

无机化学

下册

江苏省工科院校《无机化学
分析化学》编写组

1974年1月

目 录

第八章 氧化还原反应与卤素

第一节 氧化还原反应的基本概念	1
第二节 氧化还原方程式的配平	3
第三节 卤素	5
第四节 氯化氢和盐酸	9
第五节 氯的含氧酸及含氧酸盐	11
第六节 氟、溴和碘的氢化物	13
第七节 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的鉴定	14

第九章 化学反应速度和化学平衡

第一节 化学反应速度	18
第二节 影响反应速度的因素	19
第三节 化学平衡	24
第四节 化学平衡的移动	28
第五节 合成氨工业原理	31
第六节 反应速度和反应完全程度的综合考虑	32

第十章 电解质溶液

第一节 酸、碱、盐在水溶液中的电离	37
第二节 弱电解质的电离	39
第三节 强电解质在溶液中的状况	43
第四节 水的电离	44
第五节 弱电解质电离平衡的移动	48
第六节 多相离子平衡	52
第七节 离子互换反应	57
第八节 盐的水解	59

第十一章 硫及其重要化合物

第一节 氧族元素的通性	67
第二节 单质硫	68
第三节 硫化氢和金属硫化物	69
第四节 二氧化硫、亚硫酸及其盐	70
第五节 三氧化硫、硫酸及其盐	72
第六节 硫代硫酸及其盐	75

第十二章 氮和磷

第一节 氮族元素的通性	79
-------------	----

第二节	氨和铵盐	80
第三节	氮的重要氧化物、含氧酸及其盐	82
第四节	磷的重要化合物	88
第十三章 铝和硅		
第一节	铝及其重要化合物	92
第二节	氢氧化物的电离	96
第三节	硅及其重要化合物	98
第十四章 电化学		
第一节	原电池	104
第二节	电极电位	105
第三节	电解	111
第四节	金属的腐蚀和防腐	114
第十五章 碱金属和碱土金属		
第一节	碱金属和碱土金属的通性	119
第二节	碱金属和碱土金属的性质及用途	120
第三节	碱金属和碱土金属的氧化物	121
第四节	碱金属和碱土金属氢氧化物	123
第五节	碱金属和碱土金属的盐类	124
第六节	硬水及其软化	128
第七节	碱金属和碱土金属离子的鉴定	130
第十六章 络合物		
第一节	络合物的概念	132
第二节	配位理论	133
第三节	络离子在水溶液中的离解平衡	135
第四节	内络合物(螯合物)	138
第五节	络合物的应用	140
第十七章 周期系各类副族元素和第Ⅷ类元素		
第一节	周期系各类副族元素及第Ⅷ类元素概论	142
第二节	铬的化合物	146
第三节	锰的化合物	148
第四节	铁的化合物	151
第五节	铜及其化合物	154
第六节	锌、汞和它们的化合物	156
第七节	周期系各类副族元素和第Ⅷ类元素的通性	160

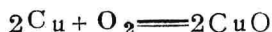
第八章 氧化还原反应与卤素

在前面几章中我们讨论了许多化学反应，根据化学反应本身的特殊矛盾性，可以将它们分成两大类：一类是氧化还原反应；另一类是非氧化还原反应。本章先介绍氧化还原反应的一般概念和配平氧化还原方程式的具体方法，进而讨论卤素及其重要化合物的性质以及它们的一些递变规律，因为卤素的大多数反应是氧化还原反应。

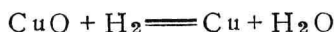
第一节 氧化还原反应的基本概念

一、氧化和还原

在化学发展的早期，对于氧化和还原的概念的理解是很狭隘的。那时，只把与氧化合的过程叫做氧化；而把从氧化物中除去氧的过程叫做还原。例如：

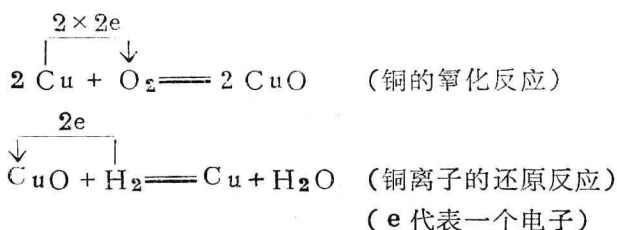


这一反应叫做铜的氧化，表示铜被氧化成氧化铜了；而



这一反应叫做氧化铜的还原，表示氧化铜被氢气还原成铜了。

随着科学的发展，人们根据原子结构的知识，逐步揭露了氧化还原反应的本质。氧化还原反应的本质是：在反应过程中，电子从某些物质转移给另一些物质，也就是说，在反应过程中一些物质失去电子，而另一些物质获得电子。上述氧化还原反应的实质可用电子转移关系说明如下：



在铜的氧化反应中，铜失去电子而被氧化，与此同时氧获得电子。在铜离子的还原反应中，铜离子获得电子而被还原，与此同时氢失去电子。

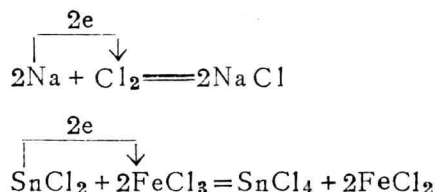
根据化学反应中的电子转移关系，我们可以把氧化和还原的定义扩大为：物质（中性原子或离子）在化学反应中失去电子的变化称为氧化，获得电子的变化称为还原。这就是氧化还原反应的本质。

