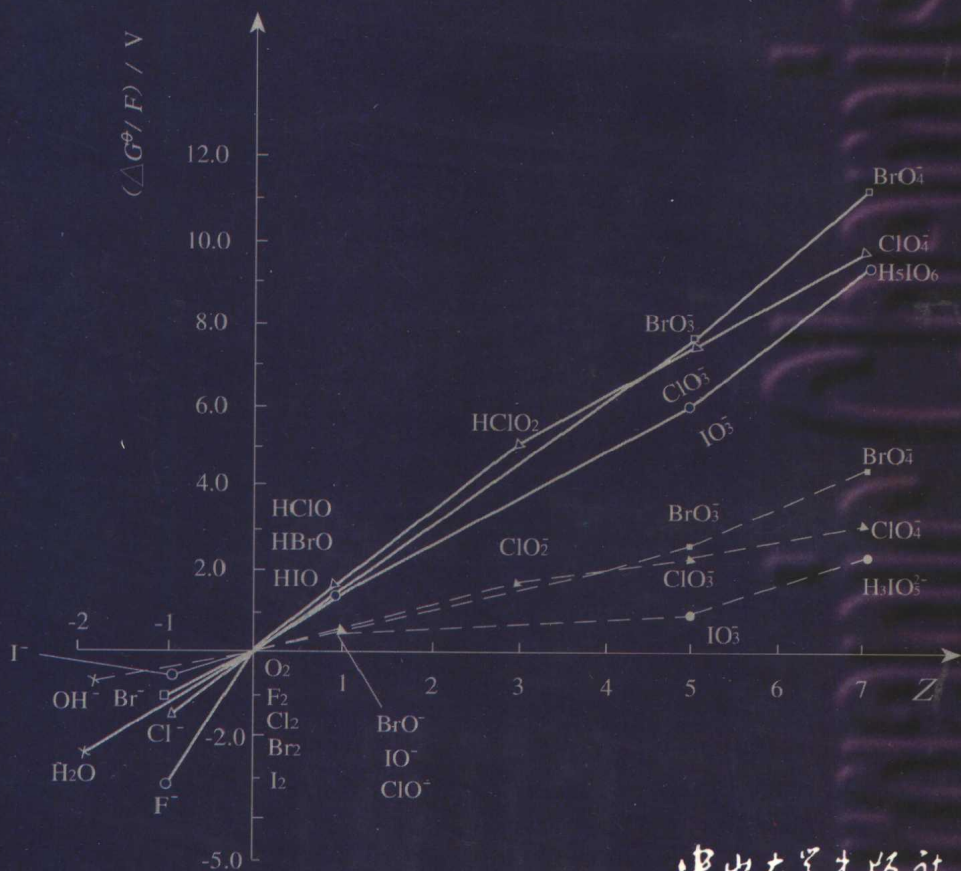


Inorganic  
Chemistry  
of Elements

# 元素无机化学

蔡少华 黄坤耀 张玉容 编著



中山大学出版社

# 元素无机化学

**Inorganic Chemistry of Elements**

蔡少华  
黄坤耀 编著  
张玉容

中山大学出版社

版权所有 翻印必究

**图书在版编目 (CIP) 数据**

元素无机化学/蔡少华, 黄坤耀, 张玉容编著. —广州: 中山大学出版社, 1998. 4  
ISBN 7-306-01419-6

I. 元… I. ①蔡… ②黄… ③张… III. ①教材 ②化学 ③无机化学  
W. O61

中山大学出版社出版发行

(广州市新港西路 135 号)

中山大学印刷厂印刷 广东省新华书店经销

787 毫米 × 1092 毫米 16 开本 20.5 印张 499 千字

1998 年 4 月第 1 版 1999 年 5 月第 2 次印刷

印数: 1001-2000 册 定价: 32.50 元

## 内 容 简 介

本书是为大学化学及相关专业学生编写的无机化学课程教学用书，在内容上与《无机化学基本原理》一书配套使用。

本书共 10 章，全书以详实而丰富的化学事实为基础，较系统、全面地介绍了元素单质及其化合物的存在、制备、性质、反应性及其规律性变化。目的在于使学生在元素化学的学习过程中，能进一步应用无机化学的基本原理（主要是热力学原理及结构原理）去总结元素及其化合物性质的规律性，从而既加深对无机化学基本原理的认识及理解，又学会运用无机化学基本原理去研究、讨论、说明、预测相应的化学事实，这将有利于学生初步学会提出问题、分析问题、解决问题的能力，取得“纲举目张”的教学效果。

本书适合于综合性大学、师范院校化学系师生使用，也可用作其它各类高等院校普通化学课程的教学参考书。

## 前 言

元素无机化学是大学化学及相关专业无机化学课程的核心内容。长期以来,元素无机化学的教材在内容上多是物质的存在与制取、元素通性、化合物性质及反应性等的描述性内容的罗列,包括成千上万条化学反应方程式及众多化学事实。由于内容的庞杂枯燥,使学生在过程中往往会感到抽象、困难,产生一看就懂、一听就烦、一放就忘、一用就不会的感觉。

为了进一步提高元素无机化学课程的教学水平,我们一直在致力于无机化学教材内容的改革。《元素无机化学》校内试用教材已在中山大学使用了6年多时间,在多年教学实践工作的基础上,听取了校内外多位专家、教授、同行提出的宝贵意见,经不断修改、完善,终于顺利地完成了《元素无机化学》教材的编写工作。

本教材是一部有鲜明特色的教材。它以元素的自由能—氧化态图( $\Delta G^{\circ}/F-Z$ 图)取代了其它教材常用的元素电位图,并以此为主干线,深入地讨论及介绍同一族元素或同一周期元素及其不同氧化态化合物在反应条件下的氧化还原性。由于在元素的自由能—氧化态图中两点间线段的斜率有着十分明确的物理意义,因此,和元素电位图相比,它更为直观、简单,使用更为方便。它不但可以直观地提供某元素在不同氧化态下的热力学性质,例如稳定性、氧化性、还原性等性质的信息,同时也可以提供元素及其化合物在氧化还原反应中的规律性以及单质或有关化合物的制取方法和途径等大量信息,这对于指导学生元素无机化学是很有帮助的。

本教材在内容的编写上注意做到以元素及其化合物的性质及反应性为中心,以无机化学两大基本原理,即热力学原理及结构原理为基本点,做到相互呼应,从而突出了无机化学基本原理在元素化学中的指导作用,加深了学生对无机物性质及反应性规律的理解及对无机化学基本原理的掌握,取得“纲举目张”的教学效果。

本教材在内容的选择安排上还适当地增加一些当今世界密切关注、与化学紧密相关的学科内容,诸如环境及其保护、生命科学及生物无机化学、能源及无机材料化学等,扩大了学生的知识面,也使学生感受到作为一个化学工作者对社会发展的责任与作用,从而激发学生学习并从事化学及与化学相关学科的兴趣与热情。

本书在编写、评审、出版过程中始终得到校内外专家、前辈及同行的指导、关怀和支持。北京大学化学与分子工程学院严宣申教授审阅了全书并提出了极其宝贵的修改意见,西北大学化学系唐宗薰教授、吉林大学化学学院宋天佑教授对本书也提出了不少指导性的具体意见,北京大学出版社赵学范副编审对本书的内容及出版提出了不少修改意见并给予了热情帮助,中山大学化学与化学工程学院的杨燕生、计亮年、邓云祥、曾昭槐、施开良、刘冠昆、罗裕基等教授对本书出版给予极大的关怀及指导,无机教研室的龚孟濂、史华红、雷衡毅、鲁统部等老师在教学实践中对本书的内容也提出了不少很好

的建议，所有这些都使本教材更加完善，在此表示衷心的感谢。中山大学出版社周建华编辑对本教材出版给予热情的指导与帮助，在此谨表深切谢意。

由于我们的水平有限，错误在所难免，在此，恳请读者在使用过程中给予批评指正。

编者

1997年7月

于康乐园

# 目 录

第一章 卤族元素	(1)
第一节 卤族元素各氧化态的氧化还原性	(2)
一、卤素单质的强氧化性及卤素的制备	(2)
二、卤离子 $X^-$ 的还原性	(9)
三、卤素的歧化作用	(9)
四、卤素的逆歧化作用	(10)
五、卤素含氧酸及其盐的氧化性规律	(10)
六、卤素含氧酸与某些常见还原剂反应的热力学倾向	(13)
第二节 卤素及其重要化合物的性质与结构特点	(13)
一、卤素单质的物理性质	(13)
二、卤族元素的结构特征及氟的特殊性	(14)
三、卤化氢与氢卤酸	(15)
四、卤化物、多卤化物和互卤化物	(18)
五、卤素氧化物、含氧酸及其盐	(23)
第三节 拟卤素的结构与性质	(30)
一、氰和氰化物	(31)
二、硫氰	(31)
第四节 卤族元素的用途、生化功能与环境化学	(32)
第五节 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 的分离及检出	(34)
本章教学要求	(35)
习题	(36)
第二章 氧族元素	(40)
第一节 氧族元素单质及其重要化合物的结构特点与基本性质	(40)
一、单质的结构特点与性质	(41)
二、氧族元素氢化物及其结构与性质	(46)
三、氧化物	(52)
四、硫属元素氧化物及其结构与性质	(54)
五、硫属元素含氧酸及其盐	(56)
六、硫属元素卤化物与卤氧化物	(61)
第二节 氧族元素不同氧化态的氧化还原性质	(63)
第三节 氧族元素的用途与环境化学	(67)

第四节	$S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 的分析鉴定	(70)
本章教学要求		(71)
习题		(72)
<b>第三章</b>	<b>氮族元素</b>	(74)
第一节	单质的结构与性质	(74)
一、	氮	(77)
二、	磷	(78)
三、	砷、锑、铋	(80)
第二节	氮族元素氢化物	(81)
一、	氨及其衍生物	(82)
二、	膦与磷	(87)
三、	胂、胂与胂	(88)
第三节	氮的氧化物与含氧酸	(89)
一、	一氧化氮	(89)
二、	二氧化氮	(90)
三、	亚硝酸及其盐	(91)
四、	硝酸及其盐	(92)
第四节	磷的氧化物与含氧酸	(95)
一、	磷的氧化物	(95)
二、	磷的含氧酸	(96)
第五节	砷、锑、铋的氧化物与含氧酸	(101)
第六节	氮族元素卤化物	(102)
第七节	硫化物	(104)
第八节	氮族元素的用途与环境化学	(106)
第九节	氮族元素特征离子及化合物的分析鉴定	(109)
一、	铵的检出	(109)
二、	棕色环反应检出 $NO_2^-$ 或 $NO_3^-$	(109)
三、	磷酸根离子的检出	(109)
四、	砷、铋的鉴定	(110)
本章教学要求		(110)
习题		(110)
<b>第四章</b>	<b>碳族元素</b>	(114)
第一节	单质的结构与基本性质	(114)
一、	碳	(115)
二、	硅	(117)
三、	锗、锡、铅	(118)
第二节	碳族元素重要化合物的结构与性质	(119)



一、氢化物·····	(119)
二、氧化物及其水合物·····	(121)
三、硫化物·····	(128)
四、卤化物·····	(128)
五、铅的其它化合物·····	(130)
六、碳族元素的有机化合物·····	(131)
七、碳化物·····	(132)
第三节 硅酸盐的结构特点·····	(133)
第四节 等电子原理及无机化合物中常见化合物的空间构型·····	(135)
第五节 碳族元素的热力学性质及其应用·····	(140)
一、碳族元素不同氧化态化合物在水溶液中的氧化还原性·····	(140)
二、碳的还原性 (Ellingham 图) ·····	(140)
三、反应的耦联 (Coupling) ·····	(143)
第六节 碳族元素的用途与环境化学·····	(144)
本章教学要求·····	(148)
习题·····	(148)
<b>第五章 硼族元素</b> ·····	<b>(153)</b>
第一节 单质的结构与重要性质·····	(153)
一、硼·····	(154)
二、铝、镓、铟、铊·····	(155)
第二节 硼烷的结构与性质·····	(156)
第三节 硼族元素重要化合物的结构与性质·····	(159)
一、硼的氧化物、硼酸及硼酸盐·····	(159)
二、铝、镓、铟、铊的氧化物及水合物的结构与性质·····	(163)
三、硼族元素的卤化物·····	(164)
四、铝的其它重要化合物·····	(167)
第四节 硼族元素的氧化还原性质·····	(167)
第五节 硼族元素的用途与环境化学·····	(169)
本章教学要求·····	(172)
习题·····	(172)
<b>第六章 碱金属、碱土金属</b> ·····	<b>(175)</b>
第一节 碱金属与碱土金属的通性·····	(175)
第二节 单质的制备·····	(180)
第三节 重要化合物·····	(181)
一、氧化物·····	(181)
二、氢氧化物·····	(183)
三、氢化物·····	(184)

四、常见的碱金属盐	(185)
五、碱土金属盐	(186)
第四节 I A、II A 族常见离子的分离鉴定	(187)
第五节 碱金属、碱土金属的用途与环境生物化学	(188)
本章教学要求	(191)
习题	(191)
<b>第七章 铜、锌族元素</b>	<b>(193)</b>
第一节 铜、锌分族元素的结构特点与基本性质	(193)
第二节 铜、锌分族元素水溶液体系中不同氧化态的氧化还原性质	(195)
第三节 金属的冶炼与制备	(200)
一、铜的冶炼	(200)
二、银(金)的冶炼	(201)
三、锌的冶炼	(201)
四、汞的冶炼	(202)
第四节 铜、锌分族的重要化合物	(202)
一、氧化物	(202)
二、氢氧化物	(203)
三、硫化物	(204)
四、卤化物	(205)
五、铜、锌分族的其它重要化合物	(209)
第五节 铜、锌分族的配合物化学	(210)
第六节 铜、锌分族的应用与环境生物无机化学	(212)
第七节 常见离子的分离与鉴定	(215)
本章教学要求	(216)
习题	(216)
<b>第八章 过渡金属元素</b>	<b>(220)</b>
第一节 过渡金属元素的通性	(220)
一、过渡金属元素的结构特点与基本性质	(222)
二、过渡金属元素不同氧化态化合物的氧化还原性质	(226)
第二节 过渡金属的冶炼	(233)
一、钛的冶炼	(233)
二、铬的冶炼	(234)
三、钼的冶炼	(234)
四、钨的冶炼	(235)
五、锰的冶炼	(235)
第三节 一些重要的过渡金属元素及其化合物	(236)
一、钛	(236)

二、钒	(237)
三、铬、钼、钨	(238)
四、锰	(243)
五、铁系元素	(245)
六、铂系元素	(256)
第四节 过渡金属元素的用途与环境无机化学	(257)
第五节 一些离子的分离鉴定	(259)
一、Fe(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)的分离鉴定	(259)
二、Fe(Ⅲ)、Cr(Ⅲ)、Al(Ⅲ)的分离鉴定	(259)
本章教学要求	(260)
习题	(260)
<b>第九章 镧系、锕系元素</b>	<b>(265)</b>
第一节 镧系元素的通性	(265)
一、价电子层结构	(265)
二、原子半径和离子半径的变化	(266)
三、氧化态的变化规律与镧系元素的 $\Delta G^*/F-Z$ 图	(266)
四、离子的颜色	(267)
五、镧系元素离子和化合物的磁性	(269)
六、镧系金属的性质	(269)
第二节 镧系元素的化合物	(270)
一、镧系元素的氢氧化物和氧化物	(270)
二、镧系元素的难溶盐	(272)
三、镧系元素的易溶盐	(274)
第三节 镧系元素的分离与金属冶炼	(274)
第四节 镧系元素的用途	(275)
第五节 锕系元素的通性	(276)
第六节 钍和铀的化学	(278)
一、钍及其重要化合物	(278)
二、铀及其重要化合物	(278)
本章教学要求	(279)
习题	(279)
<b>第十章 氢、稀有气体</b>	<b>(282)</b>
第一节 氢元素的化学	(282)
一、氢在元素周期表中的特殊性	(282)
二、氢的性质与用途	(282)
三、氢键	(284)
第二节 稀有气体的化学	(284)

一、稀有气体的发现史·····	(284)
二、稀有气体的性质与用途·····	(285)
习题·····	(287)
<b>附录</b> ·····	(288)
一、某些弱酸和弱碱在水溶液中的电离常数·····	(288)
二、溶度积常数·····	(290)
三、标准电极电位 (298.16K) ·····	(292)
四、某些配离子的不稳定常数·····	(297)
五、某些物质的热力学函数·····	(300)
六、某些水合离子的 $\Delta_f H_m^\circ$ (kJ/mol)、 $\Delta_f G_m^\circ$ (kJ/mol)	
及 $S^\circ$ (J/(K·mol)) ·····	(308)
七、元素的电负性 $X$ ·····	(310)
八、元素的第一电离能 $I_1$ (eV/mol) ·····	(311)
九、主族元素的第一电子亲和能 $E_{ea_1}$ ·····	(312)
十、键能和键长一览表·····	(313)
十一、常见氧化剂、还原剂的 $\Delta G^\circ / F - Z$ 图 ·····	(315)

# 第一章 卤族元素

卤族元素 (Halogen) 是指元素周期表中第七主族氟 (Fluorine)、氯 (Chlorine)、溴 (Bromine)、碘 (Iodine) 及极不稳定的放射性元素砹 (Astatine)。卤素是成盐的意思, 在自然界中, 氟的存在形式主要有萤石 ( $\text{CaF}_2$ )、冰晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、氟磷灰石 [ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ] 等; 氯以氯化钠为主要存在形式; 溴及碘主要存在于海水及智利硝石中。

卤族元素的某些基本性质见表 1-1。

表 1-1 卤素的基本性质

基本性质	F	Cl	Br	I
价层电子结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
熔点/C	-219.62	-100.98	-7.2	113.5
沸点/C	-188.14	-34.67	58.78	184.35
熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.5	6.4	10.5	15.7
气化热/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	6.5	20.4	30.0	41.8
解离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{X}_2(\text{g}) = \text{X}(\text{g}) + \text{X}(\text{g})$	157.7	238.1	189.1	148.9
溶解度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}, 20 \text{ C}$	分解水	0.732	3.58	0.029
原子半径/pm	71	99	114	133
$\text{X}^-$ 离子半径/pm	136	181	195	216
第一电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1 681.0	1 251.1	1 139.9	1 008.4
第一电子亲和能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	338.8	354.8	330.5	301.7
电负性 (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66
$\text{X}^-$ 离子水合能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-506.3	-368.2	-334.7	-292.9
$\text{X}_2 + 2\text{e} = 2\text{X}^- \varphi_{(\text{X}_2/\text{X}^-)}/\text{V}$	2.87	1.359 5	1.08	0.535

卤族元素的基本性质及其变化规律，可以利用有关的原子结构、分子结构、晶体结构的知识及基本原理去理解和解释。

## 第一节 卤族元素各氧化态的氧化还原性

图 1-1 给出了卤族元素的  $\Delta G^*/F-Z$  图，我们据此可以读取卤族元素不同氧化态下的基本性质。

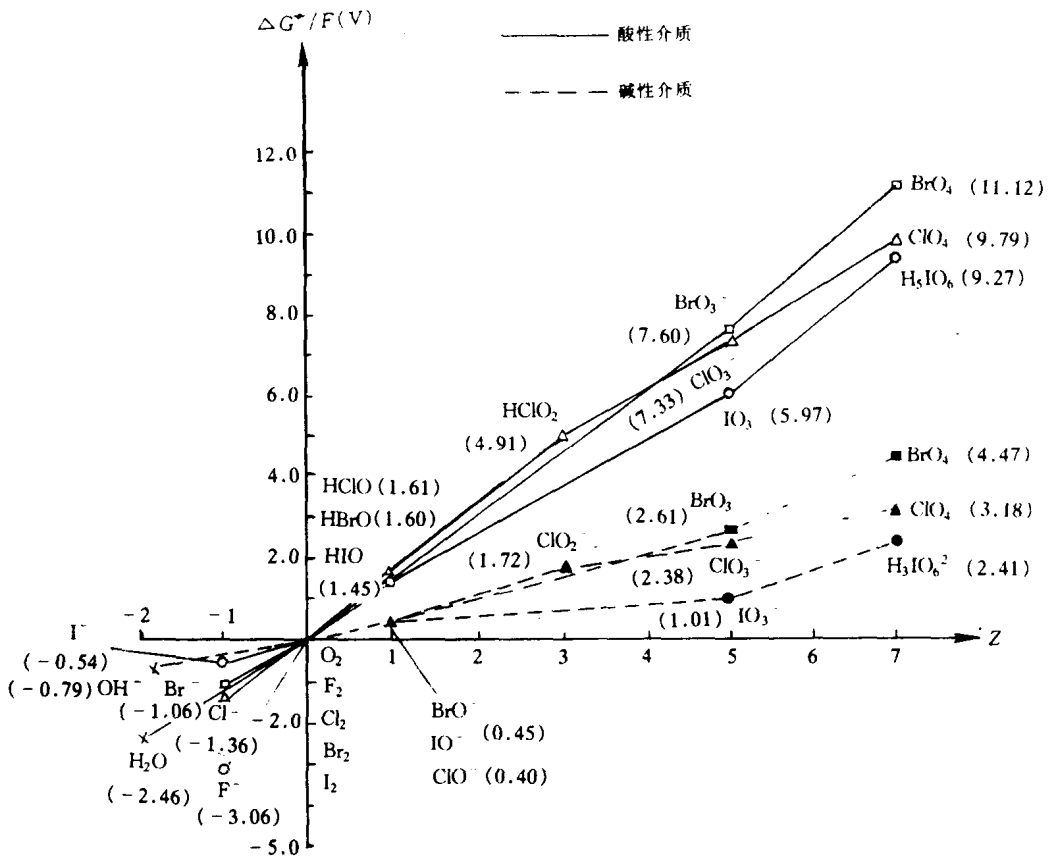


图 1-1 卤素的  $\Delta G^*/F-Z$  图

### 一、卤素单质的强氧化性及卤素的制备

卤族元素是典型的非金属元素，卤素原子有获得一个电子成为卤离子  $X^-$  这一热力学稳定态的强烈倾向。虽然从电子亲合能数据来看，表 1-1 中氯的电子亲合能最大，但图 1-1 提供的数据表明，卤素单质氧化性以氟最强： $\varphi_{(F_2/F^-)}^{\circ} = 2.87 \text{ V}$ ， $\varphi_{(Cl_2/Cl^-)}^{\circ} = 1.36 \text{ V}$ ， $\varphi_{(Br_2/Br^-)}^{\circ} = 1.065 \text{ V}$ ， $\varphi_{(I_2/I^-)}^{\circ} = 0.535 \text{ V}$ ，这显然是由于  $F^-$  的半径特别小，电负性大， $F-F$  键能小， $F^-$  离子半径小等因素的结果。卤素单质的强氧化性表现在以下几方面：

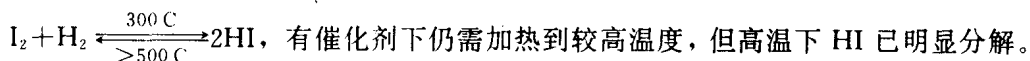
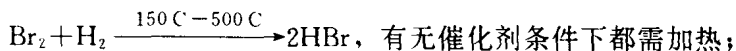
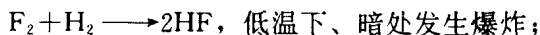
### 1. 与单质的作用

除 He、Ne、Ar 这些稀有气体及 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 外，氟能和所有的单质直接化合，反应常常很猛烈并伴随着燃烧甚至爆炸。在室温或不太高的温度内，氟与 Mg、Fe、Cu、Pb、Ni 等作用时，由于形成致密的氟化物薄膜，阻止了进一步的反应。故实际生产中常用镍铜合金或钢制贮罐贮运氟。在室温下氟与金、铂不作用，加热时则生成氟化物。

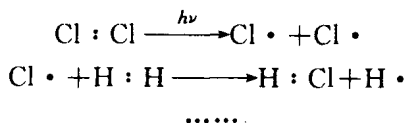
氯也能与除 He、Ne、Ar、Kr 及 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 外的其它单质直接化合，但反应程度与氟相比稍逊色，个别情况下需在加热条件下进行。潮湿的氯在加热条件下能与金、铂反应（生成配合物离子），而常温下干燥的氯不能与铁作用，故在实际生产运输中，常以钢瓶贮运液氯。

溴、碘的反应活性较氯更差。一般地说，溴、碘能与除贵金属外的金属、非金属反应，但其反应活性及激烈程度不如氯，要在较高温度下才能发生。碘的活泼性最差，它甚至不能与 S 直接化合。

卤素和氢气的化合充分地说明了卤素活泼性的变化顺序，例如：

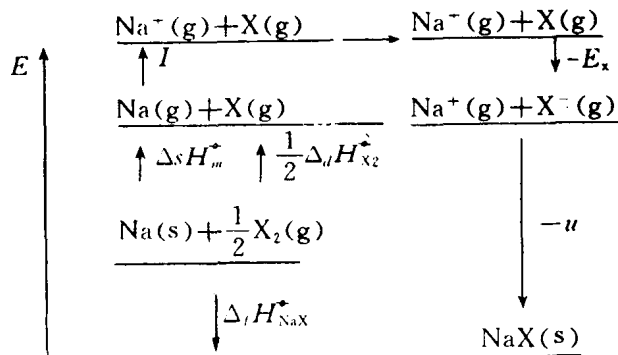


在光照射下，氯气与氢气的反应是工业中制取 HCl 的反应。其过程是 Cl<sub>2</sub> 见光均裂生成自由基 Cl·，Cl· 再和 H<sub>2</sub> 生成 HCl 和 H· 的连续过程，这样的反应叫链式反应 (Chain reaction)。



在卤素与单质反应的过程中，通常可以生成离子型卤化物和共价型卤化物两大类型，用以下应用热力学原理研究它们的热力学倾向：

① 离子型卤化物生成的热力学过程，以 NaX 的生成过程热力学循环为例：



$$\Delta_f H_{(\text{NaX})}^* = \frac{1}{2} \Delta_d H_{X_2}^* + \Delta_s H_m^* + I - E_x - u$$

式中,  $\Delta_d H_{X_2}^*$ 、 $E_x$ 、 $\Delta_s H_m^*$ 、 $I$ 、 $u$  分别为卤素单质的离解能、卤素电子亲和能、金属 Na 的升华能、金属 Na 的电离能、晶体 NaX 的晶格能。对于碱金属 Na 的卤化物的有关数值见表 1-2。

表 1-2 卤化钠的  $\Delta_f H_m^*$

kJ/mol

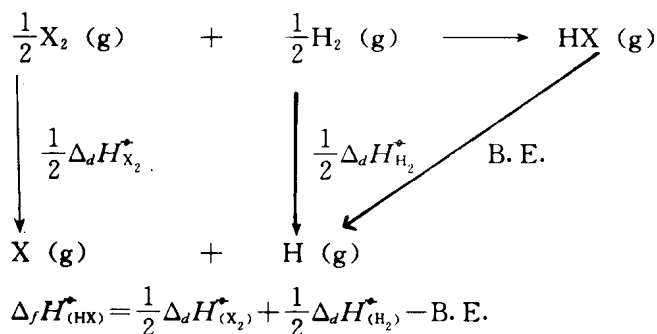
物 质	反 应 式	X <sub>2</sub> 气化热 Q	$\frac{1}{2} \Delta_d H_{X_2}^*$	- E <sub>1</sub>
NaF	$\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{F}_2 \text{ (g)} = \text{NaF (s)}$		78.85	-338.9
NaCl	$\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)} = \text{NaCl (s)}$		119.05	-354.8
NaBr	$\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 \text{ (l)} = \text{NaBr (s)}$	30	94.55	-330.5
NaI	$\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \text{ (s)} = \text{NaI (s)}$	62.2	74.45	-301.7

	$\Delta_s H_m^*$	I <sub>1</sub>	u	$\Delta_f H_{\text{NaX}}^*$
NaF	111	482	916.3	-583
NaCl	111	482	778.2	420.9
NaBr	111	482	740.6	369
NaI	111	482	690.4	304

由于氟的解离能  $\Delta_d H_{(\text{F}_2)}^*$  在卤素中较低, 而 MX 的晶格能中以 NaF 晶格能最大, 所以, 在离子型卤化物中通常氟化物的生成热焓更负, 热力学稳定性也最大。

② 共价型卤化物生成的热力学过程, 以 HX 的形成过程热力学循环为例:



$\Delta_d H_{X_2}^*$ 、 $\Delta_d H_{H_2}^*$  及 B. E. (Bond Energy) 分别代表卤素 X<sub>2</sub> 的解离能、H<sub>2</sub> 的解离能及 HX 的键能。对于卤化氢生成的有关热力学数据见表 1-3。可见, HF 的键能最大, 生成热焓也最大。



表 1-3 生成卤化氢 HX 的热力学数据

kJ/mol

物质	反应式	X <sub>2</sub> 气化热	$\frac{1}{2} \Delta_d H_{X_2}^\circ$	$\Delta_d H_{H_2}^\circ$	B. E.	$\Delta_f H_{HX}^\circ$
HF	$\frac{1}{2} F_2 (g) + \frac{1}{2} H_2 = HF (g)$		78.85	216	565.3	-270.4
HCl	$\frac{1}{2} Cl_2 (g) + \frac{1}{2} H_2 (g) = HCl (g)$		119.05	216	427.6	-92.5
HBr	$\frac{1}{2} Br_2 (l) + \frac{1}{2} H_2 (g) = HBr (g)$	30	94.55	216	361.9	-36.25
HI	$\frac{1}{2} I_2 (s) + \frac{1}{2} H_2 (g) = HI (g)$	62.2	74.45	216	294.5	-27.05

对比周期表中常见共价型氟化物的键能数值(表 1-4)可以看到,一般来说,氟化物键能较同类卤化物的键能大得多,这说明氟化物的相对稳定性,也使氟化物性质往往与其它卤化物性质有较大的差异。

表 1-4 常见卤化物的键能

kJ/mol

元素 \ 卤化物									
	HX	BX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>	SiX <sub>4</sub>	NX <sub>3</sub>	PX <sub>3</sub>	O	S	X
F	565.3	613.1	435.3	540	272	490	184	340	154.8
Cl	427.6	456.0	327.2	360	201	318	205	272	239.7
Br	361.0	376.6	284.5	289	243	272		214	189.1
I	294.5	272.0	213.5	214	201	214	201		148.9

氟化物生成热焓较负、键能相对较大,这都与 F-F 键键能较小,在形成共价型化合物时 p<sub>x</sub>-p<sub>x</sub> 键(如在 BF<sub>3</sub>中)或 p<sub>x</sub>-d<sub>x</sub> 键(如在 SiF<sub>4</sub>中)的存在,以及电负性差大等因素有关。通常氟与第二周期非金属元素成键时,如果该元素的原子半径较大,电负性较小或没有孤对电子对时,如硼、碳原子,键能应该较大。

此外,由于 F<sup>-</sup>半径小,当形成氟合物时,往往有利于增加配位数,同时,由于氟合物具有较大晶格能和生成热。因此,在氟与某些多价态元素形成氟化物时,往往可形成最高氧化态的氟化物。例如砷与氟可生成 AsF<sub>3</sub> 及 AsF<sub>5</sub> 化合物,而其它卤素仅与 As 形成 AsX<sub>3</sub> 化合物。高氧化态的 AsCl<sub>5</sub> 是在 1976 年于 -105℃ 下用紫外线辐照 AsCl<sub>3</sub>, 在液氯中制得的,所得产品 AsCl<sub>5</sub> 在 -50℃ 分解。又例如,在 Pb(IV) 的卤化物中, PbF<sub>4</sub> 是特征卤化物,而 PbCl<sub>4</sub> 只存在于低温, PbBr<sub>4</sub>、PbI<sub>4</sub> 都不能形成。

## 2. 卤素与一些还原剂的反应

卤素与一些还原剂如 H<sub>2</sub>S (S<sup>2-</sup>)、SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等反应。例如:

