

普 通 化 学

(初 稿)

第 六 分 册

南开大学无机化学教研室申泮文編著

高 等 教 育 出 版 社

本書系天津市廣播函授大學化工專業用的試用教材，由天津南開大學無機化學教研室申沅文編寫。

全書共分二十章，前十章為理論部分，後十章為敘述部分，以分冊出版。本書系第六分冊，內容講述週期系第七族和第六族諸元素以及氧化還原反應和催化作用等。

本書適用於函授大學化工專業，亦可供業餘大學、半工半讀學校有關專業以及幹部自學時參考。

普 通 化 學

(初 稿)

第六分冊

南開大學無機化學教研室申沅文編著
高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號
(北京市書刊出版業營業許可証出字第054號)
人民教育印刷廠印裝 新華書店發行

統一書號13010·626 開本 850×1168 1/32 印張 2 7/16
字數 58,000 印數 3,501—10,500 定價 (6) 0.26
1959年5月第1版 1959年10月北京第2次印刷

第六分册目录

第十一章 周期系第七族

§ 1. 卤族元素·····	186
§ 2. 氧化还原反应·····	206
§ 3. 锰分族·····	219

第十二章 周期系第六族

§ 1. 硫·····	227
§ 2. 催化·硫酸工业·····	238
§ 3. 硒分族·····	245
§ 4. 钼分族·····	249

乎应和錳分族更类似(見第十章)。

§ 1. 卤族元素

卤族元素的通性 第七主族元素氟、氯、溴、碘和砷被称为卤族元素或造盐元素,因为它们碱金属盐是典型的盐类如氯化鈉。前四种元素比較常見。氟和氯是气体,溴是揮發性液体,而碘是固体。这些元素的化学性質和它們有 7 个价电子是密切相关的。它們倾向于加合一个电子而形成惰性气体的 8 电子結構。随着原子半徑的增大,即由氟过渡向碘,卤原子对电子的引力逐漸减弱,这可以由表 14 中所示的电离势和电子亲合势数值的遞减看出来。电离势是指从气态原子上击落一个外層电子使原子轉变为(+1)离子所需的外加能量,从这个数值可以看出該原子与外層电子結合的能力,也可以表示該原子失去电子而轉化为正离子的难易程度。例如,鈉原子的电离势为 5.138 伏特,而氯原子的电离势为 12.95 伏特,表示鈉原子很容易轉化为(+1)阳离子(气态的),而氯

表 14. 卤素的通性

名 称	氟	氯	溴	碘
符号.....	F	Cl	Br	I
原子序数.....	9	17	35	53
电子結構.....	2,7	2,8,7	2,8,18,7	2,8,18,18,7
价的表现.....	-1,0	-1,0,1,3,5,7	-1,0,1,(3),5	-1,0,1,3,5,7
气态原子的电离势(伏特)	17.34	12.95	11.80	10.6
电子亲合势(千卡).....	92	85	77	72
原子共价半徑(Å).....	0.72	0.994	1.142	1.334
X ⁻ 离子半徑(Å).....	1.33	1.81	1.93	2.20
X ⁺ 离子半徑(Å).....	0.07	0.26	0.39	0.50
非金属性与氧化性	逐漸减弱 →			
HXO ₄ 的酸性	减弱 →			

原子則很不容易。因此，电离势也是和元素的金属性与非金属性有关的数值。电子亲合势是指一种元素的中性原子和外加电子相结合而转化为阴离子时所放出的能量。从电子亲合势的数值可以看出原子转化为阴离子的难易程度。当元素的非金属性越强，原子半径越小，它和外来电子结合得越牢固，那么放出的能量就越大。由于电子亲合势依 $F-Cl-Br-I$ 的次序逐渐减小，在这个序列中每一个前面的卤素可以从后面一个卤化物中取代出自由的卤素来。由于卤素原子具有很高的电子亲合势，它们都是强的氧化剂， $X_2 + 2e = 2X^-$ ，在其中氟是化学家可能得到的最强的氧化剂。

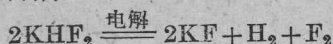
除了氟之外，所有的卤素都能呈显正价，它们的最高的正价是 7 价，最高氧化物是 X_2O_7 。

在自然界中的分布和我国的资源 卤族元素在自然界中都以化合物的形式出现，它们在地壳中的分布量(原子克拉克值)分别是：氟 0.02%；氯，0.02%；溴， $3 \times 10^{-5}\%$ ；碘， $4 \times 10^{-6}\%$ 。碲仅以极微少的量存在于放射性矿物中，而且会很快地分解掉。人们对于这个元素的認識，只是从 1940 年以人工合成的方法得到它之后才开始的，目前对于它的性质还了解得很少。

氟的主要矿物有萤石 CaF_2 和冰晶石 Na_3AlF_6 。我国的萤石矿藏特别丰富，各省都有出产，以浙江产的最为有名。我国还有很丰富的磷灰石矿，其中含有氟；又包头的白云鄂博大铁矿中也含氟，这都是值得注意的资源。氯主要以氯化钠的形式存在于海水中，我国有很长的海岸线，拥有远东闻名的大盐场，内地还有西南的井盐和西北的湖盐和岩盐。1958 年的食盐产量已达一千万吨，而今年(1959)的盐产量预计为二千万吨。溴以溴化钾或溴化钠的形式出现在从海水晒制食盐后的卤水中，在四川的井盐卤和西北的盐湖水中也都含有溴。碘除了以盐的形式存在于石油田的井水之外，主要是以有机化合物存于海藻中。人体内也有碘，主要存在于甲状腺中，人的食物中若日久缺乏碘，就会患甲状腺肿大症。

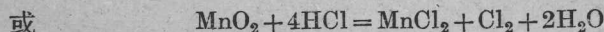
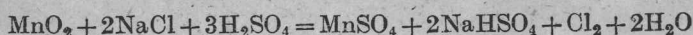
(大脖子病),并且会影响到智力衰弱和机能减退。

自由元素的制备和用途 氟是最活泼的非金属,在所有的元素中,它和电子的结合力最强,因此不能用任何化学方法将氟从化合物中提取出来,只能用电解法来制造自由的元素氟。通常是在 220° 的温度下在铜制的电解槽中以石墨为阳极,容器为阴极电解熔化的 KHF_2 来制备氟:

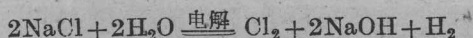


单质氟的工业制造目前属于尖端技术,因为氟用于制造含氟高分子化合物,制备铀的氟化物来分离原子能裂变同位素 U^{235} ,以及用液态氟作为火箭燃料的高能氧化剂等。

氯 在酸性溶液中用氧化剂如二氧化锰和氯化物作用就可以得到氯:



在工业上氯是用电解法来制造的。用石墨为阳极、铁网为阴极、石棉作隔膜将饱和的食盐水溶液进行电解,在阳极上即得到氯,阴极上得到氢氧化钠和氢气。

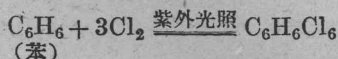


电解食盐工业是一种重要的基本化学工业,因为电解时生成的氯、氢氧化钠和氢气都是重要的化工原料。我国较大的电解食盐厂有天津的大沽化工厂、天津化工厂,大连的大连化工厂,上海的天源化工厂,山西的太原化工厂等。在1958年的大跃进中,天津化工厂职工们创立了一套土法电解食盐的工艺过程,中央化工部为它建立了标准设计^①,在全国各地大规模推广。由于我国无论在沿海或内地,都有丰富的盐产,所以这个工业的遍地开花,是指日可待的。这样也就可以更好地在化学工业方面贯彻党的六中

① 见1958年全国工业交通展览会化工馆资料:食盐电解系统土法生产报告。

全会決議中关于办工业两条腿走路的方針。

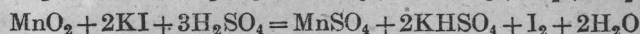
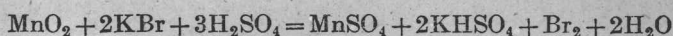
氯应用于制造漂白粉、漂白紙浆和布匹、合成盐酸、飲水消毒等。其他如制造染料、炸藥、有机溶剂、化学試剂、提煉稀有金屬等方面也都要消費許多氯气。目前在我国氯气主要用于制造农业杀虫剂,特别是六六六和滴滴涕(D. D. T.),例如



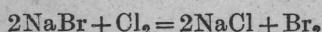
現在我国六六六的产量占世界第一位。

氯在常溫下加压,便成黄色液体。保存或运输时,将它以 6 个大气压的压力装入鋼瓶中。

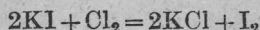
溴和碘也可以用二氧化錳在酸性溶液中与溴化物和碘化物作用来制备:



在工业上則用氯气通入于鹵水中来制备溴:



使氯气和海藻灰(含碘化鉀)作用則可制得碘:



溴主要用于制造含溴的有机化合物; 碘則在医藥中用为消毒剂, 碘化物有防止和医疗甲状腺腫的功能, 碘又用于合成某些种染料。

卤素的物理性質 今将卤素的物理性質对比在下表中:

表 15. 卤素的物理性質

化学式	分子量 (正整数)	常 态 下 的		熔点°C	沸点°C	核間距 (Å)	离 解 能 (千卡/克分子)
		聚集状态	顏 色				
F ₂	38	气 体	几乎无色	-218	-187	1.44	72
Cl ₂	71	气 体	黄 綠	-101	- 34	1.98	58
Br ₂	160	液 体	紅 棕	- 6	59	2.28	46
I ₂	254	固 体	黑 紫	113	184	2.66	36

氟与水激烈地反应，但氯、溴、碘都能溶在水中。氯和溴的水溶液叫做氯水和溴水，溶液的颜色都和气态的氯和溴相似（分别为黄绿色和棕红色）；而碘溶液则显暗灰色。碘只有在有机溶剂如四氯化碳、二硫化碳或苯中，才显有本身蒸气的紫色。溴和碘在有机溶剂中的溶解度都很大，而在水中的溶解度却都很有限（在常温下溴在水中的溶解度为每升 35 克左右，碘则为每升 0.3 克，氯的溶解度较大，每一体积水能溶解 2 体积的氯）。碘有一个特性是能溶解在碘化钾 KI 的溶液中，这是由于在溶液中形成了所谓多卤化物 KI_3 的缘故，利用这个原理可以配制相当浓的碘溶液。

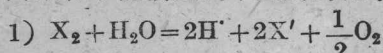
气态的卤素都有刺激嗅，会刺激气管粘膜，产生窒息作用。吸入较多的卤素蒸气会发生严重中毒，甚至造成死亡。此外，溴和碘沾着皮肤时会造成难以痊愈的灼伤，所以使用自由的卤素时应特别小心，并必须带橡皮手套，实验须在有效的通风橱中进行。

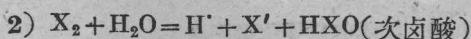
根据蒸气密度的测定，卤素的分子都是由双原子组成的。当加热到很高的温度时，它们的双原子分子便逐渐地离解为单个的原子。碘分子最容易离解为原子，在低于 700° 时，这种离解便已很显著了。由碘至氟，卤素分子能被离解的程度逐渐变难，这可以从表 15 中所列的离解能数据中看出来。

卤素的化学反应 卤素的化学性能和它们的原子结构有关，这已在前面提到过。氟和氯能够和所有的金属作用，但溴和碘却只能和贵金属以外的金属化合。反应结果都生成卤化物。氟除了不能和氮、氧、碳直接化合之外，能和其余的非金属化合；氯则不能和氮、氧、碳直接化合。溴和碘的反应性能则又较弱。

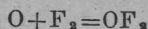
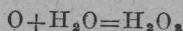
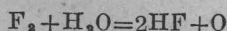
卤素都能和碳氢化合物（烃类）作用，产生氢卤酸和卤代烷：例如， $C_nH_{2n+2} + Cl_2 = C_nH_nCl + HCl$ 。和不饱和化合物直接加合，如： $C_nH_{2n} + Cl_2 = C_nH_{2n}Cl_2$ ， $CO + Cl_2 = COCl_2$ ，等等。

卤素和水能发生两个重要的化学反应：

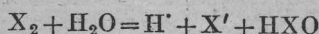




由氟至碘, 这些反应逐渐减弱, 而逆向反应逐渐加强。对碘来说, 反应则在很大程度上向右进行。氟与水的反应很激烈, 不仅放出氧, 而且会放出氟化氧 OF_2 、过氧化氢和臭氧:

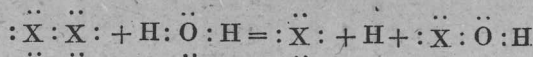


对于第(2)种反应, 即卤素的水解反应来说, 由氟至碘, 反应进行的程度也逐渐地不能趋于完全。氟基本上不进行这个反应, 因为第(1)种反应过于猛烈了。氯、溴、碘则建立反应平衡,



$$K = \frac{[H'] [X'] [HXO]}{[X_2]}$$

在 25° 时反应平衡常数各为: Cl_2 , 4.8×10^{-4} ; Br_2 , 5×10^{-9} ; I_2 , 3×10^{-13} 。加入酸时, 反应向左进行; 而加入碱时反应向右进行。这个平衡移动关系可以从如下的具体反应中看出, 漂白粉(次氯酸钙)加入盐酸时放出氯; 而氯和氢氧化钠作用时完全转化为氯化钠和次氯酸钠。可以用电子反应式来说明这个水解反应:



卤素的重要化学反应彙列在表 16 中。

卤化氢和氢卤酸 卤素和氢的化合物通称为卤化氢, 它们的水溶液具有强烈的酸性, 通称为氢卤酸, 其中氢氯酸常用它的俗名“盐酸”。氢卤酸的盐通称为卤化物, 例如 $NaBr$ 称为溴化钠, 等等。

表 16. 卤素的重要化学反应

化 学 反 应 方 程 式 X=卤素	附 注
$nX_2 + 2M = 2MX_n$	M指大多数金属, n 为此金属的价。
$X_2 + H_2 = 2HX$	反应剧烈程度 F—Cl—Br—I 依次递减
$2X_2 + 2H_2O = 4H^+ + 4X^- + O_2$	反应剧烈程度 F—Cl—Br—I 依次递减
$X_2 + H_2O = H^+ + X^- + HXO$	氟无此反应
$X_2 + C_nH_{2n} = C_nH_{2n}X_2$	氯溴适于这个反应
$X_2 + H_2S = S + 2HX$	X 为 Cl, Br, I
$X_2 + CO = COX_2$	X 为 Cl, Br
$X_2 + SO_2 = SO_2X_2$	X 为 F, Cl
$3X_2 + 8NH_3 = 6NH_4X + N_2$	X 为 F, Cl, Br
$3X_2 + 2P = 2PX_3$	与 As, Sb, Bi 也有同样反应
$X_2 + PX_3 = PX_5$	碘无此反应
$X_2 + 2S = S_2X_2$	X 为 Cl, Br
$3X_2 + S = SX_6$	X 为 F
卤素 F—Cl—Br—I 的依次取代:	
$2Cl^- + F_2 = Cl_2 + 2F^-$	
$2Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2Cl^-$ 等等。	

卤化氢和氢卤酸的制备

卤化氢可以用如下几种方法来制备:

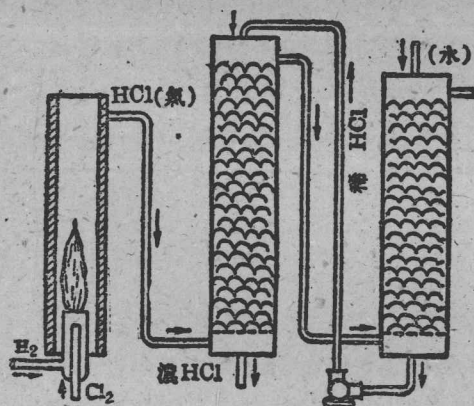


圖 46. 合成盐酸的装置圖解。

1) 元素的直接化合 氟和氢因为直接發生爆炸性化合, 所以不能利用来制备氟化氢。現代在工业上生产的氯化氢却是用直接化合的方法制造的。将电解食盐溶液所得的氯气和氢气通入石英砌成的塔中

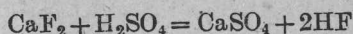
(圖 46), 气体从一特制的噴嘴放出并进行燃燒, 就得到 HCl 气。

令这气体通入吸收塔用水来吸收，就得到盐酸。用这种方法得到的盐酸称为合成盐酸。

我国在解放的初期，电解食盐工业还用这个方法制盐酸。后来由于农藥的需要，氯气大部分用于制造农藥，所以現在一般都不再用直接合成的方法来制造盐酸了。

在實驗室中也可以用溴或碘和氢直接化合来制备溴化氢和碘化氢，但在反应中需要采用催化剂(常用铂为催化剂)。除了特殊用途外，在工业上一般不制造 HBr 或 HI ，因为它们和盐酸相比价格昂贵，而且在空气中不稳定。

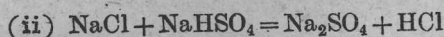
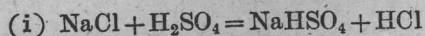
2) 用硫酸作用于卤化物 可以利用濃硫酸和卤化物的双分解反应来制备卤化氢。在工业上这个方法用于制备氢氟酸和盐酸：



螢石

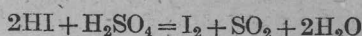
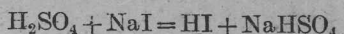
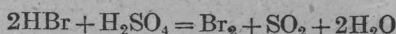
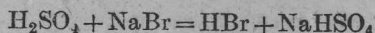
这个反应在銅反应器中进行，用鉛容器盛受氢氟酸。因为銅和鉛与 HF 作用表面上生成，一層不溶的氟化物 CuF_2 和 PbF_2 ，保护反应器或容器不再受侵蝕。

濃硫酸和氯化鈉的反应可以分两步进行：



第一步反应很容易进行，但第二步反应需在 500° 的高溫下才能进行。所以在實驗室中用玻璃器皿制 HCl 时只能完成到第一步反应。在工业上則可以令这个反应在耐酸陶器中加高溫进行，使硫酸得到充分利用。但近代因有別的更适宜的方法制盐酸，这个方法已很少采用了。

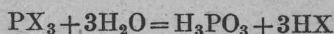
不能用濃硫酸和溴化物或碘化物反应来制备 HBr 和 HI ，因为在 $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ 系列中 HBr 和 HI 有逐漸增强的还原性，它們能被濃硫酸氧化而生成溴和碘：



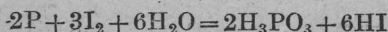
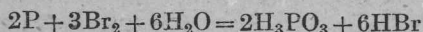
反应进行到一定程度的平衡,而对 HI 来说,反应的平衡点更移向反应的右方。

制 HBr 可以改用較稀的硫酸,而制 HI 則需用沒有氧化性的磷酸来代替硫酸。

3) 卤化物的水解 卤化磷水解可以得到氢卤酸:

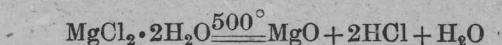


这个方法适宜于在实验室中制备 HBr 和 HI。实际操作上是把溴慢慢地滴到赤磷与水的混合物上,或将水慢慢地滴到赤磷与碘片的混合物上,便会連續地产生溴化氢或碘化氢,将这气体吸收在水中即得相应的氢卤酸。



值得提起的,我国目前广泛采用的一种制盐酸的方法是利用氯化鎂的水解。在从海水晒制食盐的工业中,得到大量的盐滷,从其中提取了溴之后,經蒸濃結晶得到滷塊。其中主要成分是六水合的氯化鎂 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并且还含有鉀盐、芒硝、鈣盐等,是一种丰富的綜合利用的原料。

将滷塊加热溶化在其本身的結晶水中,并繼續加热蒸發到 168°C ,氯化鎂就轉化为二水合物 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这个盐若用 500°C 的过热蒸气处理可以完全水解:



沒有过热蒸气时,直接加热到 800° 以上,也可以極大部分水解。由于我国盐产丰富,滷塊的产量很大,在去年大跃进声中,以土法进行滷塊的水解来生产盐酸便被大規模推广,現在已成为我国生

产盐酸的两种重要途径之一了①②。

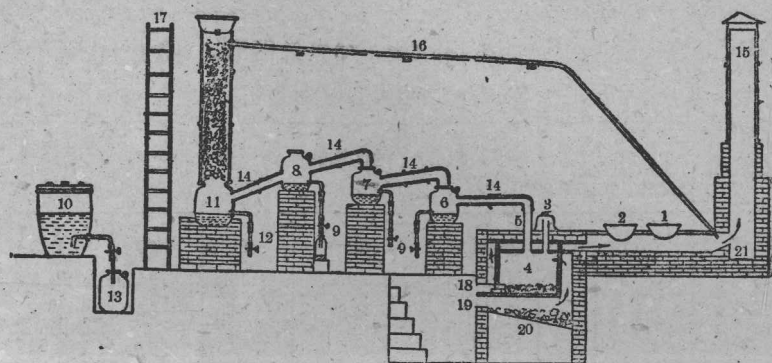
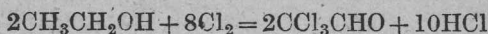


圖 47. 盐渣制盐酸的生产流程图。

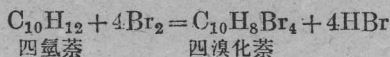
1. 2 予热鍋; 3. 加料口; 4. 反射爐的热解鍋; 5. 出气管; 6. 7. 8. 出酸罐;
9. 12. 出酸口; 10. 混酸缸; 11. 吸收塔; 13. 耐酸罐; 14. 冷却管; 15. 烟囱;
16. 抽气管; 17. 梯子; 18. 扒渣口; 19. 加煤口; 20. 爐条; 21. 落風。

4) 卤素和有机物反应副产氢卤酸 前面曾經介紹过, 卤素和烴类反应可以發生取代反应, 产物之一是卤化氢。在目前, 我国大部分的盐酸是用这个方法制造的。例如, 制造 D. D. T. 的中間体三氯乙醛是使氯气和乙醇作用而制得的, 反应結果生成了大量的氯化氢:



将生成的氯化氢通入于吸收塔中用水吸收, 便制成盐酸, 一般用此法制得的盐酸保持濃度为 30% (重量百分比)。

在实验室中也可以用这个方法制氢溴酸, 例如



不过用这个方法制得的酸含有較多的有机物杂质, 不适宜用于精細工作。

性質和用途 卤化氢都是无色的气体, 有刺激臭味, 在空气中

① 見化学通报 1958 年第 12 期 682 頁“日产 100 公斤的土盐酸厂”。

② 見化学工业部化学工业设计院編: 土法盐酸制造 (年产 60 吨及 140 吨) 小型定型設計。化学工业出版社 1958 年 12 月出版。

和水分結合而發烟，極溶于水；它們的水溶液除了氫氟酸之外，都是強酸。在氫氟酸溶液中由于 HF 分子的高度極性而有締合狀態 $(\text{HF})_x$ ，因而影響了它的電離作用，並顯為弱酸。純的鹵化氫可以

表 17. 鹵化氫的物理性質

鹵化氫	由元素合成時的生成熱 (千卡/克分子)	核間距 (Å)	分子的偶極長 (Å)	熔 °C	沸 °C	在 0.1N 溶液中的電離度(%)
HF	64	0.92	0.45	-83	+20	8.0
HCl	22	1.28	0.17	-112	-84	92.6
HBr	8	1.41	0.12	-88	-67	93.5
HI	-6	1.62	0.05	-51	-35	95.0

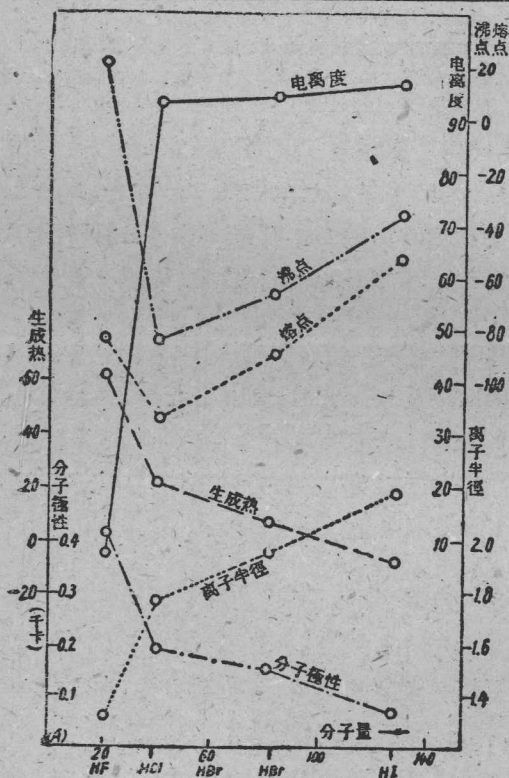


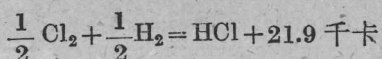
圖 48. 鹵化氫的性質。

液化，液態的鹵化氫的導電率很低，約和純水差不多，但都是極性溶劑。鹵化氫和氫鹵酸的一些性質列在表 17 中。

把表上的數據和鹵化氫的分子量對照起來畫成圖綫（圖 48），可以更清楚地看出鹵化氫隨分子量增大，性質的變化是有規律的。

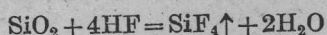
從圖 48 可見，鹵離子的半徑是決定鹵化氫性質的重要因素之一。從氯離子至氟離子，半徑有一突

跃的变小。这个突跃关系便也表现在卤化氢的各种性质上，从氯化氢至氟化氢也有一突跃的变化。例如：分子的极性，由于氟原子极小，HF分子中共用的电子云更偏向于氟的一方，因而HF具有特强的极性，而由HCl至HI，随着卤离子的增大，极性则逐渐均匀地变小。这也就决定了HF分子的缔合而有高的沸点和熔点；但由HCl至HI，随着卤离子半径增大和电子壳层增多，分子间弥散力增大，因而沸点和熔点趋高。同样，HF因分子缔合而电离度甚低，而由HCl至HI，卤离子半径越大就越容易受水的影响而电离，因此HI在同浓度的溶液中是比HBr和HCl为略强些的酸。化合物的生成热是指由元素直接化合成一克分子某化合物时的反应热，例如



表示生成1克分子的HCl时要放出21.9千卡的热，称为HCl的克分子生成热。比较相类似化合物的生成热，可以相对地看出化合物的稳定性。从图48可见，HF的生成热最大，最稳定；而HI的生成热不但小，且为负值，表示它有很大的相对不稳定性。当然，卤化氢由生成热而判断得的相对稳定性，是和各该卤离子的半径大小有密切的关系。

卤化氢的水溶液称为氢卤酸，其中以氢氟酸和盐酸有更大的实用意义。氢氟酸用于刻蚀玻璃（有时也用HF气体），由于HF能和玻璃中的主要组成物二氧化硅 SiO_2 作用生成挥发性的产物：



将要蚀刻的玻璃涂上一层蜡，用尖刀刻出所需蚀刻的图样或刻度，然后用鹅翎蘸了氢氟酸涂抹在刻痕处，俟酸挥发后将蜡刮掉并洗净，就可以得到所要的制件了。工作中应特别注意不要让氢氟酸沾着在皮肤上，否则会造成很痛与难以痊愈的伤害（最好在使用氢氟酸时带上橡皮手套，并在通风橱中工作）。

氢氟酸又用于溶解矿物，特别是溶解复杂的硅酸盐，由于它能

除去 SiO_2 而使硅酸盐被分解, 在定量化学分析中且用氢氟酸来测定 SiO_2 含量。在稀有金属的冶金工艺中, 氢氟酸也有很大的用途。

盐酸是一种重要的工业原料, 用于制造各种氯化物, 清洗金属表面, 食品工业(例如制造味之素), 制造葡萄糖、染料, 自矿物中提取稀有金属等。

常用的浓盐酸其重量百分浓度为 37%, 比重 1.19, 当量浓度近于 12N。蒸发浓盐酸时, 首先有 HCl 气体挥发出来, 水分则挥发得较少, 当溶液浓度降低到 20.24% 时(在 1 大气压下), 就不会再有多余的 HCl 气挥发出来, 蒸馏出来的蒸气和溶液都固定地保持 20.24% (当量浓度近于 6N) 的浓度, 即这时 HCl 和水是物理上不可分离的了。这个混合物的沸点恒定为 110°C , 只要外界大气压不变, 这个混合物的成分和沸点都不会改变, 称为恒沸液。从组成上来说, 这时的成分相当于 $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 但也不能说它是固定的化合物, 因为外界在力改变时, 成分也就发生了变化。因此这种结合是一种物理化学的结合。许多实物都能和水构成恒沸液, 例如其他氢卤酸、硫酸、硝酸、乙醇等。氢卤酸的一些性质见表 18。

卤化物 所有的金属和非金属(除了氧以外)都能生成卤化物。由于氟有最强的氧化性, 元素的氟化物可以表现其最高价。依 $\text{Cl}—\text{Br}—\text{I}$ 的顺序, 氧化性减弱; 另一方面, 它们的负一价离子的还原性依次增强, 所以元素的碘化物往往显为低价化合物。非

表 18. 氢卤酸的一些性质

氢卤酸	在 1 大气压下和 20°C 时的最高浓度(%)	1 大气压下的恒沸液		
		沸 点 $^\circ\text{C}$	百分浓度	比 重
HF	35.3	120	35.37	1.14
HCl	42	110	20.24	1.10
HBr	49	126	47	1.49
HI	57	127	57	1.70

金屬元素和高价金屬元素的卤化物一般多是共价型的化合物，其中除了碳的卤化物外，大都容易水解产生氢氧化物(或含氧酸)和氢卤酸。低价金屬的卤化物則多为离子型的晶态盐。元素的卤化物中以氟化物为最稳定，碘化物最容易分解。

氢氟酸的盐——氟化物大多数不溶于水，而其他氢卤酸相对应的盐則往往能溶于水。不过氟化銀 AgF 能溶于水，而相对应的其他卤化銀 AgCl 、 AgBr 、 AgI 則都不溶于水。有些氟化物和复合氟化物被用作农业杀虫藥和防腐剂，例如 NaF 。

盐型的氯化物 大都易溶于水，因此在實驗室中要使用一种金屬离子来进行反应时，往往就采用它的氯化物。在一般金屬氯化物中只有銀、鉛、一价銅和一价汞的盐(AgCl 、 PbCl_2 、 CuCl 、 Hg_2Cl_2)是难溶的。还有一些碱式盐如 SbOCl 、 BiOCl 也是不溶的。許多氯化物有較重要的实用意义，例如食盐 NaCl 是重要而不可缺少的調味品和工业原料、氯化鉀 KCl 是肥料，氯化鈣 CaCl_2 是脫水剂与干燥剂，氯化汞 HgCl_2 是消毒剂和防腐剂等。

金屬的溴化物和碘化物 大多数易溶于水，金屬的氯化物如果不溶的話，它們的溴化物和碘化物也是不溶的。溴化鈉、溴化鉀和溴化鉍在医藥上用作治疗神經衰弱的鎮靜剂，溴化銀用于制造照象感光胶片和晒象紙。碘化鉀用于治疗甲状腺病。

卤族元素的含氧化合物 卤素不能直接与氧化合，它們的氧化物和含氧酸只能用間接的方法得到。除了氟之外，卤素在含氧化合物中都显正价，其中氯和碘都能达到正七价。所有卤素的含氧化合物都是不稳定或較不稳定的实物，只有含氧酸盐較为稳定。

氟化物 氟能生成相当稳定的氧化物 OF_2 ，或称为二氟化氧，它是用氟作用于 2% 氢氧化鈉溶液时生成的： $2\text{NaOH} + 2\text{F}_2 = 2\text{NaF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。这个化合物是共价的，电子式是： $\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{F}}:$ 。由于氟的負电性大于氧，可以認為在这个化合物中氧是+2价的(氧的唯一稳定正价化合物)，而氟是-1价的。