从广义的氧化还原概念，不难得到以下两点推论：

1. 在氧化还原反应中，在一种物质失去电子（氧化）的同时，必有另一种物质获得电子（还原），所以氧化和还原必然相伴发生。没有还原便没有氧化，反之亦然，这是对立而又统一的过程。例如在上述铜的氧化反应中，铜失去两个电子，铜被氧化了，与此同时，氧获得两个

电子，氧被还原了；在铜离子的还原反应中，铜离子获得两个电子而被还原，与此同时，每个氢原子失去一个电子而被氧化。

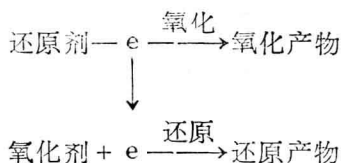
2. 氧化还原反应不一定要有氧参与。例如下述两个反应虽然没有氧参加，但它们在反应过程中，都发生了电子的转移，因此都是氧化还原反应。



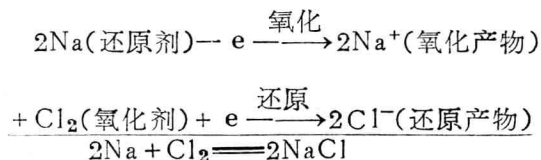
二、氧化剂和还原剂

首先让我们来解释“剂”字的意义。所谓“某某剂”就是这样的一类物质，当它们与其他一些物质作用时，能使这些物质发生某种一定类型的变化。例如“溶剂”，一般都是指的液态物质，它们能溶解各种各样的其他物质，水就是一种最常用的溶剂。又如硝酸银（ AgNO_3 ）能将卤素离子（ Cl^- , Br^- , I^- ）沉淀为银的卤素化物沉淀（ AgCl , AgBr , AgI ），所以硝酸银是可溶性卤素化物的“沉淀剂”。依此类推，在反应中能使另一些物质氧化的物质称为“氧化剂”；在反应中能使另一些物质还原的物质称为“还原剂”。

在氧化还原反应中，从对立物那里获得电子，因而使对立物氧化的物质是氧化剂，氧化剂本身因获得电子而被还原。与此相对应，在反应中把自己的电子转移给对立物，因而使对立物还原的物质是还原剂，还原剂本身因失去电子而被氧化。氧化和还原、氧化剂和还原剂之间的关系可用图解表示如下：

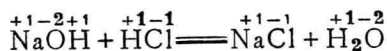


以Na和 Cl_2 的反应为例，氧化和还原、氧化剂和还原剂之间的关系为：



三、氧化值的概念

元素所处的氧化状态（简称氧化态）可用氧化值表示。氧化值表示元素的一个原子得失电子的数目，原子失电子后，氧化值为正，其数值等于失去电子的数目；原子获得电子后，氧化值为负，其数值等于获得电子的数目。未得失电子的原子其氧化值为零。在钠与氯作用生成氯化钠的反应里，钠原子失去一个电子而被氧化，氧化值由0变为+1，氧化值升高了；氯原子得到一个电子而被还原，氧化值由0变为-1，氧化值降低了。因此，氧化还原反应又可定义如下：氧化值升高的变化叫做氧化，氧化值降低的变化叫做还原。氧化还原反应是反应前后元素的氧化值有变动的一类反应。据此，我们很容易判断某一反应是否为氧化还原反应。在下列两个反应中：



各元素的氧化值在反应前后都没有变化，因此，这两个反应都是非氧化还原反应。

在生成共价化合物的过程中，并无电子的转移，共价化合物中的各原子都共用电子，所以共价化合物中各原子的氧化值另作规定。首先比较共价化合物中各原子的电负性，然后把共用电子划给电负性较大的一方，再计各原子的氧化值。例如在 H_2O 分子中，氧的电负性比氢大，把氧与氢共有的两对电子划给氧后，氧就得到两个电子，所以氧的氧化值为 -2 ，每个氢原子失去一个电子，所以氢的氧化值为 $+1$ 。又如 H_2O_2 的结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ，分别把氧与氢共有的一对电子划给氧后，每个氧原子得到一个电子，所以在 H_2O_2 中氧的氧化值为 -1 ，氢的氧化值为 $+1$ 。

某一物质能否作为氧化剂或还原剂，决定於该物质的本性而且也和反应条件有关。若仅从元素的氧化值来判断，当该元素处于它所能达到的最高氧化值状态时，它不能再失去电子而只能获得电子，因此该物质只能作氧化剂。如 HNO_3 中N的氧化值为 $+5$ ，已达最高，所以 HNO_3 只能作氧化剂。

相反，当某元素处于它所能达到的最低氧化值时，它不能再得到电子，而只能失去电子，因此该物质只能作还原剂。如KI中I的氧化值为 -1 ，已达最低，因此KI只能作还原剂。

如果某元素的氧化值处于中间状态，则该物质既可能作氧化剂，也可能作还原剂。例如， HNO_2 中N的氧化值为 $+3$ ，处于中间状态， HNO_2 若遇到强氧化剂如 KMnO_4 ，它就是还原剂，在反应中N将失去电子，氧化值升高。在酸性介质中 HNO_2 和 KMnO_4 的反应如下：



HNO_2 若遇到强还原剂如HI，它就是氧化剂，在反应中N将获得电子，氧化值降低，在酸性介质中 HNO_2 和HI的反应如下：



上面介绍的是根据物质中某元素所处的氧化值状态来判断一些物质能否作氧化剂或还原剂的，此外，我们还可以从元素的原子结构来判断它们是否可以作为氧化剂或还原剂。一般说来，最外层电子数接近于8（7个或6个电子）、原子半径又较小的非金属单质如氟（ F_2 ）、氯（ Cl_2 ）、溴（ Br_2 ）、氧（ O_2 ）等有较强的吸引电子的倾向，都是典型的氧化剂。最外层电子数较少（1个或2个电子）的金属，原子半径较大，容易失去电子，如钾（K）、钠（Na）、镁（Mg）、锌（Zn）等都是典型的还原剂。

除 KMnO_4 外，常用的氧化剂还有次氯酸（ HClO ）、浓硫酸、重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）、二氧化铅（ PbO_2 ）等。

除KI和 HNO_2 外，常用的还原剂还有氢（ H_2 ）、碳（C）、一氧化碳（CO）、二氯化锡（ SnCl_2 ）、亚硫酸（ H_2SO_3 或 SO_2 ）、硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）等。

第二节 氧化还原方程式的配平

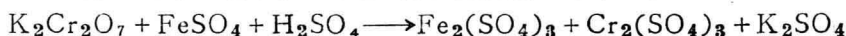
在化工生产和科学实验中，原料用量和产品产率的计算都必须根据配平的反应方程式。

由于氧化还原方程式比较复杂，反应物和生成物前面的系数一般较大，对初学者来说，要正确写出配平的氧化还原方程式往往感到困难，因此有必要对配平氧化还原方程式的方法详细介绍。

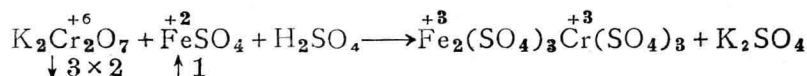
在有电子转移的氧化还原反应中，电子是从还原剂转移给氧化剂的，因此，氧化剂与还原剂发生化学反应时，还原剂失去的电子数必与氧化剂获得的电子数相等，也就是还原剂中失去电子的元素氧化值的升高数必与氧化剂中获得电子的元素氧化值的降低数相等。所以，可直接根据氧化剂和还原剂的氧化值的改变数来配平氧化还原方程式。

现以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性介质(此处为硫酸)中氧化 FeSO_4 的反应为例来说明配平的步骤：

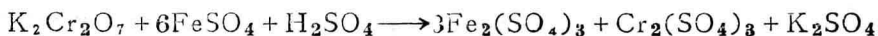
第一步：写出参加氧化还原反应的反应物和生成物的分子式。



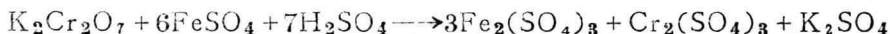
第二步：查明哪些元素的氧化值有改变，并写出氧化剂中得到电子的元素氧化值的降低数和还原剂中给出电子的元素的氧化值的升高数，用符号 $\downarrow$ 表示降低， $\uparrow$ 表示升高。



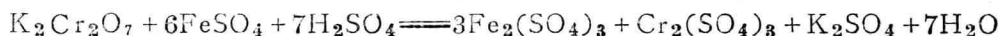
第三步：根据氧化剂中某一元素氧化值降低总数必等于还原剂中另一元素氧化值升高总数，确定氧化剂、还原剂分子式前的系数：



第四步：核对反应前后每种元素的原子数目(暂不计氢和氧)添加系数加以配平：

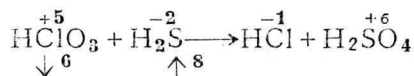


第五步：核对反应前后的氢原子数和氧原子数，添加水分子加以配平：



在练习配平时，没有必要把方程式写几遍，可根据一个方程式将各步连续进行下去。但在实际工作中，将会碰到各种特殊的情况，下面再举几个比较特殊的例子。

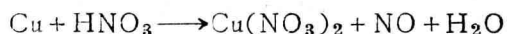
1. 如果氧化剂中某元素氧化值的降低数和还原剂中某元素氧化值的升高数有最大公约数，在确定系数前应该用最大公约数来除氧化值的改变数。例如：



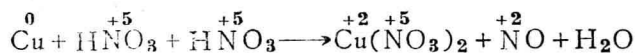
在这个反应中氧化剂和还原剂氧化值的改变数分别为 6 和 8，用最大公约数 2 来除得 3 和 4，因此 HClO_3 和 H_2S 的系数不是 8 和 6 而是 4 和 3。即：



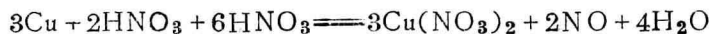
2. 某种物质除在氧化还原反应中用作氧化剂或还原剂外，还可能消耗于所得产物的结合上。例如：铜和稀硝酸的反应。



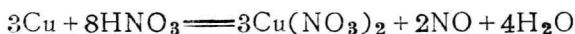
生成物中有两种含 N 的化合物，它们所含的 N 有不同的氧化值。为了便于配平，可将 HNO_3 在左边写两次。从 HNO_3 生成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 时，N 的氧化值不变，但从 HNO_3 生成 NO 时，N 的氧化值由 +5 降低到 +2。



照前例方法配平得下列方程式：



上例中前 2 个分子 HNO_3 用来使铜氧化，后 6 个分子 HNO_3 用来和 Cu^{+2} 离子结合。总合起来写为：

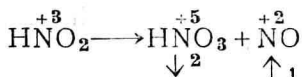


3. 氧化剂和还原剂都是同一个物质，这种反应叫自偶氧化还原反应（或叫歧化反应）。

例如：



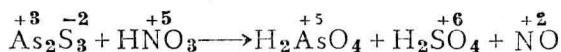
计算系数可自右向左考虑。例如配平：



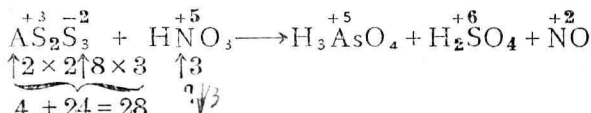
最后配平为：



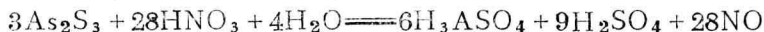
4. 一种物质中含有两种元素，在同一个氧化还原反应中这两种元素均作为氧化剂或还原剂，在配平时应注意将两种作氧化剂或还原剂元素的氧化值的改变数加在一起。例如：



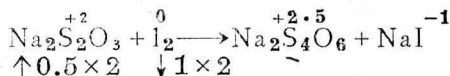
在这个反应中氧化剂是 HNO_3 ，其分子中 N 的氧化值由 +5 降到 +2；还原剂是 As_2S_3 ，其分子中 As 的氧化值由 +3 升高到 +5，同时 S 的氧化值由 -2 升高到 +6，在确定系数时，应计算还原剂中的 As 和 S 元素氧化值升高的总数：



所以系数是 3 和 28。最后配平为：



5. 氧化剂或还原剂中氧化值发生改变的元素的氧化值按分子式计算得到的数值不是整数而是小数，这时按仍小数来计算氧化值的改变总数以确定系数，这种以小数表示的氧化值叫平均氧化值。例如：



最后配平为：



第三节 卤 素

在第三章中我们已讨论过非金属元素氯的性质和用途，但对氯的重要化合物及氯的同族元素的性质还未进行讨论。在这几节中，我们将根据氯的同族元素在周期系中的位置来讨论这族元素及其重要化合物的共性和个性。

周期系第七类主族元素包括氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)和砹(At)。这五个元素总称

为卤族元素，或简称卤素。卤素就是“成盐元素”的意思，它们都能和金属化合生成典型的盐类，例如氯和钠化合生成 NaCl 。

卤素都以化合物状态存在于自然界中。氟主要以萤石(CaF_2)和冰晶石(Na_3AlF_6)的形式存在于自然界。此外，还有大量的氟含于磷的矿石中，特别是磷灰石。氯和溴在自然界中常以钠、镁等可溶性的氯化物和溴化物存在于海水及盐矿内。碘也存在于海水中，但含量很微。砷是用人工方法制得的一种不稳定的放射性元素。

卤素原子的最外电子层都有 7 个电子(ns^2np^5)，次外层分别为 2、8 或 18 个电子，在化学反应中它们倾向于获得一个电子而形成惰性气体的相对稳定的电子层结构，因此它们都是典型的非金属元素。在许多化合物中它们的氧化值为 -1 。在一定条件下，也可生成氧化值为 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 的化合物。氯和碘的最高氧化值为 $+7$ ，溴为 $+5$ 。由于氟原子的半径特别小，电负性最大，因此氟的氧化值只有 -1 一种。

由于卤素原子最外电子层结构相同，因此卤素相互之间有许多相似的性质，但随着原子序数的增加，卤素在性质上也有一定的差别，这可从卤素的一些物理性质和化学性质有规律的递变情况中体现出来。

一、卤素单质的性质

在通常情况下，氟是淡黄色的气体，氯是黄绿色的气体，溴是红棕色的液体，而碘则是略带金属光泽的暗灰色晶体。卤素的熔沸点也随原子序数的增加而有规律地递变，它们的一些基本性质列于表 8—1。

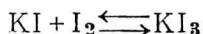
表 8—1 卤素的一些基本性质

名 称	氟	氯	溴	碘
分 子 式	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
原 子 序 数	9	17	35	53
物态(常温常压下)	气	气	液	固
颜色(气态时)	淡 黄	黄 绿	红 棕	紫
固体密度(克/厘米 ³)	1.3	1.9	3.4	4.93
熔 点 (°C)	-219.6	-101	-7.2	113.6
沸 点 (°C)	-187.9	-34.05	58.2	184.5
外层电子结构	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
氧 化 值	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, (+3), +5	-1, +1, (+3), +5, +7
电离势(e.V.)	17.42	13.01	11.84	10.44
电 负 性	4.0	3.0	2.8	2.5
原子共价半径(Å)	0.72	0.994	1.142	1.334
X^- 离子半径(Å)	1.36	1.81	1.95	2.16

卤素分子都是由双原子以共价键结合而成的非极性分子： $\ddot{X}:\ddot{X}:$ 。（X是代表卤族元素的总符号）

气态的卤素都有刺激性臭味，强烈刺激气管粘膜。

卤素中除氟与水猛烈作用外，氯和溴都可溶于水，但溶解度不大。溶有氯和溴的水溶液分别叫做氯水和溴水。碘仅微溶于水，但易溶于含KI的水溶液中，这是由于 I_2 和KI结合成 KI_3 的缘故。



实验室中常利用这个性质来制备碘的水溶液。

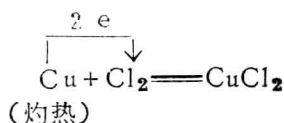
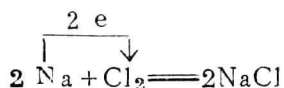
单质的碘遇到淀粉溶液就显兰色。这反应非常灵敏，可从溶液中检验出微量的碘。

卤素在非极性或极性较小的有机溶剂（如二硫化碳、四氯化碳、苯、酒精等）中的溶解度比在水中的溶解度要大得多，例如在室温时，碘在 CCl_4 中的溶解度为碘在水中的85倍。因此可用有机溶剂将卤素从它们的水溶液中萃取出来。

卤素最典型的化学性质是它们的强氧化性，这个性质使它们能和金属、非金属、氢及水作用。

1. 卤素与金属生成金属卤化物

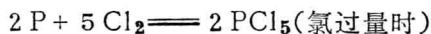
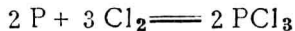
氟能猛烈地和所有的金属化合，氯几乎能和所有金属化合，但有时需要加热。例如，氯与钠、铜的反应如下：



在加热的时候氯甚至与金、铂等贵金属都能作用。溴和碘虽能和除贵金属外的一般金属作用，但溴不如氯活泼，而碘又不如溴活泼。

2. 卤素与非金属生成非金属卤化物

氟能和大部分的非金属直接化合，氯除了不能和碳、氧、氮直接化合外，能和其他的非金属直接化合。例如它与磷反应时生成三氯化磷与五氯化磷。



溴和碘与非金属的反应性能较弱，如碘只能与磷生成 PI_3 。

3. 卤素与氢的作用

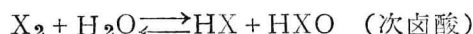
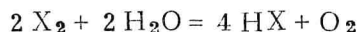
卤素与氢能直接作用生成卤化氢：



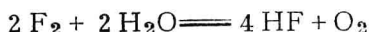
但其作用能力随着卤素的原子序数的增加而减弱。 F_2 与 H_2 化合时，在很低温度下也会发生爆炸； Cl_2 与 H_2 在常温下化合缓慢，加热时或在光的作用下，则爆炸； Br_2 与 H_2 仅在高温时化合，至于 I_2 只能在强热时才与 H_2 化合且反应是可逆的。

4. 卤素与水的作用

卤素与水按下列两种方式进行反应：



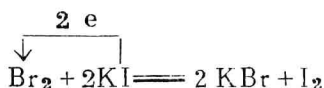
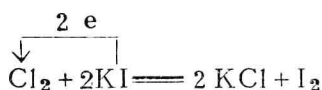
氟在通常情况下就能与水猛烈作用发生第一种反应生成氢氟酸和氧：



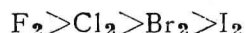
氯只有在日光下才与水发生第一种反应，缓慢地放出氧气。溴和碘基本上不发生第一种反应。第二种反应叫水解作用，其实叫自偶氧化还原反应比较恰当，因为在这种反应中，一个卤素原子的氧化值升高（ $0 \rightarrow +1$ ），而另一个卤素原子的氧化值降低（ $0 \rightarrow -1$ ）。氟不能发生这种自偶氧化还原反应。氯、溴和碘虽能发生这种反应，但反应是可逆的。它们与水反应的倾向是随着卤素原子序数的增加而减弱的。

5. 卤素间的置换反应

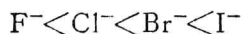
由于卤素结合电子的能力按F—Cl—Br—I顺序减小，所以氟能从所有其他卤素离子中夺取电子，氯只能从溴离子和碘离子中夺取电子，而溴只能从碘离子中夺取电子。例如：



所有这些反应都是典型的氧化还原反应，其中原子序数小的卤素分子为氧化剂，而原子序数大的卤素离子为还原剂。比较这些反应可以看出，卤素的氧化性是按下列顺序变化的：



卤素离子的还原性（失去电子的能力）则按下列顺序变化：



这是因为如果元素的单质容易结合电子显强氧化性，则相应的负离子就越不容易失去电子而显弱还原性。

二、卤素的制备和用途

由于卤素都是活泼的非金属，所以在自然界中，卤素几乎只以化合物状态存在，在这些化合物中，卤素都是带负电荷的离子。因此，一切制备卤素单质的方法都可归结为卤素离子的氧化，这种氧化可以用各种氧化剂或借电流的作用来实现。

氟是最活泼的非金属，在所有元素中，它和电子的结合能力最强，现在还没有发现能够夺取 F^- 离子的电子的氧化剂，单质氟只能用电解的方法来制备。在 $220^\circ C$ 温度下和铜制的电解槽中以石墨为阳极和以容器为阴极，电解熔化的 KHF_2 时可制得 F_2 。

工业上用电解食盐水溶液的方法制取大量的氯，电解时阳极析出氯、阴极析出氢，并在阴极区生成 $NaOH$ 。总反应式如下：



电解食盐水的工业称为氯碱工业，详情可参看第十四章第三节。

在实验室中，通常用浓盐酸和 MnO_2 或 KMnO_4 作用制备氯气：



在工业上用氯气通入晒盐剩下的卤水中(其中含有 NaBr)而制得溴：



使氯与海藻灰的浸出液(含 KI)作用可制得碘：



在实验室中制取溴或碘是用溴化物或碘化物与二氧化锰和浓硫酸的混和物一起加热。溴或碘容易挥发而被冷凝出来。



这些反应的本质与由 MnO_2 和 HCl 制取氯相同，在这里只不过是利用 H_2SO_4 和溴化物、碘化物的复分解反应以供给溴化氢、碘化氢而已。

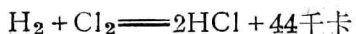
卤素的用途极广。氟可用于制造含氟塑料，如聚四氟乙烯(塑料王)是一种耐高温且有良好绝缘性能的工程塑料。在原子能工业中用氟来制备铀的氟化物。液体氟还能用作火箭燃料的高能氧化剂等。氯除用于漂白纸张、布匹和消毒饮水以外，还大量用于制造各种含氯的有机物如农药六六六，滴滴涕等。氯也用于制造氯化氢、盐酸和一些金属氯化物以及氯酸盐等，溴主要用于制造含溴的有机化合物。碘则在医药上用作消毒剂，碘化物有防止和治疗甲状腺肿的功能。碘也用于合成某些染料等。

第四节 氯化氢和盐酸

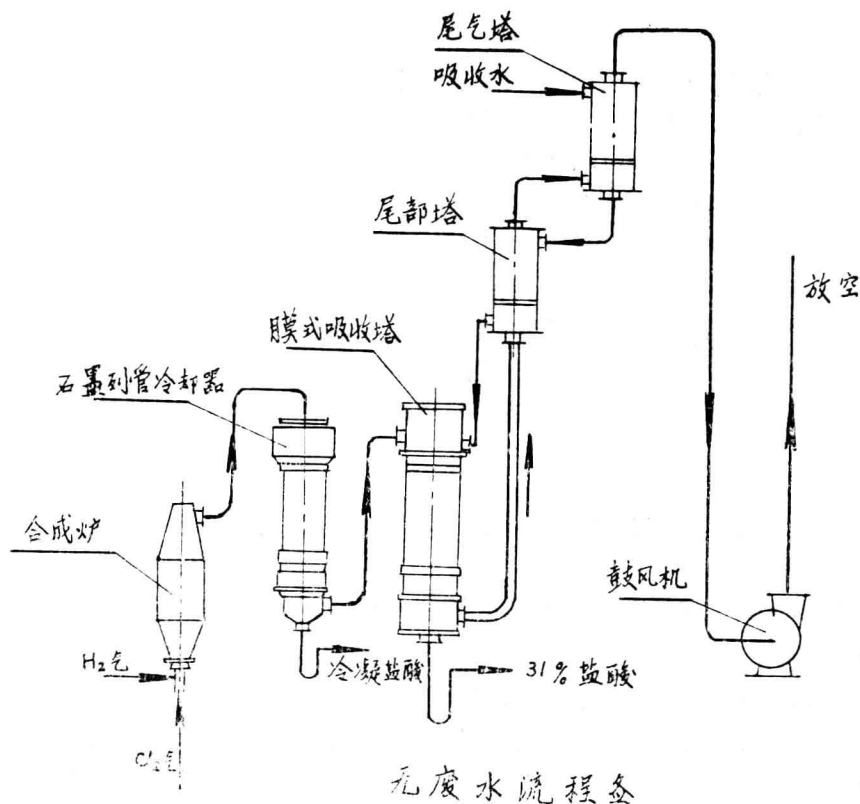
一、氯化氢和盐酸的制法

1. 工业制法

工业上常用电解食盐水溶液的产品氯和氢在合成炉中燃烧来生产氯化氢气体，氯化氢经水吸收而成盐酸。



氯气和氢气的燃烧是用特殊的燃烧管进行的。干燥的氯气由下进入内管，内管上端有孔，外管上端通入干燥的氢气即在管口燃烧。为了使反应完全，并使盐酸中不含氯气，所采用的氢气量比氯气量多3~5%(体积)。合成的氯化氢气体从合成炉的上部排出，由于合成时放出大量的热，所以从合成炉出来的气体应该先经石墨列管冷却器冷却，然后再送至吸收塔，最后用水吸收氯化氢气体而成盐酸。现将工厂中的生产流程图介绍如下：



2. 实验室制法

在实验室中用浓硫酸和氯化钠的复分解反应来制备氯化氢。此反应可分两步进行：

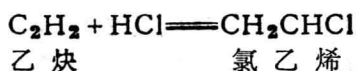


第一步反应较易进行，第二步反应必须在高温下才能进行。实验室仅利用第一步反应。

二、氯化氢的性质和用途

氯化氢是无色有刺激性气味的气体，沸点 -85°C ，熔点 -114°C ，它对空气的比重是1.26。氯化氢极易溶于水，常温常压下，1体积水能溶解氯化氢约450体积，因此在实验室中制取盐酸时，导管不要插入水中，以防倒吸。

干燥的氯化氢是没有酸性的，但能与某些有机物起反应。例如与乙炔反应生成的氯乙烯是制取聚氯乙烯塑料的原料。



潮湿的氯化氢，就是盐酸的雾滴，它有强烈的腐蚀性。从前氯化氢只用于制取盐酸，现在还大量用于有机化学工业。

三、盐酸的性质和用途

纯盐酸是无色透明的水溶液，一般的浓盐酸含HCl约37%，比重1.19，当量浓度约12N。工业盐酸因混有铁的化合物等杂质而显黄色，一般含HCl32%左右，比重约1.16。盐酸的百分浓度与比重之间有一近似关系，即比重尾数(小数部份)的两倍约等于它的百分浓度。这样就可以用比重计迅速估计出它的浓度。

盐酸是常用的强酸之一，它具有酸类的一切通性，能使兰色石蕊变红，能与许多金属、金属氧化物、碱类以及某些盐类起反应生成盐酸盐即金属氯化物。金属氯化物多为易溶于水的固体，只有AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂等氯化物是难溶的。

盐酸在较强的氧化剂作用下显示还原性，实验室用盐酸与MnO₂作用制取Cl₂，就是利用盐酸的还原性。

盐酸是一种基本化工原料，有广泛的用途。在机械工业上用于清洗金属表面，在化学工业上制造氯化物和各种医药。大量的盐酸用于皮革工业、漂染工业和食品工业。

第五节 氯的含氧酸及含氧酸盐

氯在它的含氧酸及含氧酸盐中显正氧化态，现将氯的各种含氧酸及含氧酸盐列表如下：

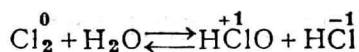
表 8—2 氯的含氧酸及含氧酸盐

氯 的 氧 化 值	含 氧 酸		含 氧 酸 盐	
	分 子 式 和 结 构 式	名 称	名 称	举 例
+ 1	$\begin{array}{c} \text{HClO} \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl} \end{array}$	次 氯 酸	次 氯 酸 盐	NaClO
+ 3	$\begin{array}{c} \text{HClO}_2 \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl} \rightarrow \text{O} \end{array}$	亚 氯 酸	亚 氯 酸 盐	KClO ₂
+ 5	$\begin{array}{c} \text{HClO}_3 \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$	氯 酸	氯 酸 盐	KClO ₃
+ 7	$\begin{array}{c} \text{HClO}_4 \\ \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl} \rightarrow \text{O} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$	高 氯 酸	高 氯 酸 盐	KClO ₄

在上述氯的含氧酸及含氧酸盐中，氯的氧化值分别为+1、+3、+5、+7。这从氯原子的电子层结构得到说明：氯原子的7个价电子中有6个是成对的（三对，一对是s电子，两对是p电子）。这三对电子可以全部或部份给出与其他电负性较大的元素共有（氧的电负性大于氯），形成一个、二个或三个配价键，每形成一个配价键使氯的氧化值升高2，因此，氯的氧化值可为+1、+3、+5、+7。

一、次氯酸及其盐

氯和水作用发生下列可逆反应生成次氯酸和盐酸:



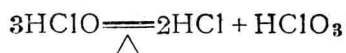
当大约已溶的氯有1/3和水作用后, 反应就达到平衡。因此, 在氯水中除 Cl_2 分子外, 还含有 HClO 和 HCl 。

次氯酸是很弱的酸, 比碳酸还弱。

次氯酸很不稳定, 只能存在于稀溶液中。即使在稀溶液中它也很容易分解, 在光的作用下按下式分解:



当加热时次氯酸按另一方式分解:



次氯酸是强氧化剂, 有强烈杀菌能力和漂白作用。氯之所以有漂白性能, 就是由于和水生成次氯酸的缘故, 而完全干燥的氯就没有漂白能力。

通氯气于冷的碱溶液中, 就生成次氯酸盐, 其反应式是:



次氯酸钠遇酸就产生次氯酸:



次氯酸钠溶液在纺织工业和造纸工业上用作漂白剂。

氯和含水少于1%的消石灰作用时, 就生成漂白粉, 漂白粉的组成较为复杂, 其主要有效成份是次氯酸钙($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)。漂白粉大量用于漂白植物纤维和消毒。

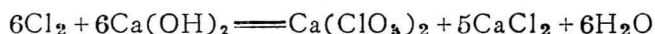
二、氯酸及其盐

氯酸是强酸, 但较不稳定, 只能存在于溶液中, 但其水溶液可以蒸发而浓缩到40%的浓度。氯酸也是强氧化剂,

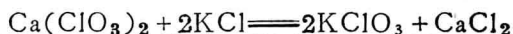
将过量氯气直接通入热的氢氧化钾溶液中, 能直接得到氯酸钾, 反应式如下:



在上述反应中, 每生成1分子氯酸钾还同时生成5分子氯化钾, 使大部份价格较贵的 KOH 没有被利用。为了避免 KOH 的浪费, 可首先在加热的情况下将氯气通入含有消石灰的水浆中而制得氯酸钙:



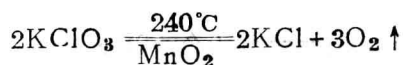
然后在所得的溶液中加入足量的 KCl 使它同 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 进行复分解:



由于氯酸钾在低温下的溶解度很小, 当溶液冷却时, KClO_3 便从溶液中结晶析出。

氯酸钾是白色晶体, 易溶于热水。它在酸性溶液中是强氧化剂。氯酸钾受热分解有两种变化:





当有 MnO_2 作催化剂时，后一反应在较低的温度下就迅速进行，这是实验室内制取氧的方法。

氯酸钾是一种重要的氯酸盐，在工业上有广泛的用途。 KClO_3 是一个强氧化剂，它和各种易燃物(如硫、碳、磷)的混和物在撞击时会猛烈爆炸，因而被用来制造爆破药，也用来制造火柴和节日烟火。

三、高氯酸及其盐

高氯酸是最强的酸之一。纯的高氯酸是一种不稳定的无色透明液体，但它的水溶液却很稳定。它的氧化性比氯酸弱。

高氯酸盐是最稳定的氯的含氧酸盐。不论在固态或在溶液中，都有较高的对热稳定性。例如 KClO_4 加热至 610°C 而熔化时，才按下式分解：



比较各种氯的含氧酸的性质，就可以得出这样的递变规律：随着氯的氧化值的增高，各种氯的含氧酸的热稳定性增大，氧化性减弱，酸性增强。各种氯的含氧酸盐的热稳定性和氧化性也有相同的递变顺序。现把这些性质列表如下：

含 氧 酸			氧 化 值	含 氧 酸 的 盐		
热 稳 定 性 增 大	氧 化 性 减 弱	酸性增强 ↓	HClO	+ 1	MClO	热 稳 定 性 增 大
			HClO_3	+ 5	MClO_3	
			HClO_4	+ 7	MClO_4	
				热 稳 定 性 增 大	→	
				←	氧 化 性 增 强	

第六节 氟、溴和碘的氢化物

一、氟化氢和氢氟酸

氟化氢是用复分解法制取的。将硫酸和萤石(CaF_2)一起放在铜制或铅制设备中加热，便有氟化氢气体逸出。



氟化氢是无色气体，有剧毒！可以无限量地溶于水而成为氢氟酸。氢氟酸是一种较弱的酸，很稳定，不能被其他氧化剂所氧化，这是与其他氢卤酸不同的地方。氢氟酸的最重要的特性就是能腐蚀玻璃，这是因为它和玻璃中的二氧化硅(SiO_2)作用生成气态的四氟化硅 SiF_4

和水:



因此, 在使用和制取氟化氢或氢氟酸时, 不能用玻璃设备。通常将氢氟酸装在特种塑料瓶中。氢氟酸能严重烧伤皮肤或指甲, 使用时应特别注意, 最好是带上橡皮手套。

氢氟酸过去主要用作分析硅酸盐的试剂和用于玻璃器皿的刻蚀, 近来氟化氢和氢氟酸广泛用于制备特种有机化合物和其他氟化合物。

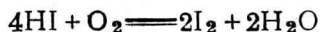
金属氟化物的性质在很多方面与金属的其他卤化物不同, 例如碱土金属的氟化物(特别是氟化钙)难溶于水, 而碱土金属的其他卤化物则易溶于水。与此相反, 氟化银易溶于水, 而银的其他卤化物则难溶于水。

二、溴和碘的氢化物

溴化氢和碘化氢都是无色有刺激味的气体, 都极易溶于水。它们的水溶液分别称为氢溴酸和氢碘酸。与氯化氢和盐酸不同, 这些氢化物都非常容易被氧化。溴化氢容易被浓硫酸所氧化。



而碘化氢甚至在空气中就可以逐渐被氧化成碘。

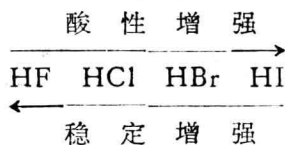


因此, 不能用制备HCl的方法来制取HBr和HI, 通常是用它们的磷化物与水作用而制得。反应如下:



这些氢化物只在科学研究上有用, 但它们的盐类KBr、KI、NaBr、NaI等却都是较重要的化合物。这几种盐都是白色易溶于水的晶体, 很易被氧化剂如Cl₂等所氧化, 而析出Br₂或I₂。银的溴化物和碘化物(AgBr、AgI)均难溶于水。

卤化氢都是极易溶于水的气体, 它们的水溶液是氢卤酸。氢卤酸除氢氟酸外, 都是强酸。其酸性和稳定性有如下的递变规律:



第七节 Cl⁻、Br⁻、I⁻离子的鉴定

鉴定Cl⁻、Br⁻、I⁻离子有两种方法: 一种方法是利用它们和硝酸银作用生成难溶的卤化银沉淀的性质, 即在含Cl⁻、Br⁻、I⁻的溶液中加入硝酸银, 分别得到不同颜色的沉淀:

