 21-4) 的生成热 (焓), ΔH_{298}° , 依照 $HF < HCl < HBr < HI$ 的顺序而增大, 表明由单质生成卤化氢时所放出的能量有着相应的降低。我们记得如果反应中放出热量, 生成热 (焓) 为负值 (见第 8.5 节和第 20.5 节)。卤素有着很高的电离势, 除碘和砷外, 生成阳离子几乎是不可能的。在另一方面, 卤素与电负性较强的元素共用电子而呈正氧化态的情况是十分常见的, 但电负性最强的氟为例外。卤素在其氧化物、含氧酸和含氧酸盐中与氧共用电子而呈现的氧化态为 +1、+3、+5 和 +7, 有时还出现其他氧化态。参见第 21.14 至第 21.19 节。

卤素能氧化多种金属、非金属和离子。一种单质卤素能氧化由电负性较小的卤素所形成的卤离子。例如, 氟能氧化氯、溴、碘和砷离子, 而氯只能氧化溴、碘和砷离子。

21.4 卤素的物理性质

随着原子量的增加卤素的原子结构变得更加复杂, 各种物理性质也呈现递变 (表 21-1)。举例来说, 氟是一种低密度的浅黄色

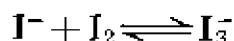
气体; 氟是一种黄绿色气体, 其密度为氧的 1.892 倍; 溴是一种深红棕色液体, 其密度为水的 3 倍; 碘是一种具有金属外貌的灰黑色晶状固体; 砷是一种多少具有金属性的固体。

液态溴有高的蒸气压, 在部分充装液态溴的瓶子中可以很容易地看到这种红色蒸气。碘晶体有高的蒸气压, 微微加热时, 这些晶体就变为美丽的深紫色蒸气而不经熔化; 此蒸气冷却时极易凝聚。这个升华过程(第 11.15 节)可用于碘的提纯。

溴能溶于水、乙醇、乙醚、氯仿、四氯化碳和二硫化碳中, 所形成溶液的颜色可由黄色改变到红棕色, 决定于溶液的浓度。

碘仅微溶于水中生成棕色溶液, 不过碘极易溶于乙醇、乙醚和碘化物的水溶液中生成棕色溶液。碘与溶剂分子能发生化合作用(溶剂化作用)时生成的溶液显棕色。碘在氯仿、二硫化碳和多种烃溶剂中生成紫色溶液。在这样的溶液中碘是以分子状态(I_2)存在的, 溶液的紫色与碘在蒸气状态时的颜色是相同的, 因为在蒸气状态时碘也以分子状态存在。碘化氢、碘化钾或其他碘化物溶液极易溶解碘。

碘与碘离子可逆地化合生成络离子 I_3^- 。



当负碘离子靠近一个大的碘分子时, 由于碘离子外层电子的距离正电的核较远, 它可以充分扰动碘分子的电子排布而在分子中诱导出偶极。于是, 在负碘离子与极性碘分子正极之间出现吸引作用。含有 I_3^- 、 Br_3^- 、 Cl_3^- 、 ICl_2^- 络离子的化合物都是已知的。

21.5 卤素的化学性质

1. 氟 当氟气同许多种物质相接触时, 能将它们立即点燃这个事实说明氟气是活性极高的一种氧化剂。当氟气在水的表面上流过时, 它真的能使水燃烧起来。当将木头和石棉放在氟气流中时, 它们迅即着火和燃烧。加热的玻璃可以在氟中燃烧, 放出象是

• 7 •

由木头燃烧时产生的烟。大多数热的金属能在氟中猛烈地燃烧。不过在常温或适中的温度下可以把氟气放在由铜、铁、镁、镍或蒙铜(一种镍、铜和少量铁锰的合金)制的容器中处理。显然是生成了一种金属氟化物的粘附膜保护了金属表面,使它不会进一步受到腐蚀。

氟能容易地从固体金属卤化物中置换出氯和其他卤素。它能立即与水发生几个并行反应,生成了 O_2 、 OF_2 、 H_2O_2 、 O_3 和 HF 。甚至在液态空气的低温下,氟也能同氢发生爆炸性的反应。

由于氟有很高的电负性,它能同惰性气体反应生成多种化合物,例如 XeF_2 、 XeF_4 、 $XeOF_4$ (图 21-2)。惰气的其他化合物将在第 24 章中加以讨论。

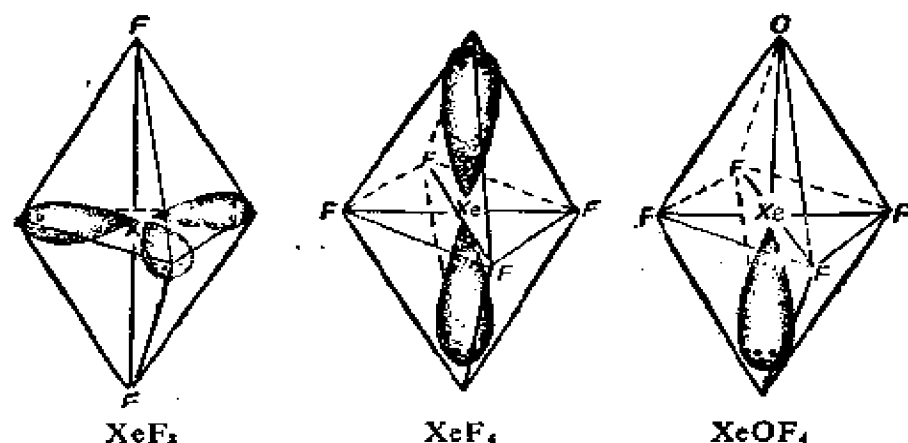


图 21-2 XeF_2 (直线型)、 XeF_4 (平面正方形)和 $XeOF_4$ (四方锥)的结构。如果把孤电子对也考虑在内,则 XeF_2 成为三角双锥、 XeF_4 和 $XeOF_4$ 成为八面体,如图所示。实验证明 $XeOF_4$ 有一些变形, Xe 原子略高于氟原子的平面。请注意这些结构与图 21-4 中 ICl_3 、 ICl_4 和 IF_5 的类似性

2. 氯 氯作为一种氧化剂,其活性比氟小,因为氯具有较低的电负性;这是氯原子具有较大原子半径的一种反映。

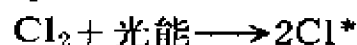
(a) 同氢的作用 氯与氢可以在暗处安全地混合,因为在两者之间的反应极为缓慢。不过若将混合物曝光时,反应是爆炸性的。

• 8 •



$$(\Delta H^\circ = -44,124 \text{ 卡})$$

由于光的影响致使反应迅速进行的这类化学反应，叫做光化学反应。一个氯分子吸引了光能的一个量子使氯分子分裂成活化的（以星号表示）氯原子。



高能的或活化的氯原子同氢分子反应生成氯化氢分子和活化的氢原子。



这些活化的氢原子然后又同氯分子反应生成氯化氢分子和活化的氯原子。



新活化的氯原子象原来由光产生的活化氯原子一样，以同样方式进行反应，从而构成了产生氯化氢的一个反应链。这个链式反应可以继续下去直到生成了以千计的氯化氢分子。不过两个氯原子可能由于碰撞容器的器壁而钝化，彼此互相结合成为氯分子而使链式反应中断。

(b) 同金属的作用 氯对金属的作用比氟的活性小，氯对金属的氧化作用通常需要在较高的温度下进行。不过铈粉在室温下就能在氯中燃烧生成氯化铈(Ⅲ)(图 21-3)。潮湿的氯气能腐蚀热的不活泼金属如金和铂。但表观上看不出完全干燥的氯气同金或铂或同铁和铅等金属有可查觉的反应发生。因此，干燥的液态氯可以用钢制的容器贮存和运输。少许潮湿的氯会腐蚀铁制容器。

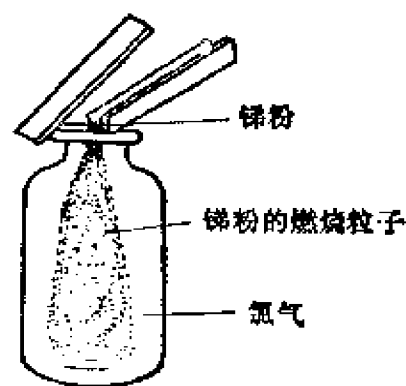
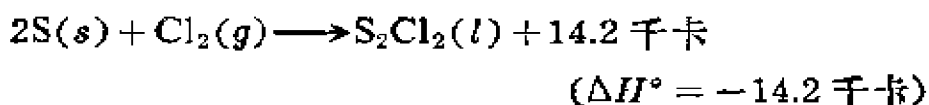
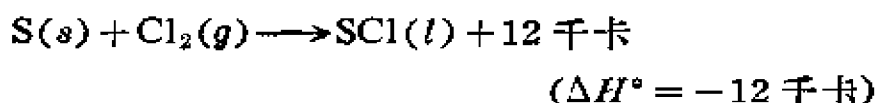


图 21-3 铈粉在氯气中发光而燃烧，产生氯化铈(Ⅲ)

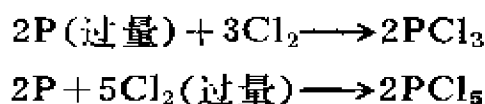
(c) 同非金属的作用 氯能同许多种非金属反应生成共价的分子型化合物。举例来说,它同硫化合生成“一氯化硫”,它是用作橡胶硫化的一种液体物质。



当氯为过量时,硫被氧化为二氯化硫。



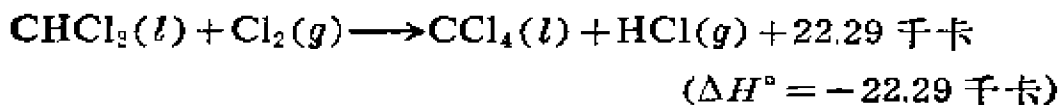
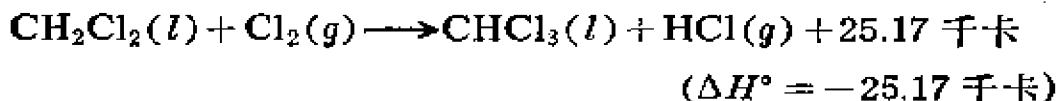
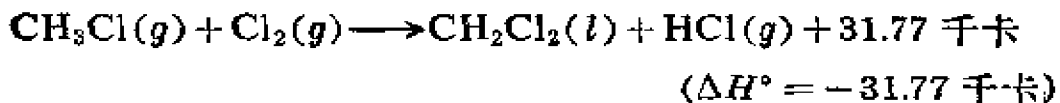
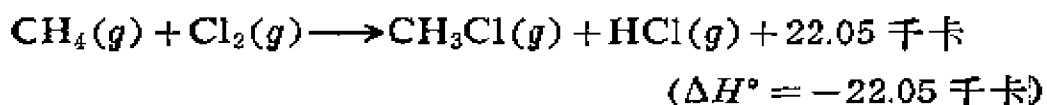
当使用有限供量的卤素时,氯将磷氧化为三氯化磷, PCl_3 。而当使用过量的氯时,生成了五氯化磷, PCl_5 。



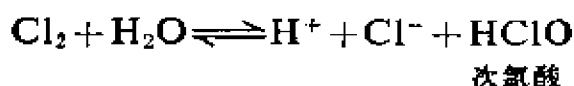
(d) 同化合物的作用 氯同氢反应的倾向是如此之大,以至它能从一些含氢化合物中夺取氢。举例来说,将松节油($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)放入氯气中时就燃烧起来。



从上面的方程式可见,碳被氯顶替出来了。当甲烷(CH_4)同氯反应时,发生氯对氢的逐步取代。



当氯溶于水时,发生了一种自氧化还原反应。

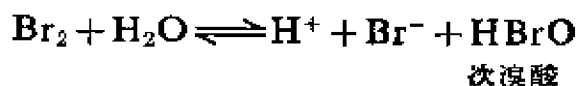


Cl_2 中的一个氯原子被氧化到次氯酸中的 +1 氧化态, 同时另一个氯原子被还原到氯离子的 -1 氧化态。氯与水之间的反应是不完全的, 有如平衡方程式所示。这样一来, 氯水就是由水、氯、盐酸的离子和次氯酸的分子所组成的一种混合物。在阳光下, 由于光敏性的次氯酸的分解而放出氧气。

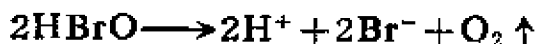


这个反应从平衡混合物中移走了 HClO , 使反应缓慢地向右移动而进行到完全。因此, 氯水常常贮存在有色的瓶子中, 有色瓶子可以防止光的透过。

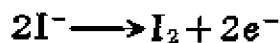
3. 溴 人们可以预期溴的化学性质和氯极为相似, 但由于溴原子比较大并有着较低的电负性, 因而溴原子不那么容易取得电子。这样一来, 与氯相比, 溴是一个较弱的氧化剂。溴同氢、非金属、金属和甲烷的反应活性不象氯那样猛烈。这种较低的反应活性可由生成溴化物要比相应的氯化物放出较少的热量而反映出来。溴同水反应生成氢溴酸和次溴酸, 这个反应进行的程度不象氯同水之间的反应那么容易。



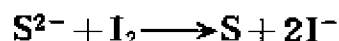
次溴酸在阳光下依下列方程式而分解。



4. 碘 在自然存在的这四种卤素中, 碘原子对外加电子的吸引力最小。这是由于碘原子有大的半径和最多的电子层数所致。这样一来, 碘是自然存在的四种卤素中最弱的氧化剂, 碘离子是四种离子中最容易被氧化的。



碘能同许多种金属化合，但化合时放出的热量比其他卤素少得多；与某些金属作用时需要在反应前加热。虽然碘不能氧化其他卤离子(碲除外)，但它却可从某些非金属离子，例如硫离子(S^{2-})，夺取电子。



与其他卤素相比，碘同水显示出微弱的化学活性。即使痕量的碘同淀粉发生反应都能产生一种深兰颜色，这个反应构成了对单质碘的一个最灵敏的定性检试方法。

周期表中各族自上而下是由非金属过渡到金属。与此趋势相一致，在自然存在的卤素中碘是最接近金属性的。因而化学家曾试图制备碘起“真正”金属作用的化合物。已经制得 +3 价碘的化合物有醋酸盐 $I(C_2H_3O_2)_3$ 、磷酸盐 IPO_4 、硝酸盐 $I(NO_3)_3$ 和高氯酸盐 $I(ClO_4)_3$ 。在这些化合物中碘的反应本就象三价金属一样。有如我们可以预期的，这些化合物是极易水解的。

5. 碲 我们关于元素碲(第五个卤素成员)的大部分知识是来自碲的一个同位素(质量数 211)的研究。这个同位素是由柯孙等人(Corson、Mackenzie 和 segre)在 1940 年在博克利(Berkeley)的加利福尼亚大学用 60-吋回旋粒子加速器以 α 粒子轰击铋而第一次制得的。



碲可能在自然界中作为核衰变系中的一个短寿命中间体而存在，但在一定时间内从这种来源而存在的元素太少了，而无法对它进行研究。“astatine”这个名称来自于希腊字义“不稳定”。

有如可以预料的，碲是一种固体，它比碘更具有金属性。它在室温下具有挥发性，并能溶于二硫化碳和四氯化碳中。单质碲是卤素中最弱的氧化剂，而碲离子(At^-)是本族最强的还原剂。除了负离子(At^-)以外，碲能形成至少两种正离子。现在正在进行

着对于碳的化学性质的广泛研究。

21.6 卤素的用途

自从 1886 年毛哀桑(Moissan)的早期工作以来,氟气被用于有机化合物的氟化(用氟取代氢)。这类反应往往是难于控制的。现在最常用的方法是將有机化合物溶于无水氢氟酸中,再将溶液进行电解。这样制得的氟代烃化合物是十分稳定的和不易燃的。它们可用作润滑剂、致冷剂、冷冻剂、液压介质、塑料和杀虫剂。氟里昂-12 即 CCl_2F_2 , 广泛用作致冷剂; CCl_3F 用作杀虫剂; 特氟隆(聚四氟乙烯)是由 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 单体组成的塑料。氟气的最重要用途之一是用于六氟化铀 UF_6 的生产, 它用于原子能生产中以气相扩散法分离铀的同位素。氟的另一用途是制备氟化硫(VI) SF_6 , 这是对高电压具有高介电常数和绝缘能力的一种稳定气体。许多公用水源都用氟离子处理以防止牙齿的疾病。

工业生产的大量氯用于纸浆和棉布的漂白。氯与水反应生成次氯酸, 它能將有色物质通过氧化作用漂白成无色的化合物。大多数公用水源用小量氯气处理以杀死细菌。大量氯用于碳氢化合物的氯化(以氯取代氢)来生产四氯化碳(CCl_4)、氯仿(CHCl_3)和对二氯苯以及聚氯乙烯和其他聚合物的生产。

溴的一个主要用途是制造二溴乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), 它与四乙基铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 一起构成抗震汽油的组分。当气态燃料在内燃机中以极快的速度爆炸时, 会发生噎震而使发动机效率造成极大损失。四乙基铅能抑制燃烧作用, 从而相应地增大了发动机的效率。加入二溴乙烷能使铅由四乙基铅转化为溴化铅, 后者能以蒸气而从发动机中逸出。这样就极大地防止了铅在发动机中的聚集, 但是它增大了空气中铅的浓度, 成为许多人极大关注的一个问题。1975 年在汽车中引用了多种型式的催化转化器用以净化排出的气体, 带有催化转化器的汽车必须用几乎不含或少含四乙基铅的“无铅”