

氯的含氧化合物 生产与应用

方贤达 编著

ClO

ClO_3

ClO_2

ClO_4



化学工业出版社

Cl

氯的含氧化合物生产与应用

方贤达 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

氯的含氧化合物生产与应用 / 方贤达编著. — 北京: 化学工业出版社, 2003.12
ISBN 7-5025-5056-9

I. 含… II. 方… III. ①氯-氧化物-生产②氯-氧化物-应用 IV. TQ124.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 118142 号

氯的含氧化合物生产与应用

方贤达 编著

责任编辑: 叶铁林

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 13 1/4 字数 362 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5056-9/TQ·1880

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书全面论述了氯的含氧化合物的性质、制备方法、生产工艺、应用、安全和技术经济，其中包括许多应用价值很高的氯的含氧化合物，如作为消毒杀菌剂、漂白剂的一氧化氯、次氯酸、次氯酸钠、次氯酸钙、漂白粉；应用于农药、医药和染料的三氯化磷、氧氯化硫、氯乙酸、氯乙酰氯、苯甲酰氯、苯磺酰氯；作为消毒剂、除臭剂、漂白剂的二氧化氯；作为氧化剂的氯酸钠、作为干燥剂的高氯酸镁等金属高氯酸盐；作为高性能推进剂的有机含氧氯化物高氯酸羟胺、高氯酸硝酰以及非金属高氯酸盐、配合物等50多种氯的含氧化合物。

本书内容全面系统，实用性强。打破了以往氯的含氧化合物的编排格局，全面涵盖了氯的含氧化合物。

本书面向无机盐化工生产、医药卫生用品生产、食品、洗涤等行业的技术人员及有关院校师生。

前 言

虽然人类已发现许多氯的含氧化合物，可是早期仅氯酸盐（具体上说是氯酸钾）在烟火业有些用途。20 世纪 80 年代，性能优良、安全的高氯酸钾代替了氯酸钾；新型漂白剂二氧化氯、亚氯酸盐的出现，促使氯酸盐的生产从钾盐转向钠盐，产量和生产技术更是突飞猛进地发展。由于近来新发现许多有应用价值的含氧氯化物，本人企望将它们做一全面的表述，故编纂本书。

本书中各章节特意增加了有关技术经济方面的内容，郭艳云副教授参与其中的工作。此外，参加本书撰写的还有化工和金融硕士研究生方欢、福州晨光化工研究所王世和所长、福建省图书馆邱玉朗副研究员等。

借此机会，感谢我钦佩的老师、原中国科学院卢嘉锡院长和他早期第二位研究生卢宗兰教授给过我的启蒙。我永远记得我的导师、我国氯酸盐技术先驱、福州大学曹大为教授给我提出的指正；我的导师、福州大学孙赤教授级高级工程师给过我的指导；我的老领导陈增柏高级工程师给过我的帮助。还要感谢化学工业出版社责任编辑给我的诸多帮助和支持，因为有他们，我的治学道路才得以顺畅。

方贤达
2003 年 11 月

目 录

0. 总论	1
1. 一氧氯化物	4
1.1. 一氧化氯	4
1.2. 次氯酸	7
1.3. 次氯酸钠	11
1.4. 次氯酸钙	34
1.5. 漂白粉	46
1.6. 漂白液	51
1.7. 次氯酸锂	53
1.8. 次氯酸镁	55
1.9. 氧氯化铋	56
1.10. 氧氯化锑	57
1.11. 氧氯化锆	61
1.12. 氧氯化碳	64
1.13. 氧氯化磷	70
1.14. 氧氯化硫	73
1.15. 其他氧氯化化合物	77
1.16. 次氯酸酯	79
1.17. 氯乙酸	81
1.18. 氯乙酐氯	94
1.19. 苯甲酐氯	109
1.20. 其他一氧氯化物	120
2. 二氧氯化物	124
2.1. 二氧化氯	124

2.2. 亚氯酸	199
2.3. 亚氯酸钠	200
2.4. 亚氯酸钡	213
2.5. 二氧氟化氯	213
2.6. 硫酰基氯氟	214
2.7. 硫酰氯	215
3. 三氧氯化物	223
3.1. 概说	223
3.2. 氯酸	224
3.3. 氯酸钠	225
3.4. 氯酸钾	259
3.5. 氯酸镁	265
3.6. 氯酸钙	270
3.7. 氯酸铵	272
3.8. 氯酸钡	273
3.9. 氯酸银	274
3.10. 其他氯酸盐	275
3.11. 氯磺酸	277
4. 四氧氯化物	292
4.1. 概说	292
4.2. 高氯酸	293
4.3. 高氯酸钠	300
4.4. 高氯酸铵	314
4.5. 高氯酸钾	319
4.6. 高氯酸锂	323
4.7. 高氯酸镁	328
4.8. 高氯酸镍	329
4.9. 其他金属高氯酸盐	331
4.10. 非金属高氯酸盐	341
4.11. 高氯酸盐配合物	344

5. 其他含氧氯化物 355

5.1. 高氯酸亚硝酰 355

5.2. 高氯酸硝酰 356

5.3. 高氯酸羟胺 357

5.4. 焦硫酸二氯 361

5.5. 六氧化氯 362

5.6. 七氧化氯 363

6. 电解设备 367

6.1. 电解槽 367

6.2. 阳极 378

6.3. 阴极 390

6.4. 钛材 395

7. 技术参数 400

7.1. 本书常用公式符号 400

7.2. 溶解度 401

7.3. 物理与热化学数据 408

参考文献..... 411

0. 总 论

氯在其含氧化合物中具有正的氧化值，多数氯的含氧化合物是强氧化剂。在氯的含氧化合物中，氯的氧化物最不稳定，其次是氯的含氧酸，氯的含氧酸盐、酯和其他含氧氯化物则比较稳定。其主要品种见表 0-1。

表 0-1 氯的含氧化合物

分 类	示 例
氧化物	Cl_2O , Cl_2O_3 , ClO_2 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7
酸	HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4
盐	NaClO , NaClO_2 , NaClO_3 , NaClO_4
氧氯化物	SbOCl , COCl_2 , POCl_3 , SeOCl_2 , $(\text{ZrO})\text{Cl}_2$, $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{n+2}$ CrO_2Cl_2 , SOCl_2 ,
酯	其通式为 ROCl
氯代酸	CH_2ClCOOH , HOSO_2Cl
酰氯	CH_2ClCOCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, SO_2Cl_2
配合物	$\text{Sm}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}_2(\text{Pro})_6(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ClO}_4)_6$, $\text{RE}_3(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_5(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{TBSO})_7(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Eu}_{1-x}\text{Er}_x)(\text{DPSO})_2(\text{ClO}_4)_5$
其他	$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, SOClF , COClF , $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$, NOCl , SO_2ClF , FCIO_2

注：1. 氧化物中还可能含有 ClO 、 ClO_4 等形式的含氧化合物。

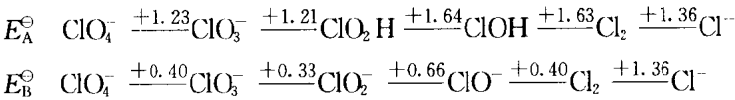
2. 以钠盐为例说明氯的含氧酸盐。

3. 为便于查询，本书对一些罕见化合物特别列出 CAS 登录号。

氯的氧化物中，随着氯的氧化值的增加，热稳定性增大、氧化能力降低。被人们研究较多的是 Cl_2O 、 ClO_2 和 Cl_2O_7 ，其余的氧化物不稳定、难以制得，故研究较少。 O_3 与 ClO_2 作用可得

Cl₂O₆，它极不稳定，即使在其熔点（3.5℃）也会分解，与有机物或其他还原剂反应时发生爆炸，与水或碱反应生成氯酸根和高氯酸根离子的混合物。

随着氯的氧化值的增加，各种氯的含氧酸的热稳定性增大，氧化性减弱，酸性增强。氯的含氧酸及其盐在酸性溶液中作为氧化剂被还原为氯离子时，它们的氧化性从次氯酸到高氯酸递减。并且，次氯酸、亚氯酸以及氯酸都容易发生歧化反应。这些可从下列标准电极电位值 $E^\ominus$ （25℃）看出：



次氯酸、亚氯酸和氯酸均不能借浓缩获得无水酸，惟高氯酸能分离出无水物。ClO₄⁻ 离子极难与金属离子形成配合物，这可能是由于氯与氧间有极强的双键性质，负电荷定域在中心氯原子处。

在氯的各种含氧化合物中，除了高氯酸以外，仅含氧酸盐可作为商品出售。其中又以氯酸钠、氯酸钾、亚氯酸钠、次氯酸钠、次氯酸钙（包括漂白粉和漂粉精）、高氯酸铵和高氯酸钾数量较大。氯的含氧酸盐主要用途是作漂白剂、氧化剂和爆炸品类。

在氯的含氧化合物中，最稳定的是氯原子处于最低和最高两种氧化态。高氯酸和高氯酸盐中的氯原子氧化数值是+7价，因此高氯酸和高氯酸盐相对比较稳定。

有一些非金属化合物与氯的含氧酸形成的物质，被认为是非金属的含氧酸盐，例如，有 NO₂ClO，ClO₃ClO 以及ⅥA族元素S，Se，Te等羟基含氟氧酸（HOSO₂F，HOSO₂CF₃，HOSF₅，HOSeF₅和HOTeF₅）衍生的次氯酸盐，见表0-2。

表 0-2 非金属次氯酸盐

化合物	CAS 登录号	沸点/℃	熔点/℃	密度(℃)/(g·cm ⁻³)
NO ₂ ClO	[14545-72-3]	18	-107	(21.2) 1.75
ClO ₃ ClO	[27218-16-2]	44.5	-117	

续表

化合物	CAS 登录号	沸点/℃	熔点/℃	密度(℃)/(g·cm ⁻³)
SO ₂ FCIO	[13537-84-8]	45.1	-84.3	(20.0)1.711
SO ₂ CF ₃ ClO	[23213-87-8]			
SF ₅ ClO	[22675-70-3]	8.9		
SeF ₅ ClO	[39961-91-6]	31.5	-115	
TeF ₅ ClO	[41524-13-4]	38.5	-121	
OSF ₅ ClO	[28249-49-3]	26.4	-130	
OCF ₃ ClO	[32755-26-6]	-22	-132	

1. 一氧化氯化物

1.1. 一氧化氯

1.1.1. 性质

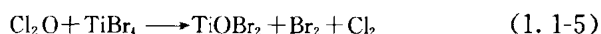
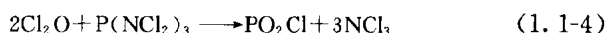
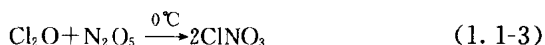
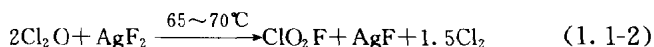
一氧化氯 (chlorine monoxide) [7791-21-1], Cl_2O , 相对分子质量 86.905, 又称氧化二氯 (dichlorine oxide), 可看成是无水的次氯酸, 即次氯酸酐。常温下它是棕黄色气体, 在温度 $-100 \sim 15^\circ\text{C}$ 范围内, 压力超过其蒸气压时, 可被凝缩成红褐色的液体。一氧化氯很容易溶于水, 形成橙黄色的次氯酸溶液。一氧化氯的物理性质数据见表 1.1-1。

表 1.1-1 一氧化氯物理性质

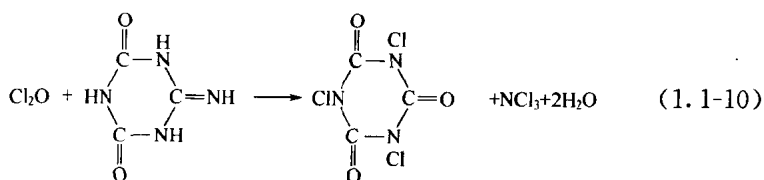
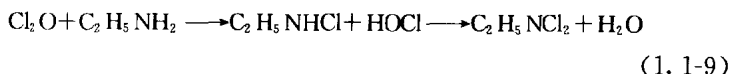
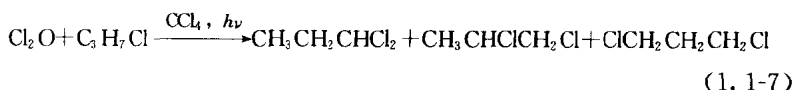
项 目	数 值
沸点/ $^\circ\text{C}$	2.0
熔点/ $^\circ\text{C}$	-120.6
溶解度(-9.4°C)/(g/100g H_2O)	143.6
汽液平衡常数[3.46°C , kPa/(mol/L)], $K = [\text{Cl}_2\text{O}]_{(\text{g})} / [\text{Cl}_2\text{O}]_{(\text{aq})}$	14.23
汽化潜热(从蒸气压数据计算出)/(kJ/mol)	25.9
标准生成热/(kJ/mol)	80.3
标准溶解热/(kJ/mol)	36.6
标准生成自由能/(kJ/mol)	97.9
摩尔熵/[J/(mol·K)]	265.9
摩尔热容/[J/(mol·K)]	45.40

一氧化氯是脱水的次氯酸，这两种化合物很容易相互转化。一氧化氯可以与许多无机物质反应，例如与 N_2O_5 反应是生成 ClNO_3 的一种方便的路线，与 SO_3 和 AsF_5 反应可生成阴离子配合物，与金属卤化物反应生成卤氧化物等。

一氧化氯与一些无机物的反应举例如下。



一氧化氯可以与一些有机物反应，举例如下。

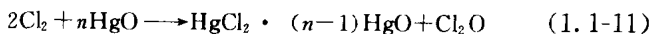


1.1.2. 制备方法

早期制备一氧化氯是将浓次氯酸用无水硝酸钙或五氧化二磷脱水制得。

也可用减压蒸馏、空气汽提的方法使 HClO 脱水制得。

但大多数是用氯气与氧化汞于 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 下在管式反应器内反应制得。

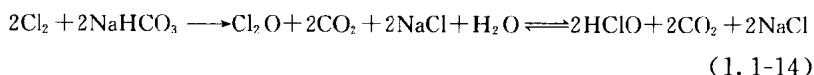
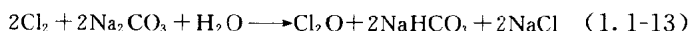


该反应剧烈、放热，副反应还生成氯化汞和氧。为提高产率，反应器须冷却。可以用空气或氮气冲稀氯气，也可以用砂、碎玻璃、浮石、碎砖或者硅藻土掺和氧化汞，以便控制反应。氧化汞事先要经过干燥，用过的氧化汞可以再生回收利用。

如要制取液态的一氧化氯，将上述反应生成的气体通过一个用干冰和氯仿冷却的阱即可。如果用过量的氯气在 -78°C 低温下与 HgO 反应，产率较高^[1]，其反应式为：

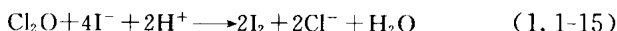


较大规模制造 Cl_2O 的方法是用 Cl_2 和湿碳酸钠于塔式或旋转管式反应器内反应^[2] 或者采用湿空气稀释的 Cl_2 与活化的纯碱反应，产率较前者高^[3]。反应式如下：



1.1.3. 分析方法

一氧化氯的分析可以用碘量法与氯气一起测定；若需要单独的一氧化氯含量，可从酸的消耗量直接计算出来^[4]。反应式为：



采用气相色谱方法也可以分析一氧化氯的含量^[1]。

1.1.4. 应用

由于一氧化氯不稳定，难以作为商品出售，不具备大规模工业应用条件。正在探索中的应用是：

作为制造高效次氯酸钙的中间体；

作为杀菌剂用于灭菌^[5]；

作为纸浆和织物的漂白剂^[6,7]；

用于制备氯代异氰尿酸^[8]。

1.1.5. 安全

气态一氧化氯极不稳定，在 3.8°C 时即可逐步分解，在光的作

用下可促使其加速，并且可由于火花或加热而引起爆炸。在很弱的日光下，气态一氧化氯在氧气中的浓度越大，爆炸越猛烈。

液态一氧化氯对撞击敏感，可因撞击而引起爆炸性分解。

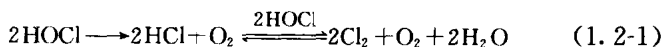
一氧化氯在热和光作用下，一般分解为 Cl_2 和 O_2 。在温度 23°C 、压力 101kPa 时，一氧化氯在氧气中的爆炸极限摩尔分数为 23.5% 。摩尔分数在 $25\% \sim 30\%$ 范围内时，爆炸比较和缓，但在此范围以上的高含量情况下，爆炸逐渐转为强烈爆炸。

1.2. 次氯酸

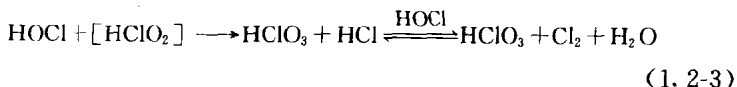
1.2.1. 性质

次氯酸 (hypochlorous acid) [7790-92-3]， HClO ，相对分子质量 52.46 ，是极为活泼的强氧化剂，具有良好的漂白性能，但极不稳定，只能存在于稀的水溶液中^[9]。次氯酸的水溶液呈弱酸性，含有少量 Cl_2O ，故呈黄色。 0°C 时 1mol/L 次氯酸水溶液在暗处存放，每天大约有 0.3% 左右的次氯酸发生分解。若是在 20°C 时，分解率高 10 倍。

次氯酸的分解有两种方式，并随溶液的浓度、温度、 pH 值和光线的增强而加快。第一种分解方式最终产物生成 Cl_2 和 O_2 。

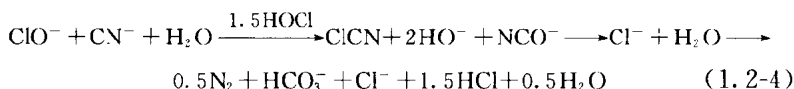


第二种分解方式经中间产物亚氯酸，最终生成盐酸和氯酸。



在有杂质或催化剂存在的情况下，次氯酸水溶液的分解度加快。

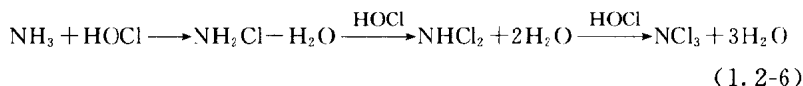
次氯酸和次氯酸根离子能氧化许多无机物质， CN^- 被氧化后经中间产物 ClCN 并进一步被 HOCl 氧化成氮和碳酸氢盐以及少量的 N_2 和 NCl_3 ，可应用于含氰废水的治理。



次氯酸能与过氧化氢反应，经过中间产物过氧次氯酸，生成盐酸，放出氧。



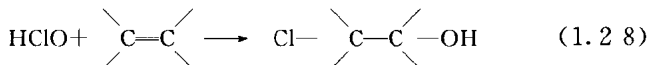
次氯酸与氨反应生成氯胺，氯胺分解后可再生成次氯酸，此特性可应用于卫生消毒。



次氯酸及次氯酸根离子能将 Br^- 和 I^- 氧化成含氧酸根离子，也能将氯、硫、氮的低价含氧酸氧化成高价含氧酸。

次氯酸还能将某些有机物（如甲酸、草酸等）完全氧化成为无机物（二氧化碳和水）。

次氯酸与有机物的反应有：在碳和氮原子上的氯化、氧化、加成和成酯等。氯气通入水中形成的 HClO 与烯烃反应，生成氯醇。



这个反应有较大的工业应用意义。该反应的主要副产物是二氯化物和醚。但是纯的次氯酸与烯烃反应速度很慢，在酸和次氯酸根离子存在下，反应可加速进行。

次氯酸与炔反应生成二氯酮。



次氯酸和氰尿酸盐反应可得一氯代异氰尿酸盐、二氯代异氰尿酸盐或三氯异氰尿酸。例如，氯气与水反应得到次氯酸，接着与氰尿酸三钠反应制得三氯异氰尿酸。



次氯酸水溶液的物理性质见表 1.2-1。

表 1.2-1 次氯酸水溶液的物理性质

项 目	数 值
离解常数(25℃)	2.90×10^{-8}
离解能/(kJ/mol)	15.3
中和热/(kJ/mol)	15.1
平衡常数[0℃, $2\text{HOCl}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$]	3.55×10^{-3}
生成热/(kJ/mol)	-120.9
自由能/(kJ/mol)	-79.9
摩尔熵/[J/(mol·K)]	142.3
溶液密度(10℃)/(g/cm ³)	
1mol/L	1.02
2mol/L	1.05
4mol/L	1.09
6mol/L	1.14
酸性溶液中还原标准电位/V	
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 0.5\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49

表 1.2-2 列举了次氯酸和次氯酸盐氧化-还原某些反应动力学参数。

表 1.2-2 次氯酸和次氯酸盐反应动力学参数

氧化剂	还原剂	氧化产物 ^①	25℃lgK ^②	ΔE/kJ ^③	lgA/(J/K)	活化熵/ΔS
OCl^-	IO_3^-	IO_4^-	-5.04	109.2	14.1	16.8
OCl^-	OCl^-	ClO_2^-	-7.63	103.8	10.6	-52.3
OCl^-	ClO_2^-	ClO_3^-	-5.48	87.0	9.8	-66.9
OCl^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	3.93	31.4	9.4	-73.2
HOCl^-	NO_2^-	NO_3^-	0.82	27.2	5.6	-146.4
HOCl^-	HCOO^-	H_2CO_3	-1.38	28.0	3.5	-186.2
HOCl^-	Br^-	BrO^-	3.47	18.8	6.8	-123.4
HOCl^-	OCN^-	HCO_3^- , N_2	-0.55	63.2	10.5	-52.3
HOCl^-	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$	CO_2	1.20	62.8	12.2	-20.9
HOCl^-	I^-	IO^-	8.52	3.8	9.2	-77.4

① 还原产物为 Cl^- ；

② K 是二级速度常数 $[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]^{-1}$ ；

③ ΔE 是阿累尼厄斯方程 $k = Ae^{-\Delta E/RT}$ 中的活化能。