

第14章 卤素和稀有气体

14.1 卤素

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

http://www.periodni.co

RELATIVE ATOMIC MASS (1)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas
Hg - liquid
Fe - solid
Tc - synthetic

Legend:

- Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Alkali metal
- Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- Chalcogens element
- Halogens element
- Noble gas

Periodic Table of the Elements (Main Table):

GROUP	1	2	13	14	15	16	17	18
PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8
1	H (1.0079)	He (4.0026)						
2	Li (6.941)	Be (9.0122)	B (10.811)	C (12.011)	N (14.007)	O (15.999)	F (18.998)	Ne (20.180)
3	Na (22.990)	Mg (24.305)	Al (26.982)	Si (28.086)	P (30.974)	S (32.065)	Cl (35.453)	Ar (39.948)
4	K (39.098)	Ca (40.078)	Sc (44.956)	Ti (47.867)	V (50.942)	Cr (51.996)	Mn (54.938)	Fe (55.845)
5	Rb (85.468)	Sr (87.62)	Y (88.906)	Zr (91.224)	Nb (92.906)	Mo (95.96)	Tc (98)	Ru (101.07)
6	Cs (132.91)	Ba (137.33)	La-Lu (Lanthanide)	Hf (178.49)	Ta (180.95)	W (183.84)	Re (186.21)	Os (190.23)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lr (Actinide)	Rf (267)	Db (268)	Sg (271)	Bh (272)	Hs (277)

氧化值

-1

+1
+3
+5
+7

非金属性逐渐减弱

LANTHANIDE

57 138.91 La	58 140.12 Ce	59 140.91 Pr	60 144.24 Nd	61 (145) Pm	62 150.36 Sm	63 151.96 Eu	64 157.25 Gd	65 158.93 Tb	66 162.50 Dy	67 164.93 Ho	68 167.26 Er	69 168.93 Tm	70 173.05 Yb	71 174.97 Lu
LANTHANUM	CERIU	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTETIUM

ACTINIDE

89 (227) Ac	90 232.04 Th	91 231.04 Pa	92 238.03 U	93 (237) Np	94 (244) Pu	95 (243) Am	96 (247) Cm	97 (247) Bk	98 (251) Cf	99 (252) Es	100 (257) Fm	101 (258) Md	102 (259) No	103 (262) Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)
Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

14.1.1 卤素的单质

1. 卤素的性质

- 卤素原子的电子亲和能最大的是：Cl
- 卤素单质的离解能最大的是：Cl₂
- 在常温下，氟为浅黄色气体，氯为黄绿色气体，溴为棕色易挥发的液体，碘为紫黑色固体。
- 均具有刺激性气味，刺激性从氯至碘渐减。
- 卤素较难溶于水，在有机溶剂中的溶解度大于在水中的溶解度。

氯、溴的水溶液分别称为氯水和溴水。氯、溴在水溶液中的颜色，和它们在气态时相同。碘在水中溶解极少，但如果水中含有碘化物，如KI，则碘的溶解度大大增加，这是由于 I_2 和 I^- 形成易溶于水的 I_3^- ：
$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \text{ (棕色)}$$



I_2 的溶液： CCl_4 H_2O KI 淀粉+KI

➤ 卤素是活泼非金属，其典型化学性质是强氧化性。

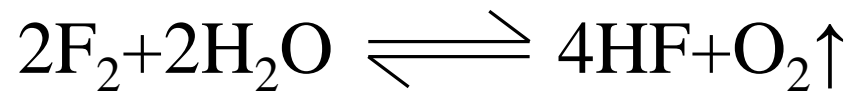
卤素单质的氧化性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

卤素离子的还原性为: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

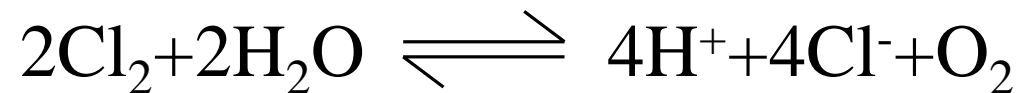
卤素与水作用，反应有两种形式

置换反应 $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xlongequal{\quad} 4\text{HF} + \text{O}_2\uparrow$

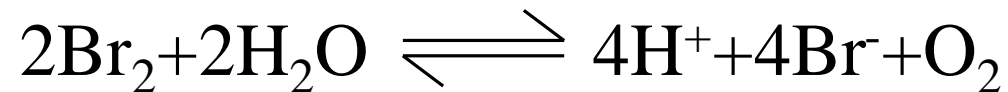
歧化反应 $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- + \text{HOX} \quad (\text{X代表Cl、Br或I})$



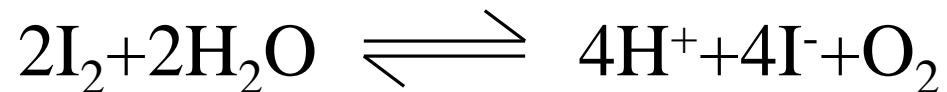
$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = -702 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = -50.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = +61.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta} = +266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

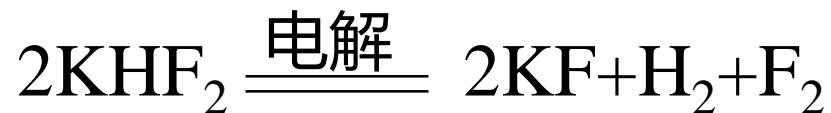
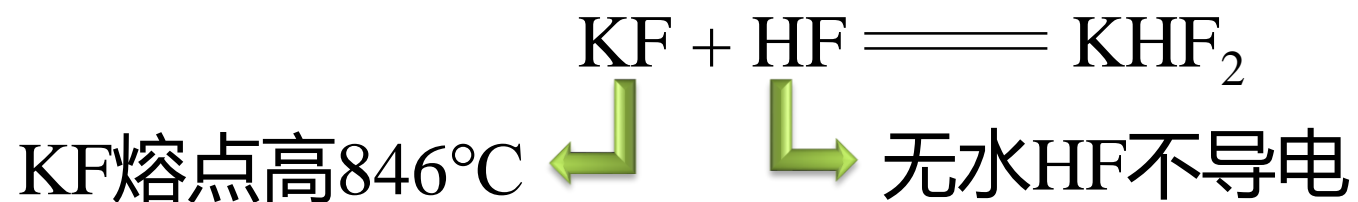
从 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\theta}$ 值看出，在 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， F_2 和 Cl_2 能将 H_2O 氧化成 O_2 。但事实上，只有 F_2 能剧烈发生上述反应，而 Cl_2 需要在光照条件下才缓慢将 H_2O 氧化。

2) 卤素的存在和制备

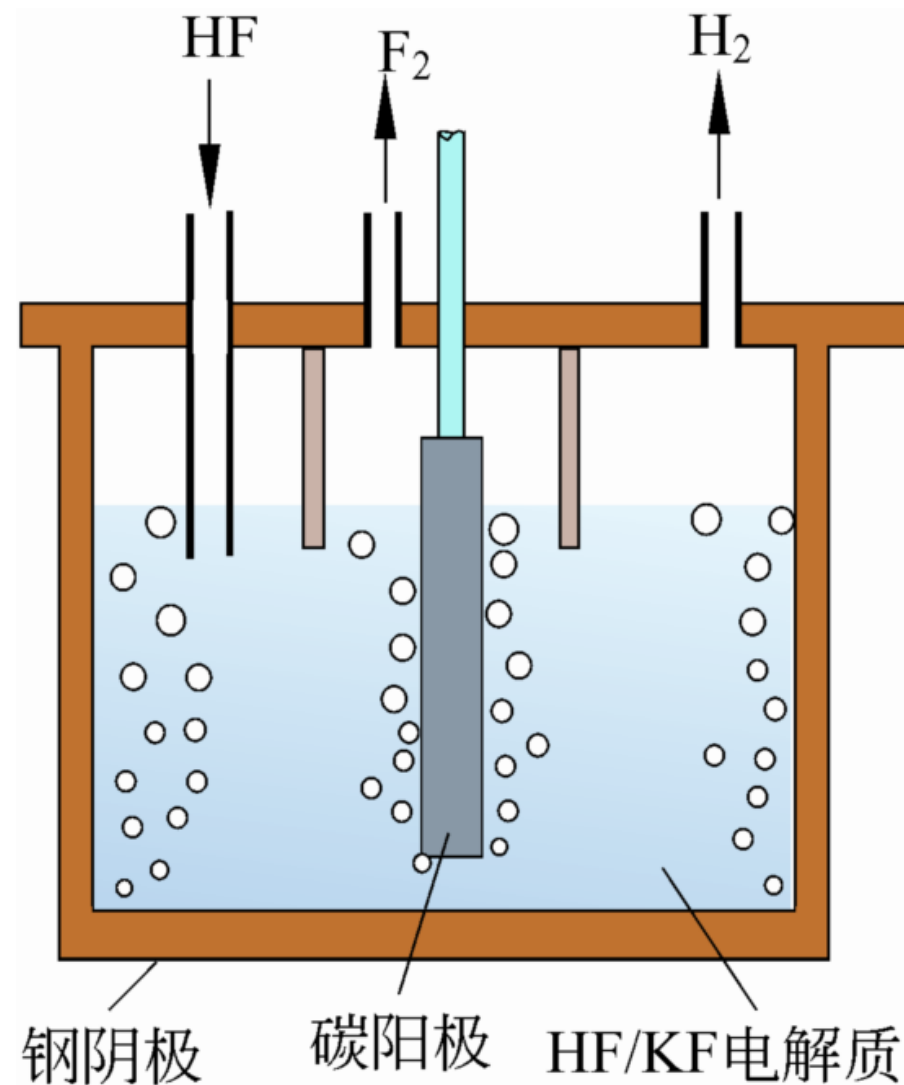
(1) 氟的制备

由于F₂的氧化性特别强，目前尚未找到能将F⁻离子氧化成F₂的理想氧化剂。

1886年 莫桑(H Moissan) 铂铱合金——电解槽和电极



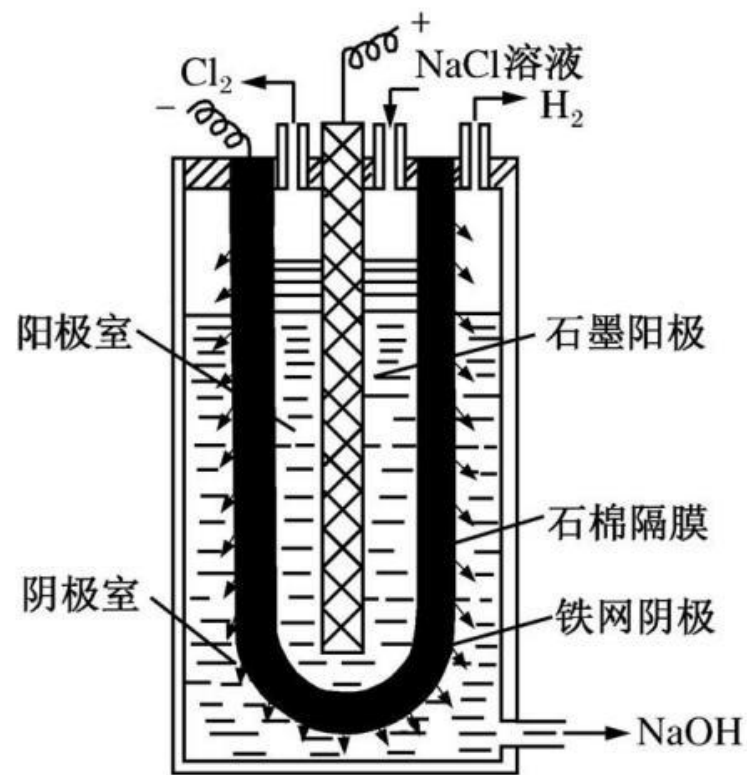
现在制氟，是电解熔融的 KHF_2 与 HF 的混合物， KHF_2 与 HF 的摩尔比通常为 3 : 2，以铜制或 Cu-Ni 合金的容器为电解槽，形成致密 CuF_2 防腐，以石墨为阳极、钢为阴极，在 100°C 左右进行电解。



电解制氟示意图

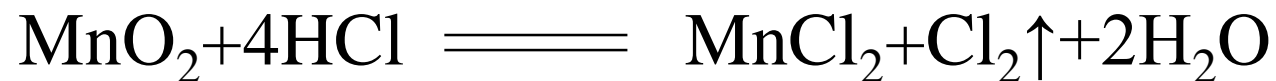
(2) 氯的制备

- 工业上制氯大都采用电解饱和食盐水溶液的方法。在以石墨为阳极、铁丝网为阴极的电解槽中进行电解，得到氯气、氢气和烧碱。



隔膜电解槽示意图

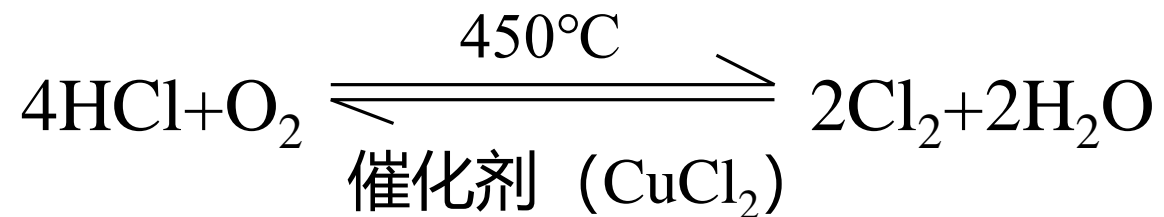
- 在实验室，通常用氧化剂(如 MnO_2 等)氧化浓盐酸制氯:



所用的盐酸也可用食盐和浓硫酸来代替:



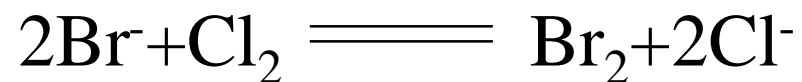
- 在一定条件下，空气中氧也可以氧化氯化氢:



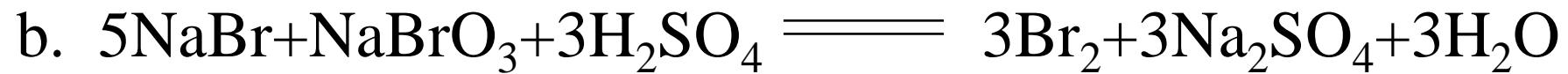
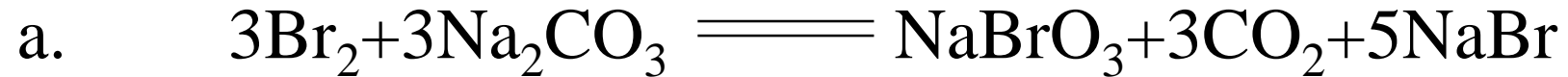
(3) 溴和碘的制备

- 在工业上，常用氯气通入溴化物或碘化物的溶液中把它们取代出来。

例如，从海水中提溴，是先用盐酸酸化，调节pH到3.5，然后通入Cl₂将Br⁻氧化为Br₂:

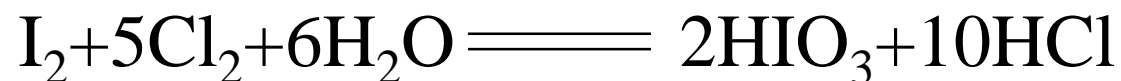


空气将溶液中 Br_2 吹出，并用碳酸钠溶液吸收， Br_2 歧化为 Br^- 和 BrO_3^- ，当用硫酸酸化时， Br_2 又从溶液中析出：



上述反应a是 Br_2 的歧化反应，反应b是它的逆反应。控制溶液的酸碱性的，就可控制反应的方向。

- 我国四川盛产井盐，在天然的地下卤水中每升约含碘0.5~0.7g，取这种卤水通入氯气即可得碘，但必须注意，通Cl₂不能过量，因为过量Cl₂可将I₂进一步氧化成无色碘酸(HIO₃)而得不到预期的产品I₂。



碘在自然界主要以碘酸钠NaIO₃形式存在于智利硝石矿层中，当智利硝石中NaIO₃结晶后，在残留溶液中加入还原剂NaHSO₃，则碘析出。



- 氯广泛用于净化饮水、漂白纸张、制造塑料、药物及溶剂等。
- 氟主要用于制造有机氟化物。氟氯烷俗名氟利昂，是常用的致冷剂。鉴于这类致冷剂对臭氧层的破坏，世界各国正在逐步限制并最终停止生产和使用。

商业上称为特氟隆的聚四氟乙烯 $[-CF_2-CF_2-]$ ，具有耐热抗腐蚀的优良性能，俗称塑料王。“不粘锅”就是在普通锅的表面上涂了一层特氟隆。

- 大量溴用于制感光材料 AgBr ，相当数量的溴用于制二溴乙烷 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ，是汽油的抗震剂，溴还用于制造染料、无机溴化物等。
- 碘在医药上用作消毒剂，如碘酒(5%碘的酒精溶液)、碘仿 CHI_3 等。碘还用于若干染料的合成及无机碘化物的制备。碘化物有治疗甲状腺肿大症的功能， AgI 用作人工降雨的晶核。

14.1.2 卤化氢和卤化物

1) 卤化氢的性质和应用

- 卤化氢都是无色具有刺激臭味的气体，在潮湿的空气中发烟，这是由于卤化氢易与空气中的水蒸气结合生成极细液滴的缘故。
- 卤化氢的熔、沸点按HCl-HBr-HI的顺序而增加，而HF则具有反常的高熔点、高沸点。

➤ 主要化学性质：热稳定性、酸碱性和还原性

HF HCl HBr HI



热稳定性渐减： $2\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{X}_2$

酸性渐增：除氢氟酸外，其余都是强酸。

还原性渐增：HF几乎不具有还原性，浓 H_2SO_4 不能氧化HCl，但

可氧化HBr、HI： $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

HI甚至可被空气中的 O_2 氧化： $4\text{HI} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2) HF的特殊性

(1) 反常的高熔点、高沸点。

由于在HF分子间存在着氢键而形成了缔合分子的缘故。实验证明, HF在气态、液态、固态时都有不同程度的缔合 $(\text{HF})_n$ 。气态时 $n=2\sim 6$, 液态时, 聚合程度增大, 固态时, 则形成无限长的曲折的 $(\text{HF})_n$ 长链。

(2) 可形成酸式盐。

HF可以通过氢键与活泼金属的氟化物形成各种“酸式盐”, 如 $\text{KHF}_2(\text{KF}\cdot\text{HF})$ 、 $\text{NaHF}_2(\text{NaF}\cdot\text{HF})$ 等。

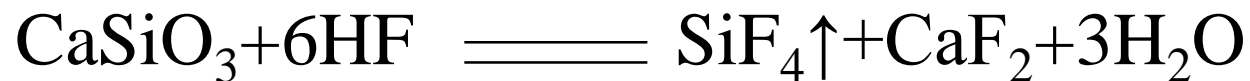
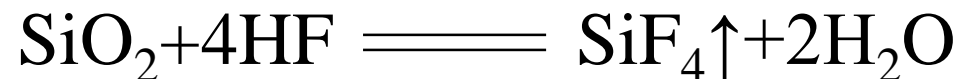
(3) 氢氟酸是一个弱酸。

由于氟原子的半径很小，它与氢原子形成了牢固的共价键，而且由于氢键的存在，F⁻离子与HF形成了HF₂⁻离子，结果溶液中HF的浓度减小，因此解离出来的H⁺离子也就少了。



(4) 与二氧化硅和硅酸盐的作用。

氢氟酸不同于其他卤酸，它能与二氧化硅、硅酸盐作用生成气态 SiF_4 ：



可用来刻蚀玻璃，溶解硅酸盐。

因此，氢氟酸不宜贮于玻璃容器中，应该盛于塑料容器里。

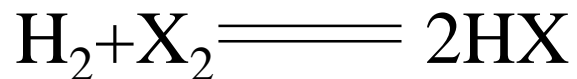
氟化氢有“氟源”之称，它是制备单质氟和其他氟化物的原料，是氟化反应的常用试剂。

氢氟酸的蒸气有毒。皮肤与它接触后，开始不太疼痛，待有痛感已造成难于治疗的灼伤；它对指甲和骨头都能损伤，所以使用时要特别小心！！！！

3) 卤化氢的制备

卤化氢的制备主要有下列三种方法：

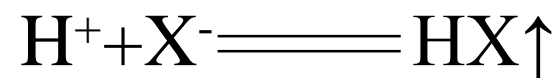
(1) 直接合成法。和氮族、氧族元素一样，卤素可与氢直接化合：



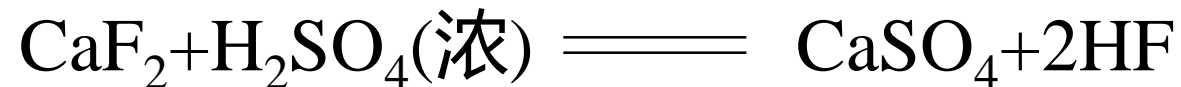
- 氟和氢作用猛烈，甚至在很低温度下暗室中也会爆炸。
- 氯和氢在常温时，仅能缓慢地化合，但在加热或光的作用下，它们立刻进行反应并伴随着爆炸。
- 溴和碘与氢的反应，仅在高温时才能进行，而且反应很不完全。

(2) 金属卤化物与酸作用。

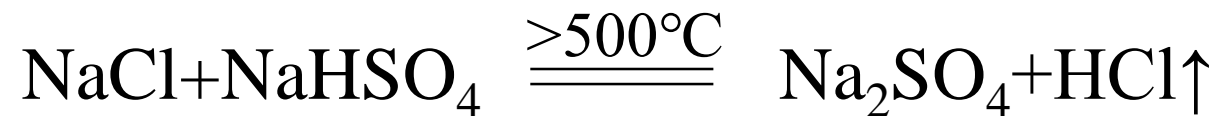
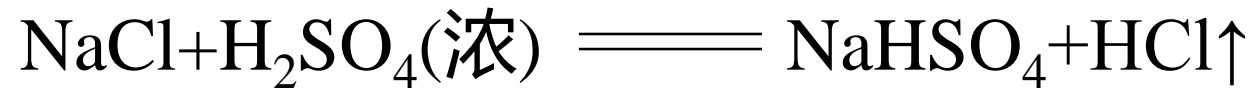
卤化氢都是气体，因此可用金属卤化物与挥发性小的酸，如 H_2SO_4 ，产生复分解反应以制取：



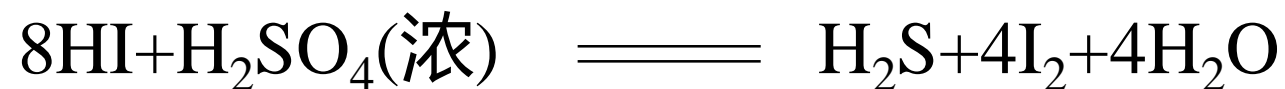
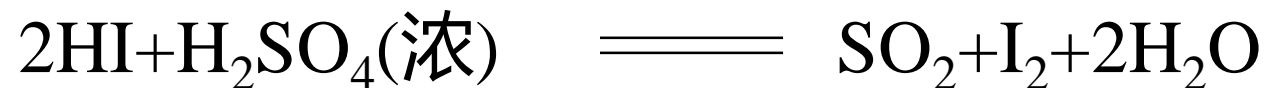
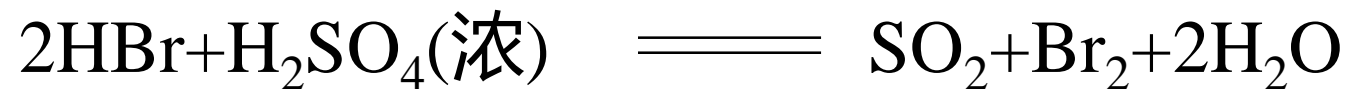
工业上及实验室中均用萤石 CaF_2 与浓 H_2SO_4 作用以制取氟化氢：



实验室制备氯化氢也可用浓硫酸与氯化钠反应:

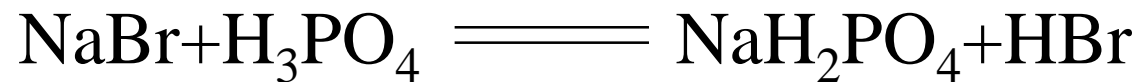


浓硫酸和溴化物、碘化物作用, 虽然也能产生类似的反应, 但由于HBr、HI的还原性增强, 能被浓硫酸氧化成单质溴或碘, 同时还有SO₂、H₂S等生成, 使产品不纯。



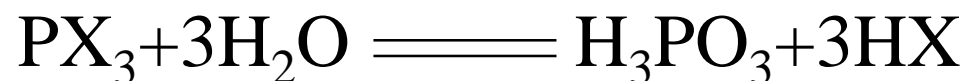
因此，不能用浓硫酸和溴化物或碘化物反应来制备HBr或HI。

但可用几乎没有氧化性的磷酸代替硫酸来制备HBr或HI。

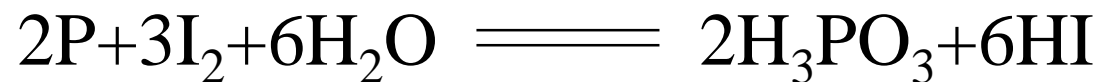
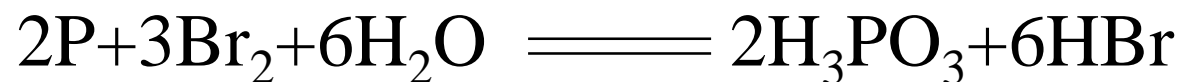


(3) 卤化磷的水解。

磷的卤化物水解时可产生卤化氢，卤化磷的水解是复分解反应，由于卤化氢是气体，所以可用此法制取：



这个方法适用于实验室制备HBr和HI。实际上，是把溴逐滴加入到磷和水的混合物上，或者把水逐滴加在磷和碘的混合物上。



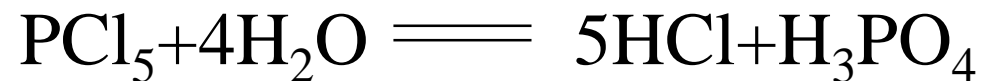
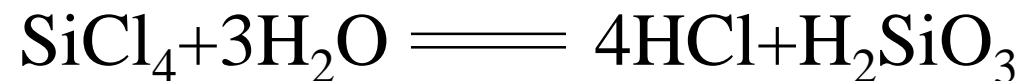
4) 卤化物

卤素和电负性比它小的元素形成的化合物称为卤化物。根据组成元素的不同，可分为金属卤化物和非金属卤化物，也可根据键型分为离子型和共价型卤化物。

大多数金属卤化物是氢卤酸的盐，碱金属、碱土金属以及某些镧系元素的卤化物是属于离子型的盐。它们的熔点、沸点高，大都可溶于水，而且几乎完全解离。其他金属卤化物表现出或多或少的共价性，甚至是共价卤化物，金属离子的电荷愈高、半径愈小，表现出的共价性趋势愈大。

非金属卤化物具有共价化合物的性质，它们的熔点、沸点低，不溶于水(如 CCl_4)或遇水立即水解(如 PCl_5 、 SiCl_4)。

非金属卤化物水解常生成相应的氢卤酸和该非金属的含氧酸。



- 大多数金属氯化物易溶于水，而 AgCl 、 Hg_2Cl_2 、 PbCl_2 难溶于水。
- 金属氟化物与其他卤化物不同。碱土金属的氟化物(特别是 CaF_2)难溶于水，而碱土金属的其他卤化物却易溶于水。还有氟化银易溶于水，而银的其他卤化物则不溶于水。
- 多卤化物(polyhalides)：由金属卤化物和游离的卤素加合而成的。例如 KI 和 I_2 生成 KI_3 。多卤化物所含卤素可以不同种，如 KIF_6 、 CsBrICl 等，通常只有半径大、电荷少的碱金属或碱土金属的离子易于形成多卤化物。

14.1.3 卤素的含氧化合物

卤素的含氧化合物大多是不稳定或比较不稳定。不能直接合成，可以用间接方法制得。

稳定性：氧化物 < 含氧酸 < 含氧酸盐。

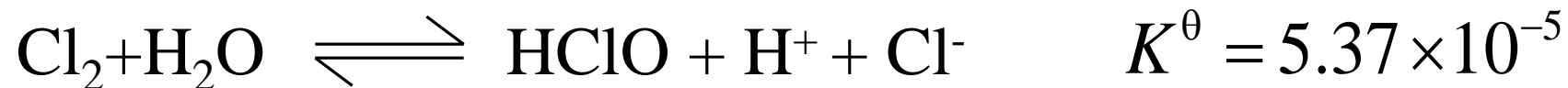
OF₂ 氟化氧(或称二氟化氧)中，氧的氧化值为+2。

氟难以形成含氧酸或含氧酸盐(1971年制得可称量的HOF，极不稳定)。

氯、溴、碘可形成氧化值为+1、+3、+5、+7的各种含氧酸及其盐。

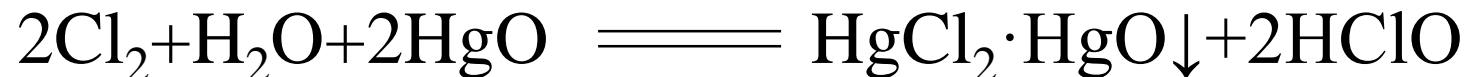
1) 氯的含氧酸及其盐

(1) 次氯酸及其盐。

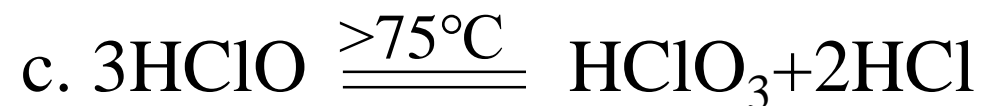


原因：将氯气通到水中，开始时生成物HClO、HCl的浓度均等于零，此时歧化反应是可以进行的，但进行程度较小即建立平衡。

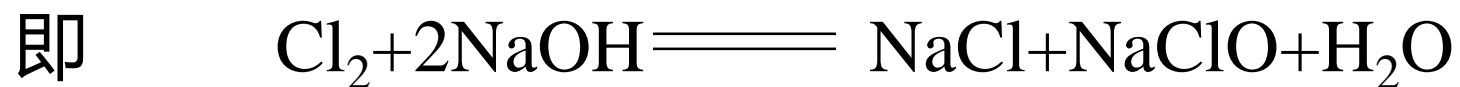
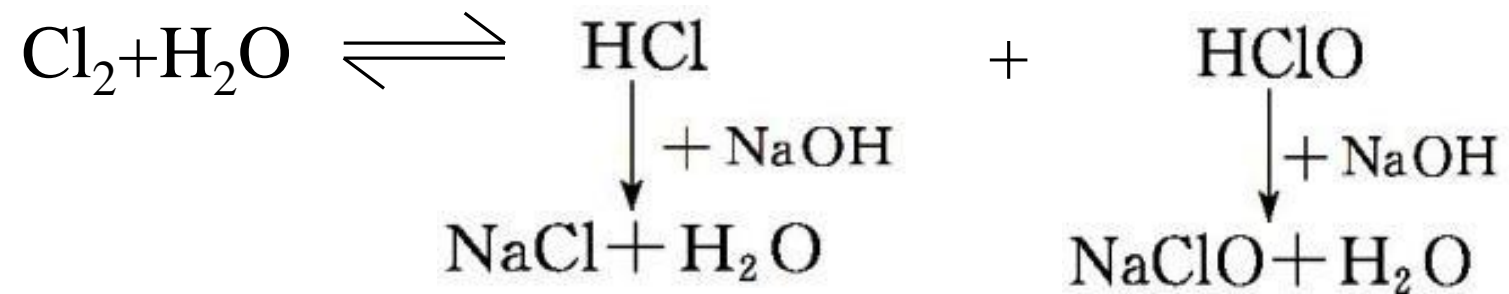
在氯水中加入HgO可移去H⁺和Cl⁻离子，则可得到较纯的次氯酸溶液。



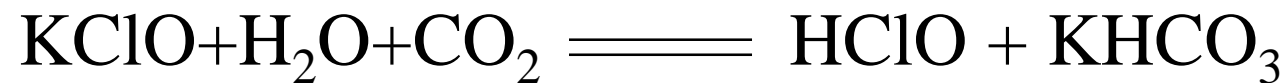
次氯酸是一个很弱的酸($K_a^\theta = 2.9 \times 10^{-8}$), 只能存在于溶液中, 次氯酸性质不稳定, 其有三种分解方式:



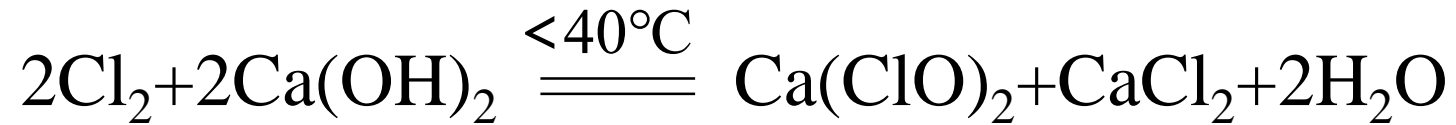
三种分解方式同时进行, 而相对速度取决于存在的条件。氯之所以有漂白作用, 就是由于它和水作用生成次氯酸的缘故, 干燥氯没有漂白能力。



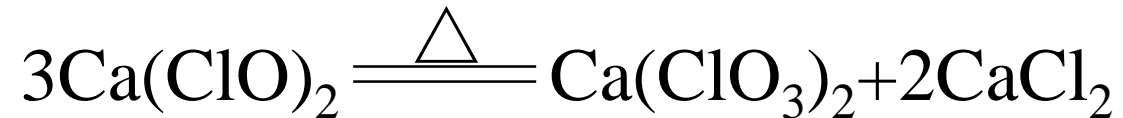
NaClO、KClO可用来做漂白剂：



但NaClO、KClO价格较贵，工业上生产漂白粉做漂白剂，是将氯作用于干燥的熟石灰就得到漂白粉(或氯化石灰):

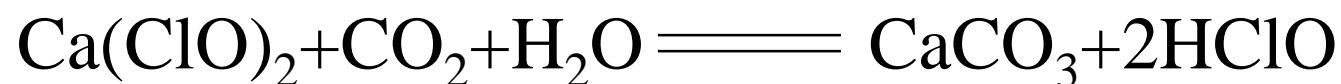


该反应是放热反应，随着反应的进行，温度不断升高，这时次氯酸钙由于受热将按下式分解:



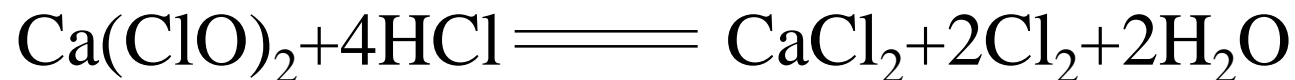
因此制造漂白粉时要用水冷却，使反应保持在40°C以下进行。

漂白粉是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物，其有效成分为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，在潮湿空气中受 CO_2 作用，逐渐分解析出次氯酸：



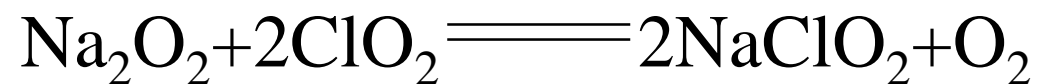
漂白粉是价廉的消毒、杀菌剂，广泛用于漂白棉、麻、纸浆。

漂白粉遇酸放出氯气。



(2) 亚氯酸及其盐

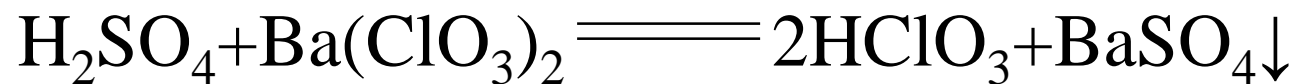
亚氯酸 HClO_2 不稳定(仅能存在于稀水溶液中), 其酸性和氧化性介于 HClO 和 HClO_3 之间。亚氯酸盐较稳定。用 Na_2O_2 与 ClO_2 水溶液作用可制得亚氯酸钠:



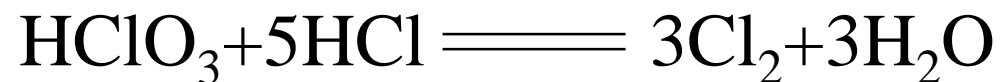
亚氯酸盐有强氧化性, 用于漂白纺织品。

(3) 氯酸及其盐

氯酸 HClO_3 可用稀硫酸处理氯酸钡来制取：

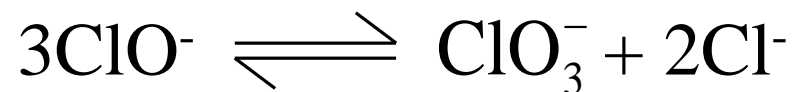


氯酸是强酸，强氧化剂，它可将浓盐酸氧化为氯。

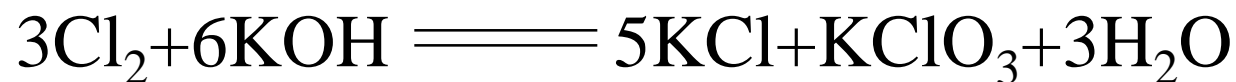


氯酸作为氧化剂氧化 HCl 时，本身可能被还原为 HClO_2 、 HClO 、 Cl_2 ，但 HClO_2 、 HClO 不稳定，因此氯酸的还原产品为 Cl_2 。

把次氯酸盐溶液加热，产生歧化反应，得到氯酸盐：

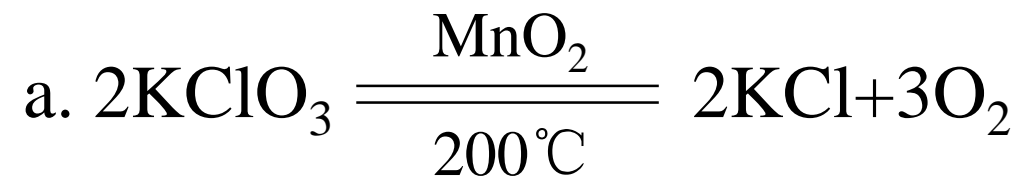


因此将氯通入热碱溶液，或者不用隔膜电解KCl(或NaCl)的热溶液，使氯与热碱作用，就可制得氯酸盐：



由于氯酸钾在冷水中溶解度不大，0℃时，KClO₃的溶解度为3.3g/100g H₂O，当溶液冷却时，就有KClO₃白色晶体析出。

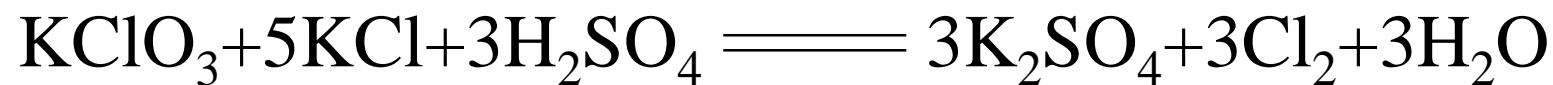
固体氯酸钾加热分解有两种类型:



当有催化剂 MnO_2 存在时, 200°C 就开始按a式分解, 如没有催化剂存在, 在 400°C 左右主要按b式分解, 同时, 还有少量氧生成。

固体氯酸盐是强氧化剂，固体氯酸盐和各种易燃物(硫、碳、磷)混合时，在撞击时剧烈爆炸，因此氯酸盐被用来制造爆炸药、火柴和烟火等。

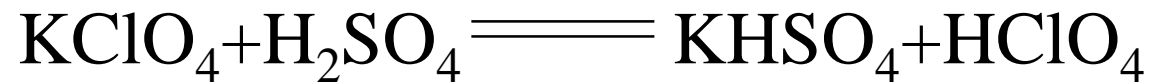
氯酸盐在中性(或碱性)溶液中不具强氧化性，只有在酸性溶液中才是个强氧化剂。例如， KClO_3 在中性溶液中，不能氧化 KCl 、 KBr ，如果在溶液中加入酸，使溶液呈酸性后，就可将 Cl^- 离子氧化为 Cl_2 ：



(4) 高氯酸及其盐

高氯酸 HClO_4 是已知酸中最强的酸，其水溶液在氯的含氧酸中最稳定。

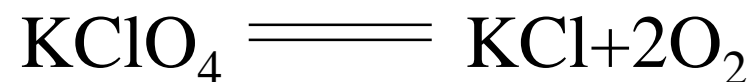
制备：用浓硫酸与高氯酸钾作用



减压蒸馏，可将 HClO_4 分离出来。

无水高氯酸是无色液体，不稳定，在贮藏时必须远离有机物质，否则会发生爆炸。

高氯酸盐是氯的含氧酸盐中最稳定的，不论是在固体还是溶液中都有较高的热稳定性。固体高氯酸盐受热都能分解为氯化物和氧气。例如，高氯酸钾在525°C时熔化，并按下式分解：



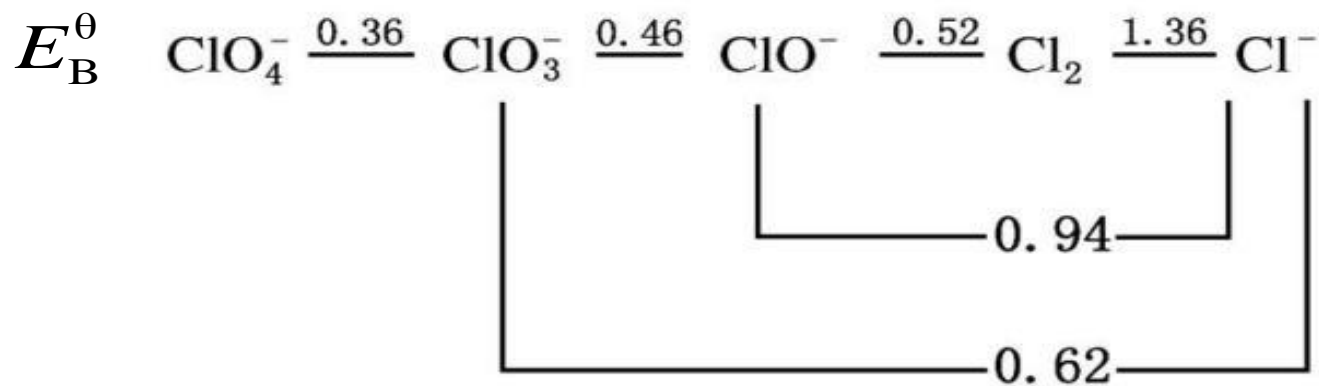
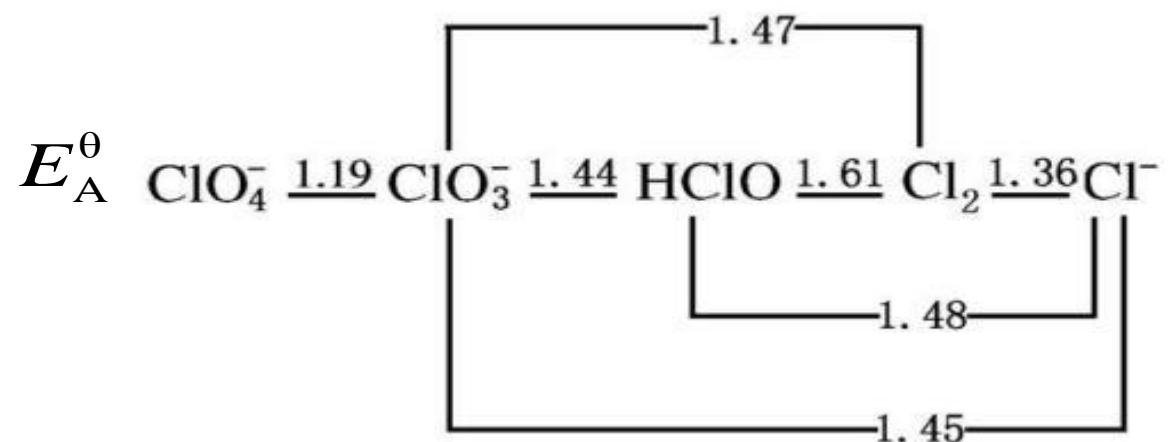
固态高氯酸盐在高温下是强氧化剂，但氧化能力比氯酸盐为弱，所以，高氯酸盐用于制造较为安全的炸药。NH₄ClO₄用作火箭的固体推进剂。Mg(ClO₄)₂吸水性很强，是很好的干燥剂。

(5) 氯的含氧酸及其盐的制备和性质的小结

氯的含氧酸及其盐的制备主要是利用歧化反应，但对 HClO_3 和 HClO_4 可分别用它们的盐和硫酸作用而制得。

当含氧酸或含氧酸盐受热分解(或参加化学反应)时，随着需要断开的化学键数目增多，热稳定性渐增，氧化性渐减。如 HClO_4 需要破坏四根键，所以 HClO_4 热稳定性最大，氧化性最弱。

氯的电势图：



可以看出氯的各种含氧酸或盐在酸性溶液中都是较强的氧化剂。还可以看出， Cl_2 在酸性溶液中不容易歧化，而在碱性溶液中则容易歧化。

氯的含氧酸及其盐的性质

含氧酸	氧化值	含氧酸盐
HClO	+1	MCLO
HClO ₂	+3	MCLO ₂
HClO ₃	+5	MCLO ₃
HClO ₄	+7	MCLO ₄

热稳定性增强、氧化性减弱

酸性增大
氧化性减弱
热稳定性增强

热稳定性增强、氧化性减弱