

上次课程内容回顾

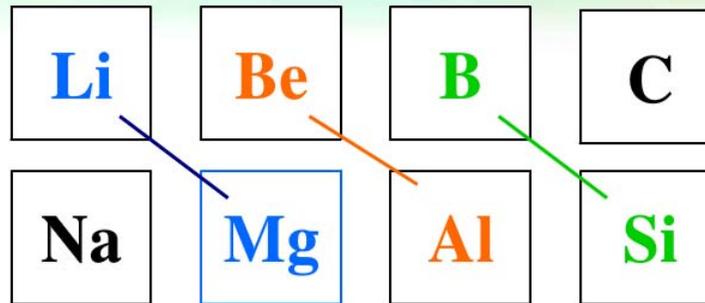
化合物晶格能和M²⁺水合能大

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
价电子构型	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
主要氧化态	+II	+II	+II	+II	+II
离子半径	35	66	99	112	134
I ₁ /kJ·mol ⁻¹	905	742	593	552	564
I ₂ /kJ·mol ⁻¹	1768	1450	1152	1070	971
I ₃ /kJ·mol ⁻¹	14939	7658	4942	4351	3576
χ	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
φ ^θ A	-1.85	-2.38	-2.76	-2.89	-2.90
φ ^θ B	-2.28	-2.69	-3.02	-2.99	-2.97
M ²⁺ 水化能 /kJ·mol ⁻¹	2494	1921	1577	1443	1305

核电荷多，原子半径小，电离势比碱金属大

- 锂和镁处于斜对角线上，离子电荷和半径比值相近，即离子电场强度相近

对角线规则



以上三对处于对角线上的元素及其化合物的性质有许多相似之处，叫做对角线规则。

这是由于对角线位置上的邻近两个元素的电荷数和半径对极化作用的影响恰好相反，使得它们离子极化力相近而引起的。

1. 含氧酸盐的热稳定性:

离子极化 ionic polarization

在离子化合物中，正、负离子的电子云分布在对方离子的电场作用下，发生变形的现象。离子极化使正、负离子之间在原静电相互作用的基础上又附加以新的作用，它是由离子在极化时产生的诱导偶极矩 μ 引起的。

离子极化的结果使离子键成分减少，而共价键成分增加，从而产生一定的结构效应，影响化合物的物理、化学性质。离子极化可使键力加强、键长缩短、键的极性降低以至结构型式变异，从离子晶体的高对称结构向层型结构过渡。

正离子电荷越高，半径越小，离子势 ϕ (Z/r) 越大，则极化作用越强

从 $\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3$ 热稳定性增大，金属离子对 O 离子的反极化作用（相对于把 C 与 O 看作存在极化作用）越强，金属碳酸盐越不稳定。

碱金属含氧酸盐的热稳定性一般比碱土金属的热稳定性高

2. 金属氢氧化物的酸碱性:

MOH为代表的氢氧化物, 可以存在两种离解方式:



酸碱性的判据:

(1) 以 Z/r 作为依据 Z 为离子电荷数 r 为离子半径

$\Phi = Z/r$, 显然值越大, 静电引力越大, 越易酸式电离; 反之, 越易碱式电离。

(2) 若 r 以 $1\text{e-}10 \text{ m}$ 为单位, 则

<2.2 时, MOH为碱性

$2.2 <$ <3.2 时, MOH为两性

>3.2 时, MOH为酸性

同一主族元素的金属氢氧化物，由于离子的电荷数和构型均相同，故其值主要取决于离子半径的大小。

	$\sqrt{\Phi}$		$\sqrt{\Phi}$		
LiOH	1.2	碱性增强	Be(OH) ₂	2.54	碱性增强
NaOH	1.0		Mg(OH) ₂	1.76	
KOH	0.87		Ca(OH) ₂	1.42	
RbOH	0.82		Sr(OH) ₂	1.33	
CsOH	0.77		Ba(OH) ₂	1.22	

← 碱性增强

3. 离子晶体盐类的溶解性:

离子型盐类

正离子的半径越大电荷越小的盐往往易溶。

MF的溶解度 > MF₂的溶解度

溶解度规律:

阴、阳离子半径相差较大的离子型化合物在水中溶解度较大, 相近的溶解度较小, 即“相差溶解”规律。

阴离子的半径较大时，盐的溶解度常随金属原子序数的增大而减小。

如 SO_4^{2-} ， I^- ， CrO_4^{2-} 的半径大，从 $\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Cs}^+$ ， $\text{Be}^{2+} \longrightarrow \text{Ba}^{2+}$ 的溶解度减小。

阴离子半径较小时，盐的溶解度常随金属原子序数的增大而增大。

如 F^- ， OH^- 等半径小，从 $\text{Li}^+ \longrightarrow \text{Cs}^+$ ， $\text{Be}^{2+} \longrightarrow \text{Ba}^{2+}$ 的溶解度增大。

讨论：根据热力学原理

$$\Delta H_{\text{溶解}} = U \text{ (晶格能)} + \Delta H_{\text{水合}}$$

两者U和 $\Delta H_{\text{水合}}$ 随正负离子大小变化的 变化规律

$$U = f_1 \left(\frac{1}{r_{M^+} + r_{X^-}} \right) \quad \Delta H_{\text{水合}} = f_2 \left(\frac{1}{r_{M^+}} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r_{X^-}} \right)$$

破坏离子盐的晶格
所需能量

溶剂分子在 M^+ 周围
呈规则取向所放能量

当 $r_{M^+} \approx r_{X^-}$ 时，对U有利，

即正负离子大小相近时，有利于U增大。

当 $r_{M^+} \ll r_{X^-}$ 时，对 $\Delta H_{\text{水合}}$ 有利，

即正负离子差别较大时，有利于 $\Delta H_{\text{水合}}$ 增大。

如果正负离子差别较大时，看水合能大小来判断溶解性大小。

ClO₄⁻: Li⁺→Cs⁺ 水合能减小，溶解度下降

如果正负离子差别不大时，看晶格能大小来判断溶解性大小。

MF: LiF晶格能最大，溶解度最小



现在开始进入新的课程内容

第十一章 卤素

Halogen

“成盐元素”

Fluorine

F

Chlorine

Cl

Bromine

Br

Iodine

I

Astatine

At

从**F**→**At**，金属性增强，非金属性减弱，所以**F**是典型的非金属元素，而**At**元素具有某种金属特性。

- 卤族元素指周期系VIIA族元素。包括氟（*F*）、氯（*Cl*）、溴（*Br*）、碘（*I*）、砹（*At*），简称卤素。它们在自然界都以典型的盐类存在，是成盐元素。卤族元素的单质都是双原子分子，它们的物理性质的改变都是很有规律的，随着分子量的增大，卤素分子间的色散力逐渐增强，颜色变深，它们的熔点、沸点、密度、原子体积也依次递增。卤素的化学性质都很相似，它们的最外电子层上都有7个电子，有取得一个电子形成稳定的八隅体结构的卤离子的倾向，因此卤素都有氧化性，原子半径越小，氧化性越强，因此氟是单质中氧化性最强者。卤素的氧化态为+1、+3、+5、+7，与典型的金属形成离子化合物，其他卤化物则为共价化合物。卤素与氢结合成卤化氢，溶于水生成氢卤酸。卤素单质都很稳定，除了I₂以外，卤素分子在高温时都很难分解。卤素及其化合物的用途非常广泛。

卤素的电子构型与氧化态

	电子构型	氧化态
F	$2s^2 2p^5$	<u>-1, 0,</u>
Cl	$3s^2 3p^5$	<u>-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7</u>
Br	$4s^2 4p^5$	<u>-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7</u>
I	$5s^2 5p^5$	<u>-1, 0, +1, +3, +4, +5, +7</u>
At	$6s^2 6p^5$	<u>-1, 0, +1, +5</u>

一 存在： 由于卤素有很高的化学活泼性，所以它们在自然界不可能以游离状态存在，而常以稳定的卤化物形式存在，碘还以碘酸盐形式存在。

二 性质及递变规律：

1. 价e构型： 为 nS^2nP^5 性质极其相似，相似性很强只有碱金属能与之相比，有强烈的夺取一个e成为 X^- 的趋势。

2 本族是最活泼的非金属：

具有最大的电负性；

具有最大的电子亲和势：F<Cl>Br>I

3 单质常温下都以双原子分子存在

常况下： F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、因为是非极性分子故分子间力主要是色散力，色散力随分子量增大而增大，所以，从 $F_2 \Rightarrow I_2$ 由气态过渡到固态，完成了由气态到固态的完整过渡，同族有三种状态的只有卤素。

4 卤素原子具有多种氧化态：

所以本族元素的反应主要是氧化还原反应。此性质可由卤素的标准电势图看出。

§ 11-1 Fluorine and its compounds

一、氟的电负性为**4.0**，是电负性最大的元素。氟的化合物存在于人体中：主要在牙中和骨头中，在自然界中以萤石，冰晶石和氟磷灰石的矿物存在。

思考题：

从氟的高电负性来判断：

(1) CF_3COOH 是强碱还是强酸？

(2) $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ 和 NF_3 是否具有Lewis碱性？

§ 11-1 Fluorine and its compounds

一、氟的电负性为**4.0**，是电负性最大的元素。氟的化合物存在于人体中：主要在牙中和骨头中，在自然界中以萤石，冰晶石和氟磷灰石的矿物存在。

思考题：

从氟的高电负性来判断：

(1) CF_3COOH 是强碱还是强酸？

(2) $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ 和 NF_3 是否具有Lewis碱性？

强酸：这是由于 **$\text{F}_3\text{C}-$** 的诱导效应。 **$\text{F}_3\text{C}-$** 强的吸电子能力使羟基氧的电子云向**C**端偏移，削弱了**O-H**键，使**H**容易解离。

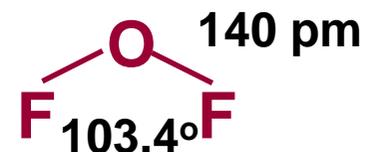
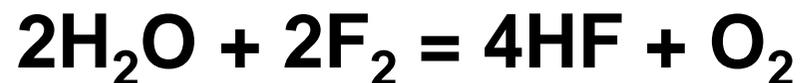
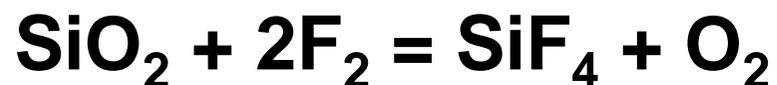
无：因为**F**的电负性很大（**4.0**），所以在 **NF_3** 分子中，负电荷集中于**F**原子上，**N**原子上正电荷集中，较难给出电子。和 **NH_3** 不同！

二、The simple substance

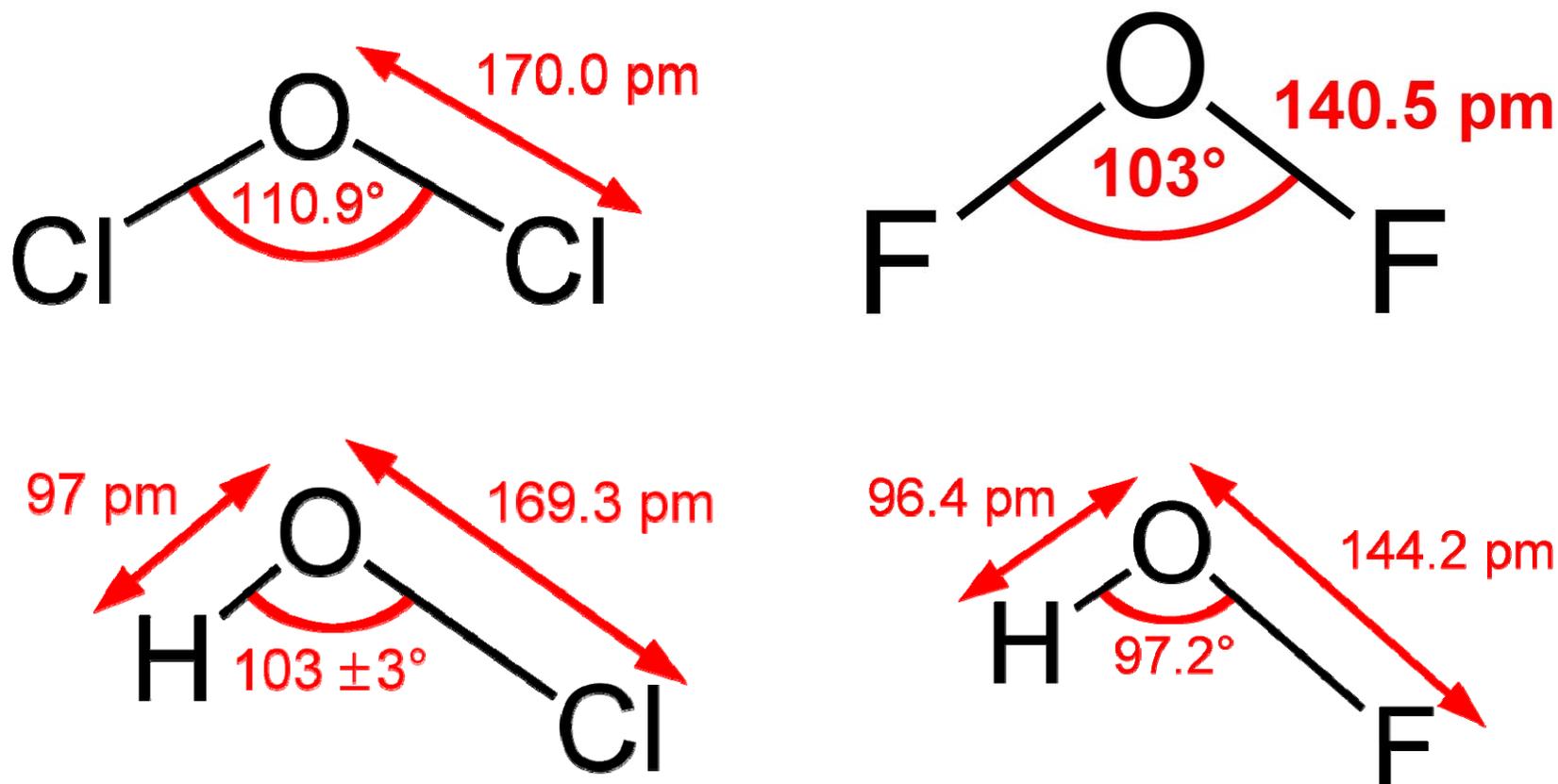
1. F₂的化学性质非常活泼:

除了He、Ne、Ar不与F₂直接反应外，其它物质基本都能与F₂反应

例如:



氟的电负性在已知元素中最高，所以氟没有正价。 OF_2 中氧是罕见的正二价，而这正是由于氟的电负性比氧还高造成的。



次氟酸是一个较新颖的氧化剂。分子中， $\text{O}-\text{F}$ 键不稳定；氧与电负性比氧强的氟连接，以致当中的氧偏向带正电，因此次氟酸是具有高度亲电性的供氧试剂(次氟酸中的氧有亲电性)，应用性极强。

由于电负性的缘故，“次氟酸”中的氟仍为-1氧化态。参考其他含氟酸的名称，命名为“氟氧酸”似更为恰当。

酸酐的定义是：某酸脱去一分子的水,所剩下的部分称为该酸的酸酐

2. 为什么F₂的化学性质会如此活泼？

(1) 氟原子半径小，F₂中孤电子对之间有较强的排斥力，加之氟原子的价轨道中不存在d轨道，它们之间不能形成d—p π 键，所以F—F键弱。

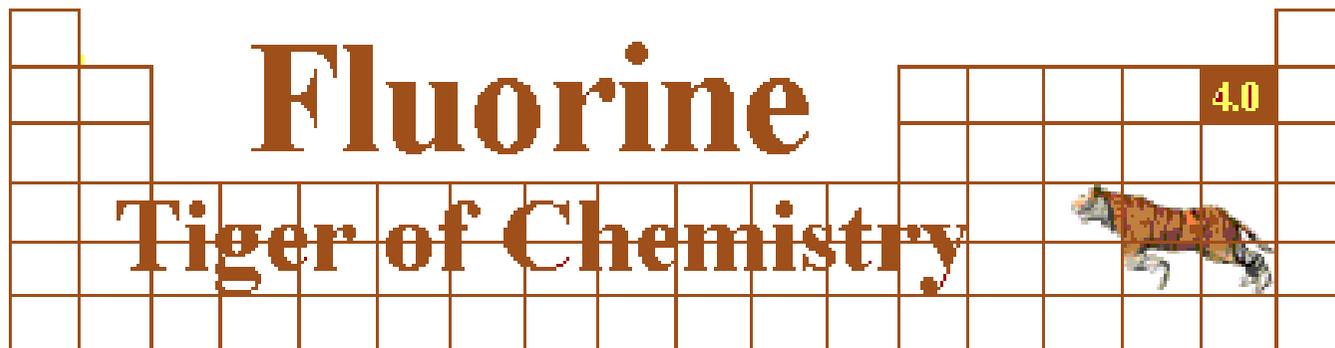
(2) 在氟化物中，氟与其它元素形成的化学键非常强，而且与氟原子反应的活化能低，所以有F₂参加的反应，不论在热力学还是在动力学上都是有利的。

3. 制备 (preparation) :氟化学在现代无机化学中占有相当重要的地位。这一领域的奠基人是法国化学家**Henri Moissan (1852-1907)**，它利用电解法成功地制得了单质氟以及发明了摩氏电炉，因此荣获**1906年 Nobel**化学奖。

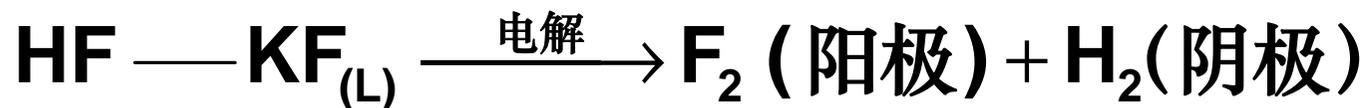


Henri Moissan (1852-1907)

In 1886, French chemist Henri Moissan attempted to isolate fluorine. Since **platinum** was one of the few substances that might resist fluorine, Moissan constructed equipment from this metal platinum and lowered the **temperature (-50° C)** to reduce fluorine's activity. Then he passed **an electric current through a solution of potassium fluoride in hydrofluoric acid** and achieved his goal--fluorine was finally isolated. Moissan made a full study of the properties of fluorine and its reactions with other elements. Shortly after receiving the 1906 Nobel prize in chemistry, Moissan suddenly died (**fluorine poisoning?**).



(1) 电解法:



现代工业使用了装有石墨电极的镍制或铜制电解池，用 $\text{KHF}_2(L)$ 作电解质，由于熔融的 KHF_2 在电解过程中被转化为固体 KF ，因而必须不断加入 HF 以维持电解质为熔融状态。

除电解法制氟气外，很难将 F^- 离子氧化为 F_2 。

很难有更强的氧化剂从HF中置换F₂。

(2) 化学法: K₂MnF₆和SbF₅分别按1899年和1906年发现的两个反应制备:



在特氟隆不锈钢反应器中:

弱路易斯酸
MnF₄不稳定



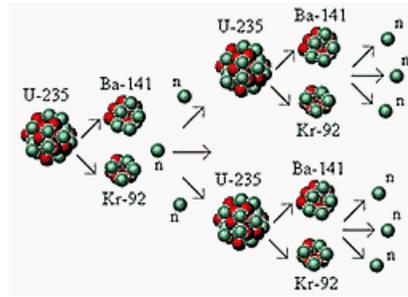
强路易斯酸



(3) 贮存、运输: 用镍或镍的合金。

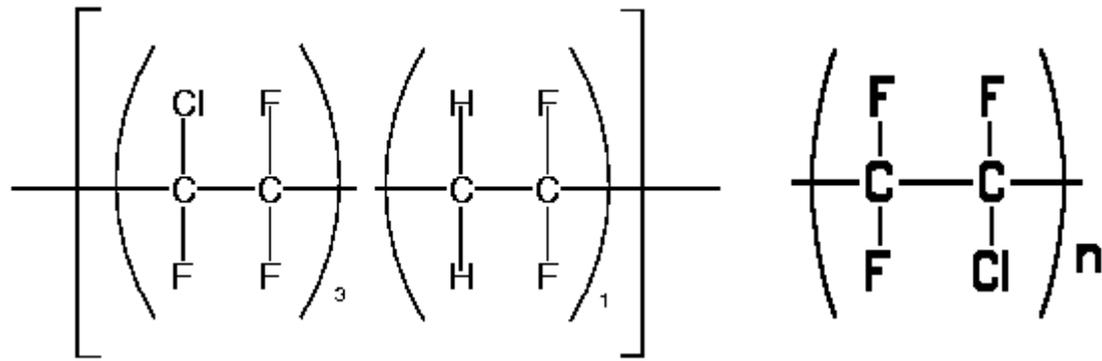
因为F₂ + Ni = NiF₂, 可以阻止F₂进一步反应。

或Cu, Mg容器

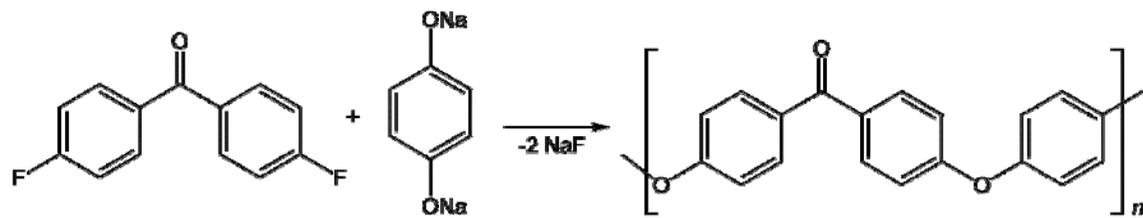


4. 应用 (Application) :

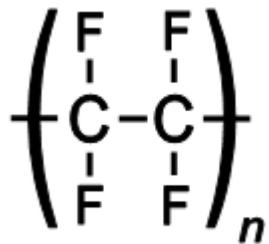
- (1) 扩散分离铀的同位素: 分离铀 ($^{235}\text{UF}_6$)
- (2) 合成各种冷却剂: 如氟里昂-12 (CCl_2F_2)
- (3) 火箭燃料的氧化剂: ClF_3 和 BrF_3
- (4) 杀虫剂 (CCl_3F)、灭火剂 (CF_3Br) : 卤素
 灭火剂有 CF_2ClBr 即1211、 CF_3Br 即1301、 CBr_2F_2 即
 1202、 CH_2BrCl 即1011、 $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ 即2402、四氯化碳
 等, 其中1211、1301和 CCl_4 , 应用最广。
- (5) SF_6 惰性强于 N_2 , 可作为高压装置中的绝缘气
- (6) Teflon, 高化学稳定性的材料



Kel-F



PEEK



Teflon



三、Compounds

碱性+酸性: Lewis酸碱加合反应
 $2\text{NaF} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{Na}_2[\text{SiF}_6]$

1.

NaF	MgF ₂	AlF ₃	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	ZnF ₂	CoF ₂	NiF ₂	MnF ₂
离子型			→			共价型			
碱性		两性		酸性		离子—共价型			

2. Solubility:

IA族元素氟化物（除LiF外）和AgF, HgF₂, SnF₂易溶于水。

3. interaction:



4. Hydrolysis (水解性)

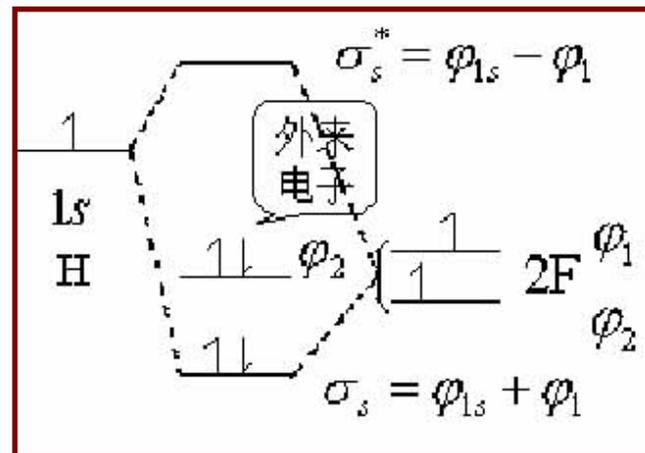
当达到最大共价数（配位数）时，如 SF_6 ， CF_4 等，与水极难反应，但是仅是动力学因素而不是热力学因素的结果。例如：



CCl_4 , SF_6 类似

有人理论解释为：一部分原因是由于亲核性的水分子很难穿透负电性的氟离子的保护层；另一部分原因是即使水分子中的氧原子可以与碳原子连接，氟原子仍然很难与碳断裂。

5. HF(L) (液态氟化氢) 和 HF(aq) (氟化氢水溶液)

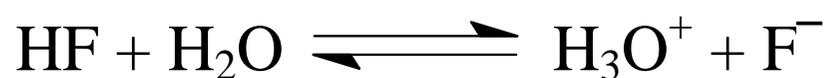


(1) HF(L)的自偶电离:



分子轨道能级图: 外来的电子排在F原子上, 所以X的电负性越强, HX_2^- 越稳定。 HF_2^- 中的键强是氢键的三倍。

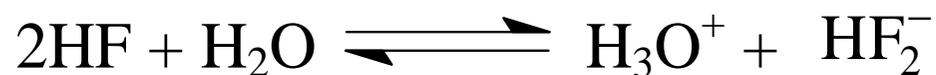
HF(aq)生成 HF_2^- 的 K 为:



$$K_1 = 7.2 \times 10^{-4}$$



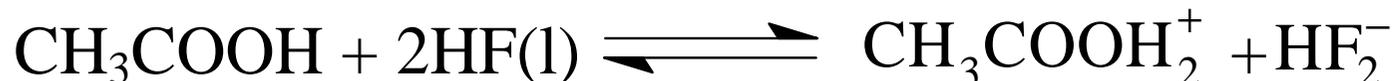
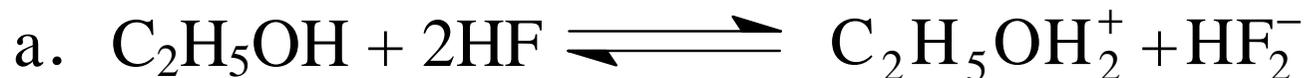
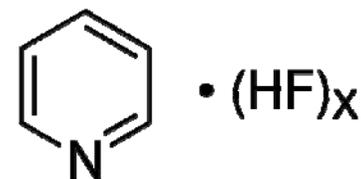
$$K = 5.1$$



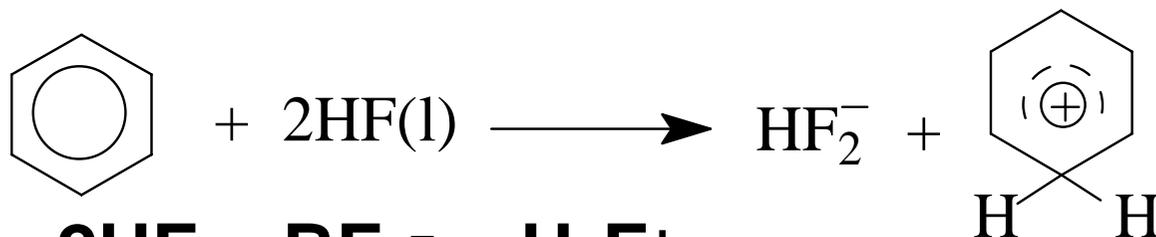
$$K = K_1 \cdot K_2 = 3.67 \times 10^{-3}$$

(2) HF(L)是强的离子溶剂:

Olah's reagent



路易斯酸



(3) HF(aq)实际上是中等强度的酸，它含有 H_2F_3^- ， H_3F_4^- ，..... $\text{H}_n\text{F}_{n+1}^-$ 等离子，在溶液中达到平衡。



与碱中和反应：
生成多种产物

所以氢氟酸盛入铅、橡胶，聚乙烯或石蜡中。

§ 11-2 Chlorine and its compounds

一、氯的价轨道比氟大，第一电离能比氟低得多，极化率大，电子亲和能比氟更高（更负）。氯有-1、+1、+3、+5、+7氧化态，也有+2、+4氧化态。偶氧化态往往是表观氧化态，化合物中的实际氧化态，仍然是奇数，因为奇数族元素的奇氧化态稳定。

二、The simple substance

1. F_2 分子中非键电子对的排斥作用 $>$ Cl_2 分子中非键电子对的排斥作用。--- Cl_2 离解能 $>$ F_2 离解能

2. 通常条件下 Cl_2 为黄绿色气体，以2.5:1溶于水。

3. 与非金属反应

除了O₂ , N₂和惰性气体外, 都可以反应。



4. 歧化反应 (disproportionation reactions)

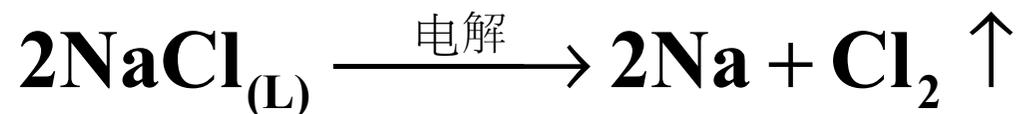


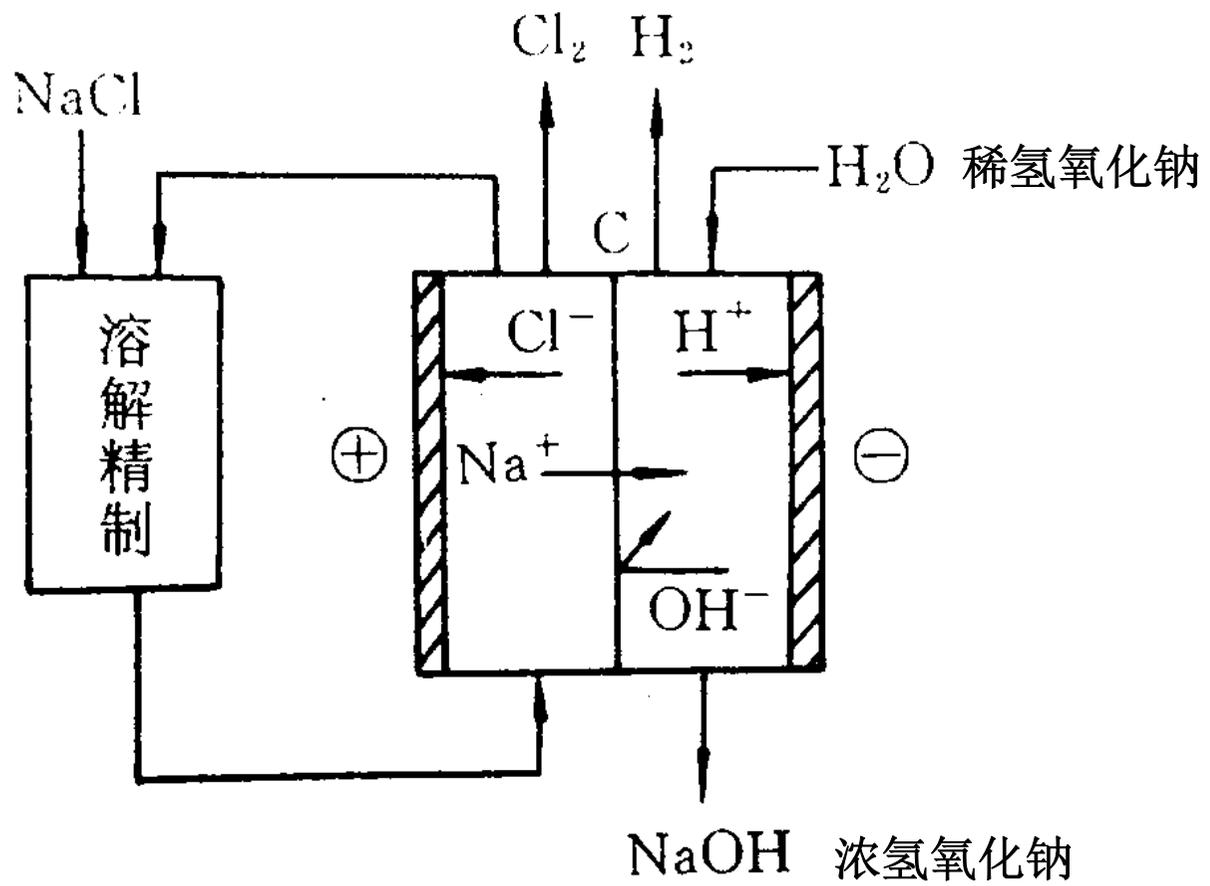
5. Preparation

(1) In laboratory:



(2) In industry:



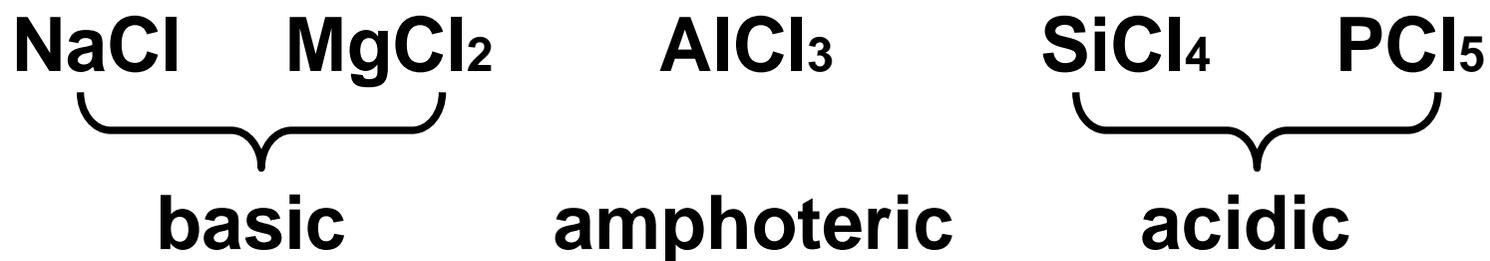


阳离子交换膜电解法基本原理

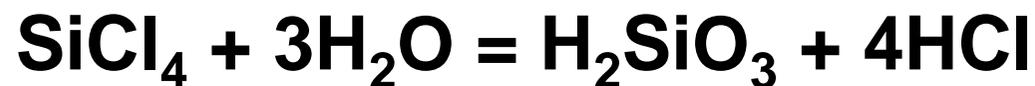
C——阳离子交换膜

三、Compounds

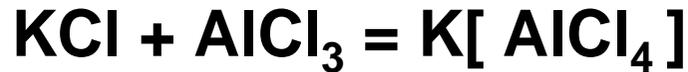
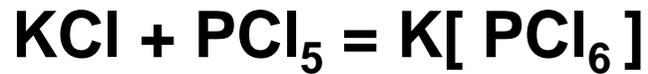
1. [-1] O.S. (Oxidation state)



(1) 碱金属氯化物不水解，酸性氯化物水解

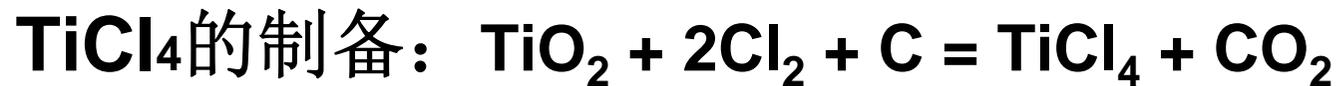


(2) 碱性氯化物与酸性氯化物相互反应（Lewis酸碱加合反应）



(3) Solubility: AgCl , CuCl , AuCl, TiCl和PbCl₂难溶，PbCl₂热溶液中溶解度大。

(4) 制备：有各种方法，因不同对象而异



(5) Hydrochloric acid :

HCl 强酸，易溶于水。

2. [+1] O.S.

(1) ClF , Cl_2O , Cl_3N 与水反应都生成 HOCl

(2) Hypochlorite: 碱金属, 碱土金属的次氯酸盐稳定且可溶, 但受热也分解:



(3) Preparation:



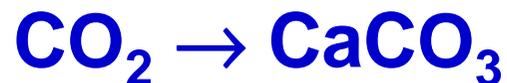


实际上是:



加入**HgO**或碳酸盐的目的是除去**Cl₂**水解生成的**HCl**

(4) 漂白粉

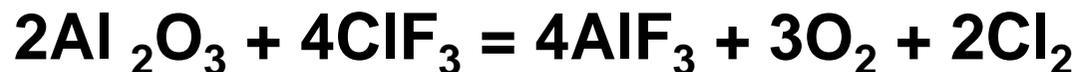


3. [+3] O.S.



不稳定，是强氧化剂，本身也发生歧化反应：

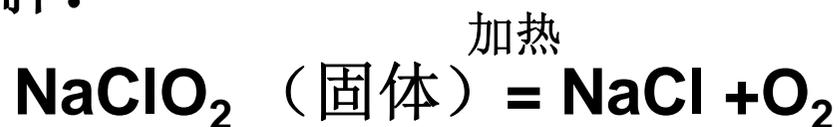
氧化：



歧化：



分解：



4. [+5] O.S.



HClO_3 不存在单体状态，但40%浓溶液可以存在。

它可由 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HClO}_3$ 制得。

HClO_3 的性质与 HNO_3 相似，也是王水型氧化剂。



不是因为 Cl_2 不能氧化 I_2 ，而是过量的 HClO_3 与 Cl_2 反应生成 Cl_2

若 I₂ 过量: $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{ICl}$ (互卤化物)

或者: $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{IO}_3^- + 10\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$

热分解: $4\text{KClO}_3 \xrightarrow{\Delta} 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$

碱金属、碱土金属和银

$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{\Delta} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ (catalyst)

$\text{HClO}_3 \rightleftharpoons \text{HClO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (多重配平)

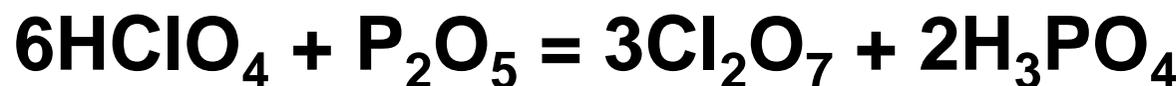
$2\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{ZnO} + 2\text{Cl}_2 + 5\text{O}_2$

镁、过渡金属和稀土

5. [+7] O.S.



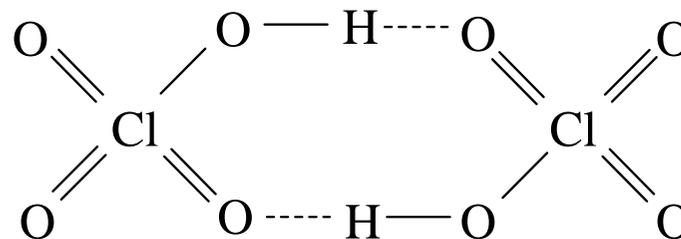
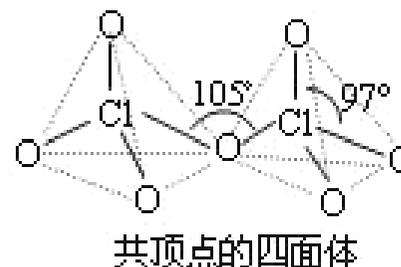
用 P_2O_5 使高氯酸脱水得到 Cl_2O_7 酸酐:



Cl_2O_7 较稳定，但超过393K会爆炸。

HClO_4 在液态时为双聚体

在水中稳定，是最强的酸之一。





四、**ClO⁻ ClO₂⁻ ClO₃⁻ ClO₄⁻** 序列的稳定性与氧化性，相应酸的酸性

1. 从**ClO⁻**到**ClO₄⁻**的稳定性增加，这是由于从**Cl(I)**到**Cl(VII)**，成键电子数的增加以及对称性加强，而且**d-p π**键作用加强。

2. 从**ClO⁻**到**ClO₄⁻**的氧化性减弱。The perchlorate ion displays hardly any oxidizing activity in solution

3. 从**ClO⁻**到**ClO₄⁻**酸性增强。

这是由于随着酸根中氧原子数目的增加，**H—O**键的强度减弱。

五、特殊氧化态（IV、VI氧化态）化合物

1. [IV] O.S. : ClO₂有单电子，顺磁性，强氧化剂，见光分解，受热爆炸

氧化：



歧化（**disproportionation**）：



制备：



我们知道 **$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$** 双聚， **$\text{NO}_2$** 也是单电子化合物，虽然**1970**年也获得 **Cl_2O_4** ，但 **Cl_2O_4** 的实际结构为 **$\text{Cl(I)}-\text{O}-\text{Cl(VII)}\text{O}_3$** ，所以 **$\text{Cl}_2\text{O}_4$** 不是 **$\text{ClO}_2$** 的双聚物。

为什么 **ClO_2** 不容易双聚呢？

显然这两个分子中的单电子处于不同的分子轨道上。

2. [VI] O.S. :

只存在 Cl_2O_6 ，但实际结构式为：



因为VI氧化态只能是表观氧化态，而不是实际氧化态。

所以 Cl_2O_6 不稳定，都是强氧化剂，易歧化：



§ 11- 3 Bromine Subgroup (X=Br , I , At)

一、General Properties:

1. 溴族元素的氧化态为-1 , +1 , +3 , +5 , +7, 其中-1和+5 氧化态最稳定。
2. Br,I,At电离势和电子亲合能减小, 碘、砷有两性。
3. 溴、碘存在于海水中, 砷需要人工合成。

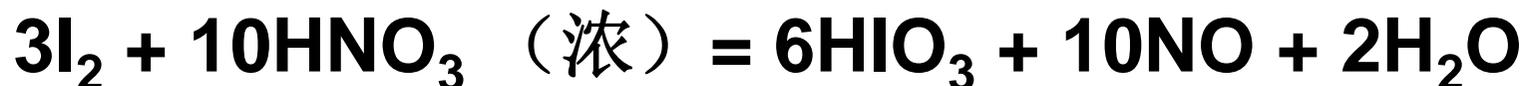
二、The simple substance

1. $D(X_2)$ 随 $Z \uparrow$ 而减小，这是由于原子半径随 Z 的增加而增大，核对外层电子（成键电子对）的吸引力减弱，电子云重叠小，所以离解能减小。



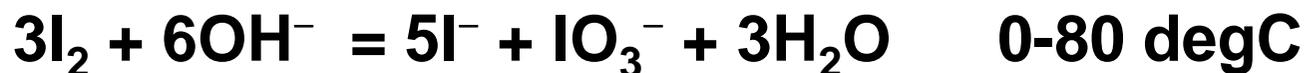
这是由于随原子半径的增大，极化率增强，分子间作用力增加的缘故。

2. 从 F_2 — I_2 氧化性减弱，还原性增强。



3. Disproportionation

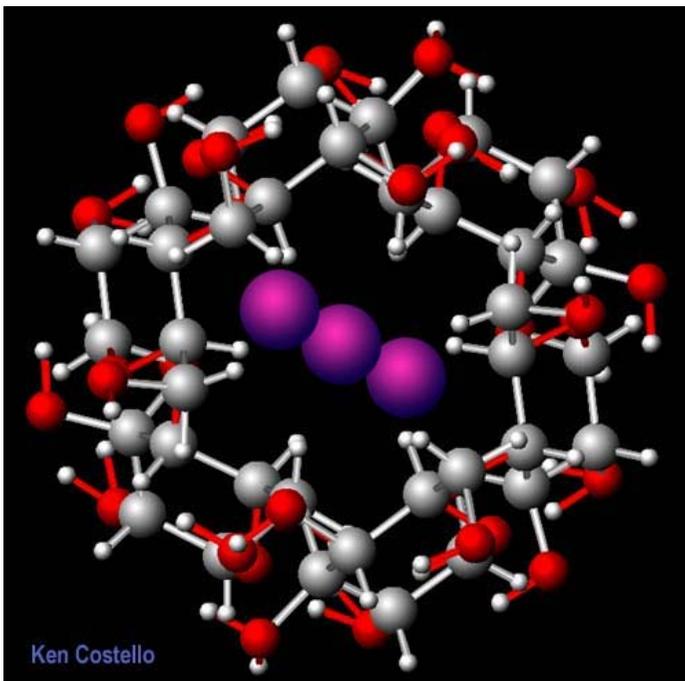
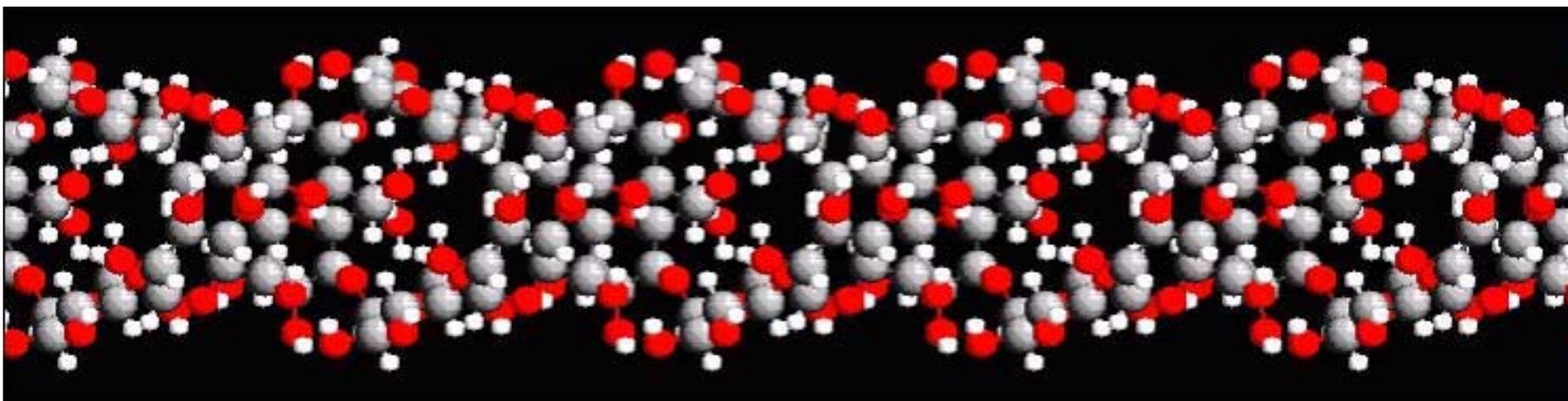
在碱性条件下，歧化反应很容易进行：



即 I_2 歧化时无 IO^- 存在，可因此定量得到 IO_3^-

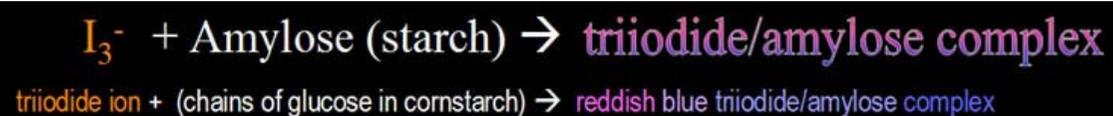
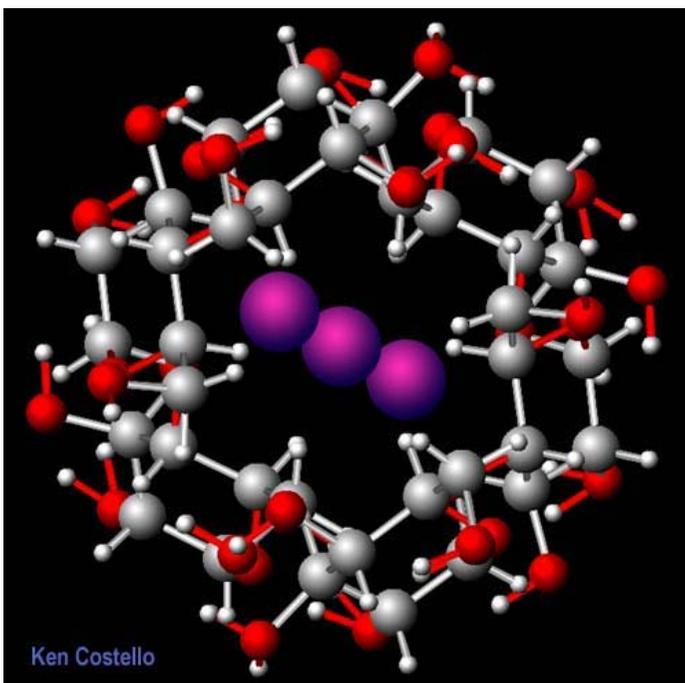
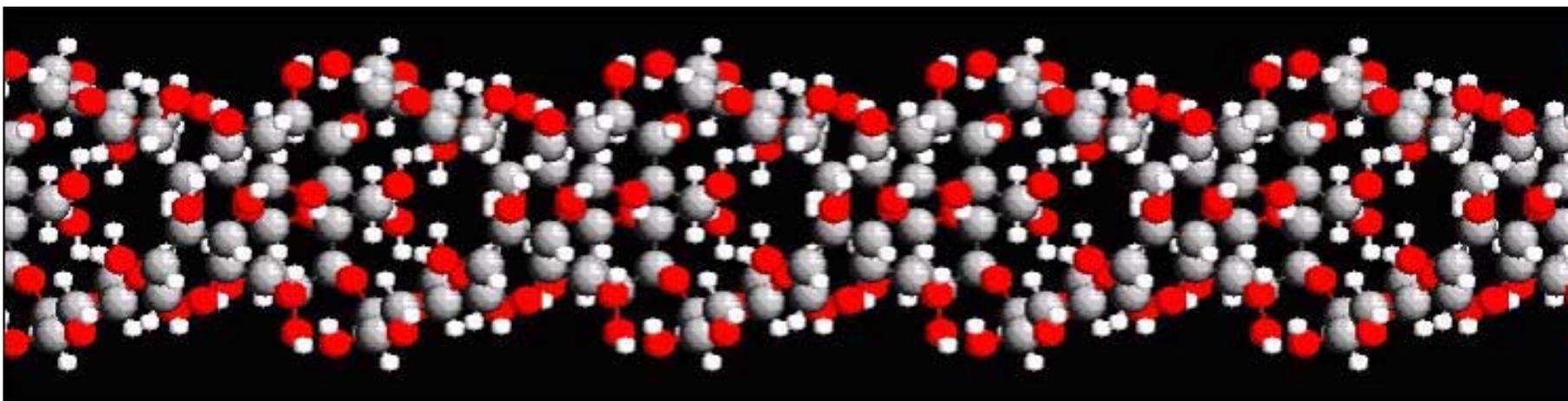
4. Preparation:





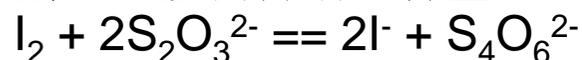
The left is an end view of the amylose helix. The triiodide ion fits nicely inside the helix. Apparently, this complex of triiodide and amylose captures some of the light causing the amylose (starch) to take on the reddish blue colors.

http://www.chemistryland.com/CHM107Lab/Exp03_DetectOzone/OzoneLab/OzoneLab.htm



碘量法测定铜

在弱酸性溶液中， Cu^{2+} 可被KI还原为CuI， $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI} + \text{I}_2$ 这是一个可逆反应，由于CuI溶解度比较小，在有过量的KI存在时，反应定量地向右进行，析出的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定以淀粉为指示剂，间接测得铜的含量。



http://www.chemistryland.com/CHM107Lab/Exp03_DetectOzone/OzoneLab/OzoneLab.htm

三、Compounds:

1. [-1] O.S.

(1) 溴化物和碘化物有离子型，离子—共价型，共价型

(2) **Solubility:** AgX , AuX , CuX , PbX_2 等难溶

(3) 由于 Br^- , I^- 半径大，所以与中心离子的配位数就小。例如 UF_6 , UCl_6 , 而只有 UBr_4 , UI_4

(4) **Hydrolysis**

(5) interaction

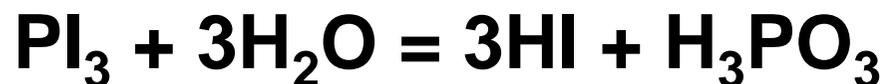


(6) HX

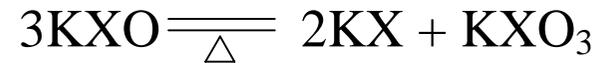
a. 从HF—HI键强度减小，酸度增加

b. 从HF—HI还原性增强

所以要制备HBr和HI只能用PBr₃和PI₃水解:



2. [+1] O.S.

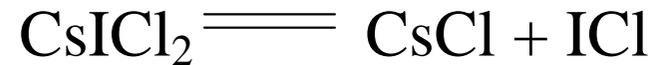
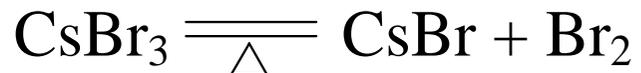


(2) 多卤化物的生成



$[\text{ICl}_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$, $[\text{BrBr}_2]^-$, $[\text{BrCl}_2]^-$ 都是直线型结构, 中心原子为正电荷, 根据分子轨道理论, 这些离子的结构是由于形成了三中心的分子轨道。

半径较大的碱金属可以形成多卤化物。它受热分解, 其分解倾向于生成更稳定的碱金属卤化物

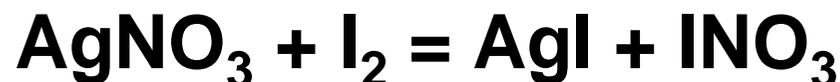


互卤化物定义为: 两种卤素形成的化合物, 由一较重的卤素原子和奇数个较轻的卤素原子构成。

还有一种是卤素互化物，其定义为：两种卤素形成的化合物(XX'_n ， n 为奇数)，例如： IF_3 、 IF_5 、 IF_7 、 BrF_5 ，由一较重的卤素原子和奇数个较轻的卤素原子构成。 n 数值取决于 $r_{\text{较大}}/r_{\text{较小}}$ 的比值以及两者电负性之差。比值和差值越大， n 越大，即氧化数会越高

(3) BrNO_3 , INO_3 , BrNO_3 (酸性的盐)

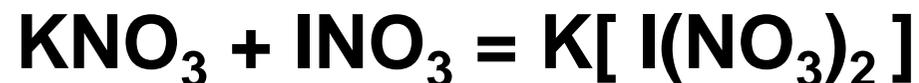
a. 这些不稳定的共价化合物是 I_2 , Br_2 在非水溶剂与 AgNO_3 反应获得:



b. 它们都易水解:



c. 与碱性的盐反应:





3. [+3]O.S.

(1) X_2O_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) 未知, 它们的阴离子 BrO_2^- 和 IO_2^- 不稳定, 易歧化。

(2) XX_3 易水解:



并伴随发生



对于 $\text{I}(\text{NO}_3)_3$ 也发生水解并歧化:



4. [+5]O.S.

(1) Preparation:

a. 卤酸:



b. 卤酸盐:



(2) 它们都是强氧化剂，氧化能力为：



在酸性条件下(Conproportionation):



(3) 稳定性: $HIO_3 > HBrO_3 > HClO_3$

$HClO_3$ 仅存在于溶液中，而 HIO_3 有自由态，碘酸盐也比溴酸盐、氯酸盐稳定。

5. [+7] O.S.

(1) 与Cl、I元素相反，Br的+7氧化态不是溴元素的特征，仅在目前才得到 BrF_7 和 BrO_4^-

(2) IF_7 发生水解：



H_5IO_6 称为正高碘酸，是无色单斜晶体，分子是八面体结构，根据Pauling规则，正高碘酸的 $K_1 = 2e-2$ ，所以它的酸性比高氯酸弱得多。



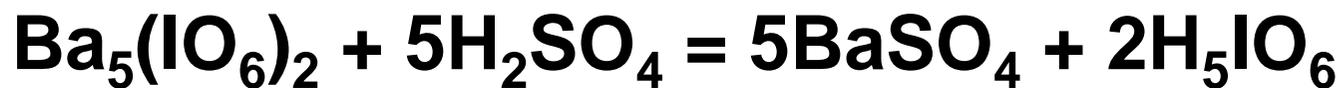
(3) 它们都是强的氧化剂，高碘酸的氧化能力>高氯酸

(4) Preparation

a. 氧化:



b. 歧化:



四、拟卤素和拟卤化物

(Pseudohalgen and Pseudohalide)



氰



硫氰



氧氰

某些负一价的阴离子在形成离子化合物或共价化合物时，表现出与卤离子相似的性质。在自由状态时，其性质与卤素单质，把它们称为拟卤素。

拟卤素与卤素的相似性主要表现在以下几个方面:

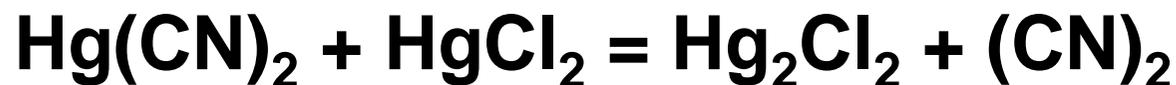
- (1) 游离状态皆有挥发性。
- (2) 与氢形成酸,除氢氰酸外多数酸性较强。
- (3) 与金属化合成盐。与卤素相似,它们的银、汞(I)、铅(II)盐均难溶于水。
- (4) 与碱,水作用也和卤素相似。
- (5) 形成与卤素类似的络合物。
- (6) 拟卤离子与卤离子一样也具有还原性。

3. 氰和氰化物 (cyanogen and cyanide)

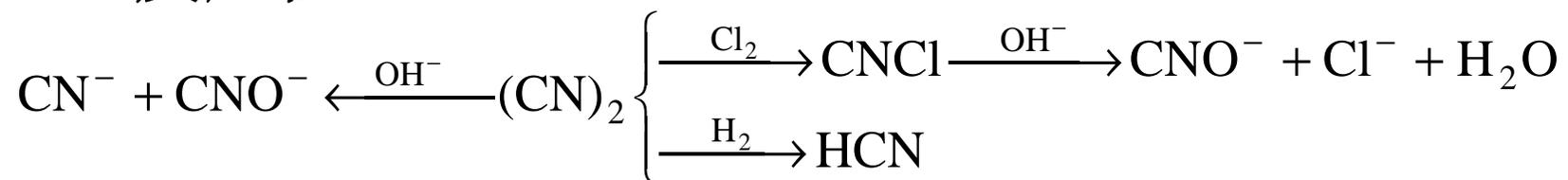
(CN)₂结构式: $\text{:N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N:}$

无色气体, 有苦杏仁臭味, 极毒。

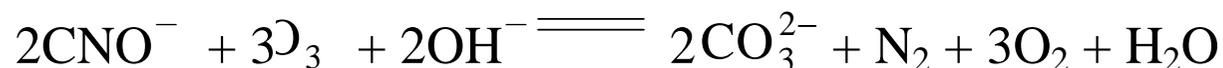
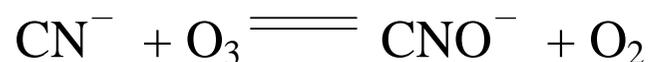
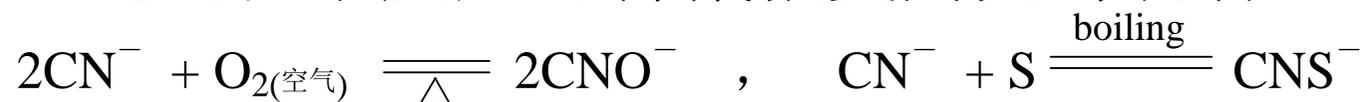
制备: 可由加热**AgCN**或**Hg(CN)₂**与**HgCl₂**共热
获得:



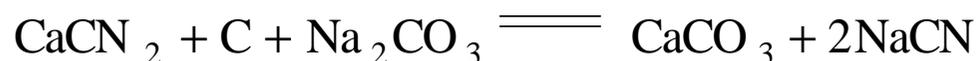
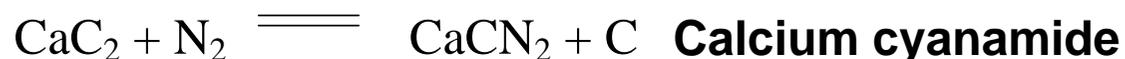
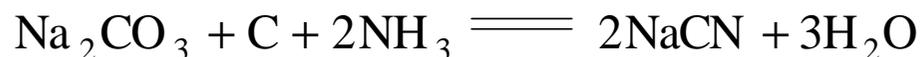
反应性:



所有氰化物剧毒，**mg**量的**KCN**或**NaCN**就可使人致死。通过以下反应可将氰根变为无毒物种：



氰化物可能用**C(IV)**化合物与碳反应制得：

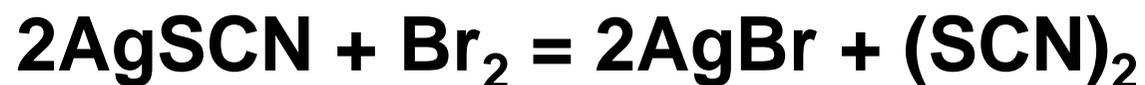


CN⁻极易与过渡金属**Zn²⁺**，**Ag⁺**，**Cd²⁺**形成稳定的离子，不溶的重金属氰化物在**NaCN**或**KCN**溶液中由于成成氰配离子而变得可溶。

4. 硫氰和硫氰酸盐 (thiocyanogen and thiocyanate)

(1) 制备:

a. $(\text{SCN})_2$:

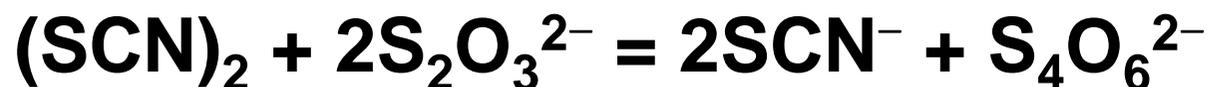


b. SCN^- :



工业上: $4\text{NH}_3 + \text{CS}_2 = \text{NH}_4\text{SCN} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$

(2) 性质：常温下**(SCN)₂**是黄色液体。**(SCN)₂**不稳定，可逐渐聚合为难溶性的棕红色固体**(SCN)_n**



大多数硫氰酸盐溶于水，而重金属盐如**Hg(SCN)₂**溶于水，**SCN⁻**是良好的配位体，**Fe(III)**离子可与其得到深红色的硫氰配离子。

