

1 碳及其化合物

1.1 碳的氢化物,卤化物和卤氧化物

1.2 碳的硫化物及其衍生物

1.2.1 碳的低硫化物

一硫化碳CS 与CO不同,CS是一种非常不稳定的物质,几乎只能作为反应中间体存在.它容易与其它VIA族元素和卤素反应生成CSSe,CSTe,CSX₂等物质.

三硫化二碳C₃S₂ 对CS₂液体放电即可得到红色的液体C₃S₂,它像C₃O₂那样也容易在室温下发生缓慢的聚合反应.

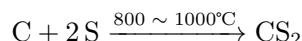
1.2.2 二硫化碳CS₂

C的最重要的硫化物就是CS₂.

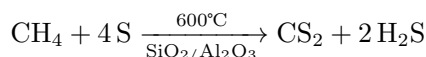
CS₂的物理性质 CS₂是无色有毒液体,纯的CS₂有类似CHCl₃的芳香甜味,但是通常不纯的工业品因为混有其他硫化物(如COS)而变为微黄色,并且有令人不愉快的烂萝卜味.

CS₂是良好的溶剂,可溶解硫单质或白磷.它本身在水中可溶,但溶解度并不大,20°C时为2.17 g/L.

CS₂的制备 过去,CS₂由硫蒸气和焦炭直接反应得到:



现在则主要通过天然气与硫蒸气的反应得到:



这一反应类似甲烷在空气中的燃烧.

CS₂的性质,反应和用途 在高压下,CS₂可以聚合形成链状的(CS₂)_n,其中的C为平面三角形配位:

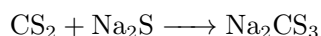
picture/(CS2)n-eps-converted-to.pdf

图 1: CS₂在高压下形成的链状聚合物

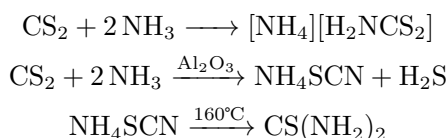
CS₂虽然在水中的溶解度不大,但可以与碱的溶液反应生成碳酸盐和硫代碳酸盐的混合物:



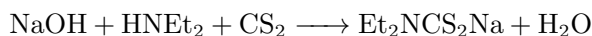
CS₂也可以直接溶于含S²⁻的溶液中形成[CS₃]²⁻:



和CO₂类似,它与NH₃反应得到双硫代氨基甲酸铵,在Al₂O₃存在时则生成硫氰酸铵NH₄NCS,后者在加热时亦可转化为硫脲CS(NH₂)₂:



类似地,CS₂与HNEt₂在NaOH的水溶液中反应可以得到Et₂NCS₂Na,它可以作为市售无水乙醚的防爆剂:



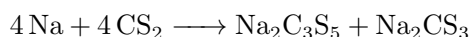
CS₂与H₂O只能勉强地反应,在200°C生成H₂S和COS,在更高温度下则生成H₂S和CO₂,许多其它含氧化合物都可以与CS₂反应生成COS.

CS₂的乙醇溶液与NaOH水溶液反应生成乙基二硫代碳酸钠,即黄原酸钠:



将上述反应中的EtOH替换为纤维素,就得到黄原酸钠纤维,它溶解在碱的水溶液中得到粘胶纤维,然后重新酸化使纤维素再生即可得到再生纤维素,它是粘液丝,塞路玢(即我们常说的玻璃纸)的主要成分.这是CS₂在工业上的主要用途.此外,各种黄原酸盐也可以在选矿过程中作为浮选剂.

用Na单质还原CS₂可以得到具有环状结构的Na₂C₃S₅,反应的方程式为



[C₃S₅]²⁻的结构如下所示:

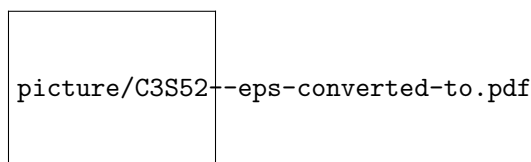
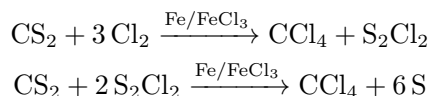


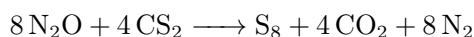
图 2: [C₃S₅]²⁻的结构

CS₂的氯化可以得到CCl₄.由Fe/FeCl₃催化时,反应分为两步进行:



1843-1845年,H. Kolbe以这一反应为第一步,以CS₂为原料之一完成了乙酸的合成,证明有机物可以从无机物人工制得,否定了生命力学说.

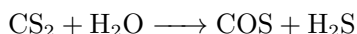
在圆柱形的管中点燃CS₂与N₂O的混合物,会发出明亮的蓝色闪光和类似吠叫的响声(因此这一反应也被称为**狗吠反应**),反应的方程式为



1.2.3 羰基硫COS

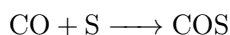
COS的物理性质 COS是无色,有臭鸡蛋味的有毒气体¹,可燃.

COS的制备 COS可以由CS₂的部分水解得到:

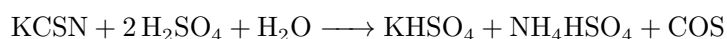


在制备CS₂的过程中通常也混有少量的COS.

COS可以通过CO与硫单质的反应得到:



实验室中可以通过硫氰酸盐与浓硫酸的反应制取COS:



反应通常产生大量的副产物,因此要经冷却提纯才能得到比较纯净的COS.

¹它和H₂S一样容易让人对其浓度产生低估,这进一步增加了其危险性.

1.3 碳的氮化物及其衍生物

1.3.1 石墨氮化碳

将石墨层的结构稍加修改,就能得到化学式为 C_3N_4 的石墨氮化碳.和石墨一样, C_3N_4 也具有无限延伸的二维层状结构,并且有以下两种异构体:

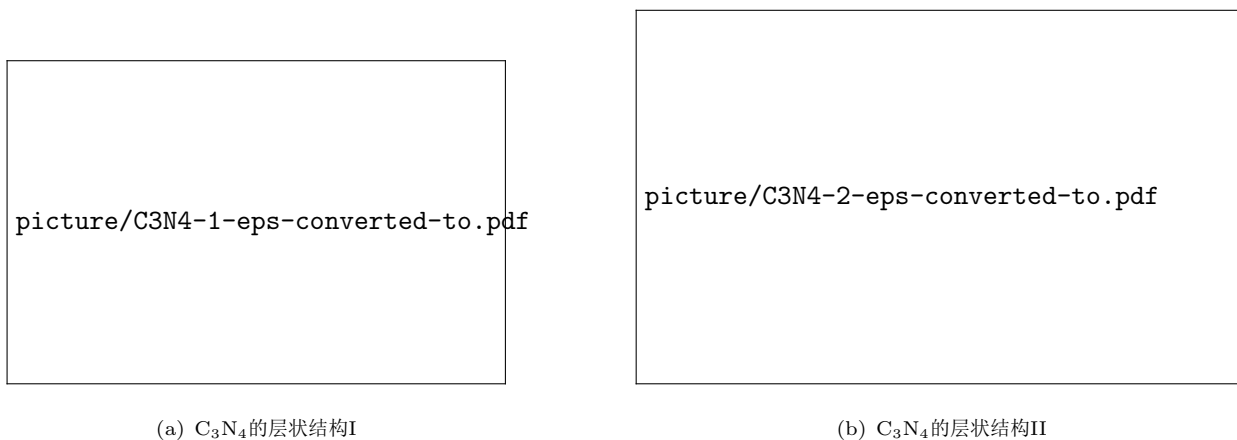


图 3: C_3N_4 的层状结构

如果你仔细观察,就可以发现这些层状结构是由 $\frac{n(n+1)}{2}$ 个三聚吡啶并接成的边长为 n 的正三角形单元和连接这些单元的N原子组成的.然而,当 $n > 2$ 时,由于成键的限制将不能画出类似的结构.因此 C_3N_4 似乎仅有上面两种比较合理的异构体.

石墨氮化碳作为一种新型二维材料,在催化和能源等领域有着重要用途.

1.3.2 氰及其衍生物

关于氰的基本介绍 所谓氰,除去指氰气外,通常而言指 $-CN$ 基团或 CN^- 离子.它得名于形成深蓝色色素的性质,例如与铁盐形成普鲁士蓝,其希腊语为 $\kappa\acute{\iota}\alpha\nu\omicron\varsigma$,对应的英文为 $cyanos$,意为“深蓝”.

与氰相关的另一个重要的概念是拟卤素.通常,类似 CN , OCN , SCN 等含有氰基的基团在一般的反应中不会发生改变,并且和卤素一样是一价的.这些基团能形成阴离子 X^- ,氢化物(通常是酸) HX ,有时形成中性分子 X_2 , XY 等等.种种性质表明它们与卤素有一定的类似,因此称它们为拟卤素.

此外,可以发现 CN^- 和 CO , N_2 和 NO^+ 是等电子体.与此类似的, OCN^- 与 CO_2 , N_3^- 是等电子体.

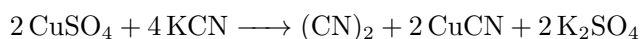
现在,我们介绍氰及其衍生物中主要的几种.

氰 $(CN)_2$ 氰是碳的最简单的氮化物,由两个 CN 基团连接而成.

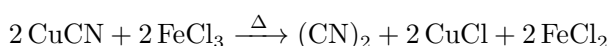
$(CN)_2$ 的物理性质 $(CN)_2$ 是无色的苦杏仁味气体,有剧毒. $(CN)_2$ 可溶于水,乙醇,乙醚.

$(CN)_2$ 可燃,燃烧时呈桃红色火焰,边缘侧带蓝色. $(CN)_2$ 在纯氧中的燃烧可以达到 $4525^\circ C$ 以上的高温,仅次于二氰乙炔 $C_2(CN)_2$.

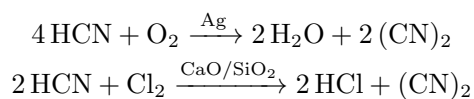
$(CN)_2$ 的制备 实验室中通常可以采取 KCN 与 $CuSO_4$ 的反应制取 $(CN)_2$.这可以类比 Cu^{2+} 与 I^- 的反应,它们都生成了卤素/拟卤素“单质”和 Cu^I 的难溶盐:



该反应的产率在80%左右,主要的副产物为 CO_2 .副产物 $CuCN$ 可以进一步用 $FeCl_3$ 的热水溶液氧化以释放其中的 CN^- :



工业上主要采取氰化氢的催化氧化制得:



此外,对草酰胺脱水也得到 $(\text{CN})_2$.不过这不是主要的制备方法,但可以据此而认为氰是草酸衍生的腈.



$(\text{CN})_2$ 的性质与反应 $(\text{CN})_2$ 在一般的溶剂中比较稳定,但在碱性水溶液中发生类似卤素单质的歧化,生成氰根离子 CN^- 和氧氰阴离子 OCN^- :

