

## 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,CSX<sub>2</sub>等物质.

**三硫化二碳C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>** 对CS<sub>2</sub>液体放电即可得到红色的液体C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>,它像C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>那样也容易在室温下发生缓慢的聚合反应.

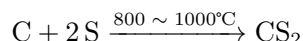
#### 1.2.2 二硫化碳CS<sub>2</sub>

C的最重要的硫化物就是CS<sub>2</sub>.

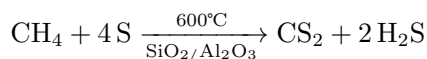
**CS<sub>2</sub>的物理性质** CS<sub>2</sub>是无色有毒液体,纯的CS<sub>2</sub>有类似CHCl<sub>3</sub>的芳香甜味,但是通常不纯的工业品因为混有其他硫化物(如COS)而变为微黄色,并且有令人不愉快的烂萝卜味.

CS<sub>2</sub>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.

**CS<sub>2</sub>的制备** 过去,CS<sub>2</sub>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.

**CS<sub>2</sub>的性质,反应和用途** 在高压下,CS<sub>2</sub>可以聚合形成链状的(CS<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,其中的C为平面三角形配位:

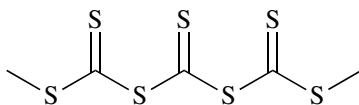
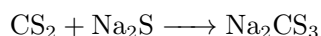


图 1: CS<sub>2</sub>在高压下形成的链状聚合物

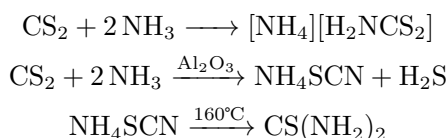
CS<sub>2</sub>虽然在水中的溶解度不大,但可以与碱的溶液反应生成碳酸盐和硫代碳酸盐的混合物:



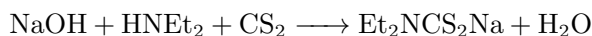
CS<sub>2</sub>也可以直接溶于含S<sup>2-</sup>的溶液中形成[CS<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>:



和CO<sub>2</sub>类似,它与NH<sub>3</sub>反应得到双硫代氨基甲酸铵,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在时则生成硫氰酸铵NH<sub>4</sub>NCS,后者在加热时亦可转化为硫脲CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:



类似地,CS<sub>2</sub>与HNEt<sub>2</sub>在NaOH的水溶液中反应可以得到Et<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>Na,它可以作为市售无水乙醚的防爆剂:



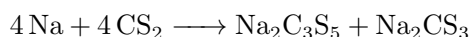
CS<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>O只能勉强地反应,在200°C生成H<sub>2</sub>S和COS,在更高温度下则生成H<sub>2</sub>S和CO<sub>2</sub>,许多其它含氧化合物都可以与CS<sub>2</sub>反应生成COS.

CS<sub>2</sub>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CS<sub>2</sub>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CS<sub>2</sub>可以得到具有环状结构的Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>,反应的方程式为



[C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>的结构如下所示:

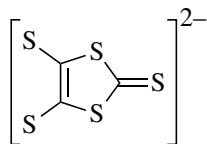
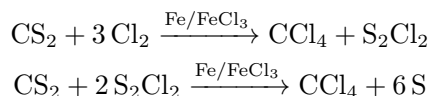


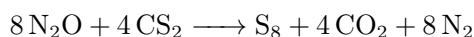
图 2: [C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> 的结构

CS<sub>2</sub>的氯化可以得到CCl<sub>4</sub>.由Fe/FeCl<sub>3</sub>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CS<sub>2</sub>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.

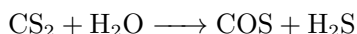
在圆柱形的管中点燃CS<sub>2</sub>与N<sub>2</sub>O的混合物,会发出明亮的蓝色闪光和类似吠叫的响声(因此这一反应也被称为**狗吠反应**),反应的方程式为



### 1.2.3 羰基硫COS

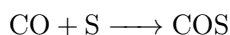
**COS的物理性质** COS是无色,有臭鸡蛋味的有毒气体<sup>1</sup>,可燃.

**COS的制备** COS可以由CS<sub>2</sub>的部分水解得到:

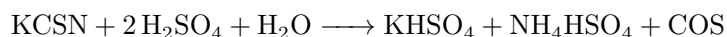


在制备CS<sub>2</sub>的过程中通常也混有少量的COS.

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.

<sup>1</sup>它和H<sub>2</sub>S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:

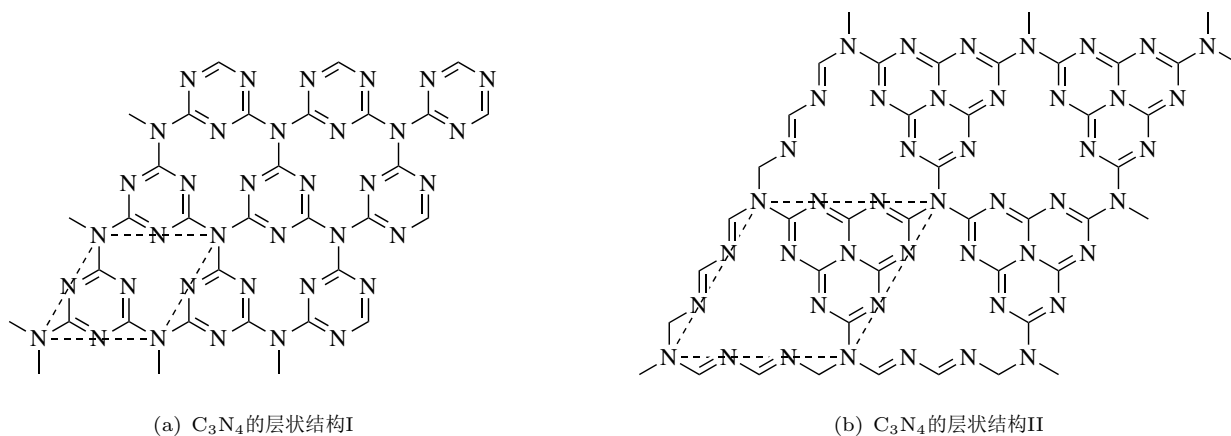


图 3:  $C_3N_4$ 的层状结构

如果你仔细观察,就可以发现这些层状结构是由 $\frac{n(n+1)}{2}$ 个均三嗪并接成的边长为 $n$ 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 $\kappa\acute{\upsilon}\alpha\nu\omicron\varsigma$ ,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.

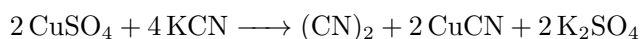
现在,我们介绍氰及其衍生物中主要的几种.

**氰( $CN$ )<sub>2</sub>** 氰是碳的最简单的氮化物,由两个 $CN$ 基团连接而成.

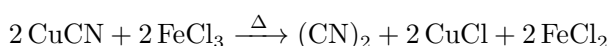
**( $CN$ )<sub>2</sub>的物理性质** ( $CN$ )<sub>2</sub>是无色的苦杏仁味气体,有剧毒. ( $CN$ )<sub>2</sub>可溶于水,乙醇,乙醚.

( $CN$ )<sub>2</sub>可燃,燃烧时呈桃红色火焰,边缘侧带蓝色. ( $CN$ )<sub>2</sub>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 $C_2(CN)_2$ .

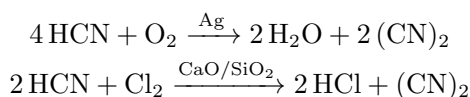
**( $CN$ )<sub>2</sub>的制备** 实验室中通常可以采取 $KCN$ 与 $CuSO_4$ 的反应制取( $CN$ )<sub>2</sub>.这可以类比 $Cu^{2+}$ 与 $I^-$ 的反应,它们都生成了卤素/拟卤素“单质”和 $Cu^I$ 的难溶盐:



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** 纯的 $(\text{CN})_2$ 具有相当高的热稳定性,但痕量杂质的存在将使得其在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 时发生聚合而生成顺氰,其中具有吡嗪环并接的长链结构:

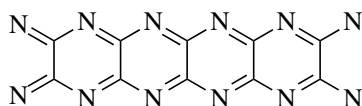
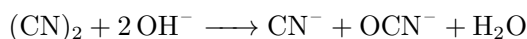


图 4: 顺氰的结构

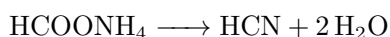
$(\text{CN})_2$ 在一般的溶剂中比较稳定,但在碱性水溶液中发生类似卤素单质的歧化,生成氰根离子 $\text{CN}^-$ 和氧氰阴离子 $\text{OCN}^-$ :



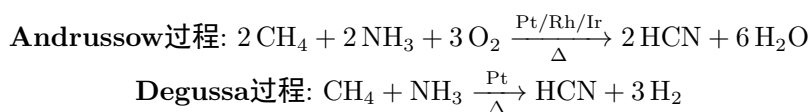
## 氰化氢HCN

**HCN的物理性质** HCN是无色的杏仁味气体<sup>23</sup>,剧毒且致命.HCN的熔点为 $-13.4^\circ\text{C}$ ,沸点为 $25.6^\circ\text{C}$ ,因而在标准状态下是液体.

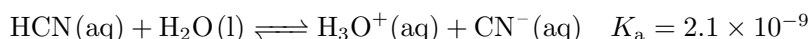
**HCN的制备** 以前,制备HCN主要靠NaCN和 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 等氰化物盐的酸化.甲酸铵的脱水也可以得到HCN:



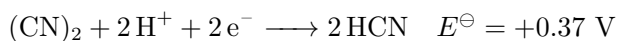
现在通常通过催化反应合成HCN:



**HCN的性质,反应与应用** HCN在水中是弱酸:



它也是中等的还原剂.



用较强的还原剂,例如 $\text{Pd}/\text{H}_2$ 即可将HCN还原为 $\text{MeNH}_2$ .

液态HCN容易发生聚合.三聚体和四聚体的结构如下所示.

<sup>2</sup>这种气味主要是因为杏仁核中的苦杏仁苷水解所产生的HCN.此事在Clayden等所著的有机化学书中有详细的记载.

<sup>3</sup>据说能明显地闻到此气味却决于个人的基因.



图 5: HCN的多聚体结构

其它的性质主要是 $\text{CN}^-$ 的性质.因此,我们放到下一小节介绍.

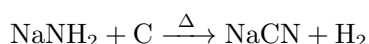
### 氰根阴离子 $\text{CN}^-$ 与氰化物

**$\text{CN}^-$ 的毒性** 应当说,绝大部分氰类化合物的毒性都来源于 $\text{CN}^-$ .它与细胞色素c氧化酶中的Fe原子结合,抑制其活性,从而干扰正常有氧呼吸的过程.高度依赖有氧呼吸的组织,例如心脏和中枢神经系统,受此影响最大.

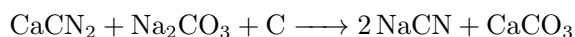
氰化物中毒的临床症状包括:中毒者血液的pH值在中毒后两至三分钟内急剧下降<sup>4</sup>;缺氧窒息;身体散发大量类似苦杏仁味的气味;严重昏迷及面部发紫;即使痊愈后,大部分中毒者的脑部和心脏一般都已受永久性伤害.

在众多侦探和悬疑小说中,通常用于毒杀他人的物质就是氢氰酸.综合而言,它容易得到,并且毒性足够强烈.现在,氰化物都列入严格管制,以免不法分子用它危害他人生命.

**氰化物的制备** 主要需要制备的简单氰化物通常是碱金属和碱土金属的氰化物. $\text{NaCN}$ 的早期的工业制备方法是将 $\text{NaNH}_2$ 与碳反应得到:



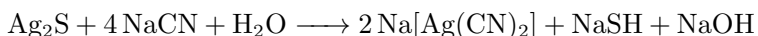
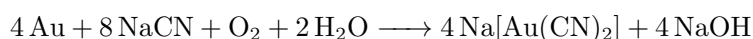
现在则由氰氨化钙,碳和碳酸钠反应得到:



$\text{NaCN}$ 大量地用于配制金属电镀液.

**$\text{CN}^-$ 的配位化学与反应** 和它的等电子体 $\text{CO}$ 一样, $\text{CN}^-$ 也有着十分强的配位能力,其配合物也数目众多,并且一般而言用C作为配位原子.我们在这里简单地对 $\text{CN}^-$ 的配合物进行介绍,剩下的内容放到各自对应的中心元素中.

氰化物曾经被大量用于金和银的开采中,它有助于溶解这些金属,从而与其他固体分离.反应的方程式如下:



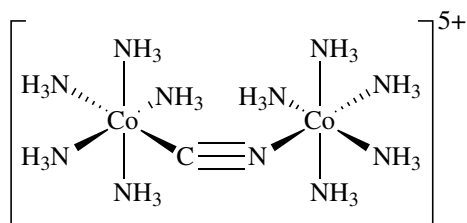
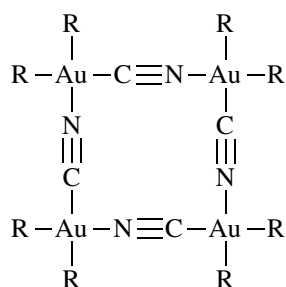
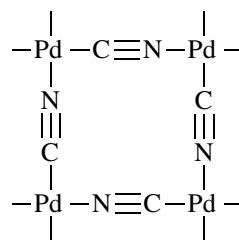
其中 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 都是直线形的阴离子.由于氰化物的剧毒性,这种方法对环境的破坏是相当大的,因此已经被禁止使用.然而在某些手工提取电子产品中的金的视频中,似乎仍然有人采用这种不规范的方法.

除此之外, $\text{CN}^-$ 也能作为桥连配体.在 $\text{AgCN}$ 和 $\text{AuCN}$ 中,每个 $\text{CN}^-$ 分别用C和N对两个 $\text{M}^+$ 配位,形成无限延伸的一维长链.

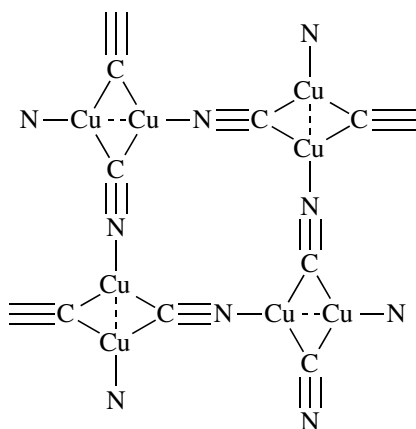
图 6:  $\text{M}(\text{M} = \text{Ag}, \text{Au})$ 的 $\text{CN}^-$ 配合物

这种桥连的形式还存在于很多物质中,例如 $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{CN})]^{5+}$ , $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{CN})]_4$ 和层型结构的 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 等.这些物质的结构如下所示.

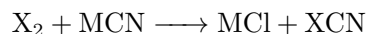
<sup>4</sup>这应当是因为细胞只能采取无氧呼吸,产生大量丙酮酸的缘故.

图 7:  $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{CN})]^{5+}$  的结构(a)  $[\text{Au}(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{CN})]_4$ (b)  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  的结构图 8:  $\text{CN}^-$  桥连的平面四方配合物

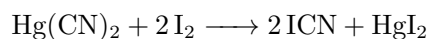
在  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  中有  $\text{CN}^-$  桥连的二维结构(除去对  $\text{Cu}$  配位的  $\text{NH}_3$ ),但与上面不同的是  $\text{C}$  同时对两个  $\text{Cu}^{\text{I}}$  配位,同时这两个  $\text{Cu}^{\text{I}}$  之间还有类似亲金作用的亲铜作用.这一层状结构如下所示.

图 9:  $\text{CuCN} \cdot \text{NH}_3$  的二维层

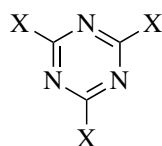
**氰的卤化物  $\text{XCN}$**  氰与四种卤素的化合物都已经制得.  $\text{ClCN}$  和  $\text{BrCN}$  可以由对应的卤素与碱金属氰化物反应得到:



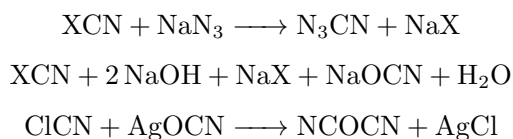
将干燥的  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  与  $\text{I}_2$  反应即可得到  $\text{ICN}$ :



而  $\text{FCN}$  则由  $(\text{FCN})_3$  的分解得到.后者可以由  $\text{NaF}$  与  $(\text{ClCN})_3$  反应得到.事实上,所有四种  $\text{XCN}$  都可以发生三聚形成含有六元环的  $(\text{XCN})_3$ ,其结构如下:

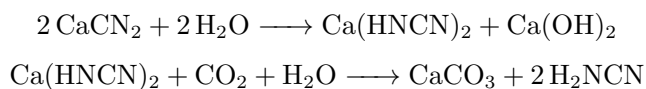
图 10:  $(\text{XCN})_3$  的结构

XCN可以发生取代反应,得到各种含有氰基的化合物.以下是一些例子:



## 氨基氰 $\text{H}_2\text{NCN}$ 及其衍生物

**氨基氰的制备与结构** 氨基氰(即氰胺)可以由氰氨化钙按如下方式制备得到:



氰胺是平面型分子,其结构如下:

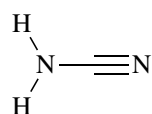
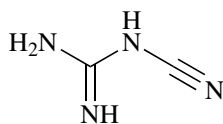


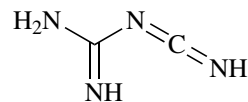
图 11: 氰胺分子的结构

氰胺也有一个不稳定的异构体,即二亚胺 $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ .有机化学中常用的脱水剂DCC(即二环己基二亚胺)就是二亚胺的衍生物.

**氨基氰的反应** 常用的氰胺是以二聚体的形式存在的.这二聚体也有一个异构体,如下所示.



(a)  $\text{H}_2\text{NCN}$ 的二聚体I



(b)  $\text{H}_2\text{NCN}$ 的二聚体II

图 12:  $\text{H}_2\text{NCN}$ 的二聚体

氰胺可以发生三聚.三聚氰胺常用作制备树脂,用作阻燃剂,减水剂和甲醛清洁剂等等.不法商家曾经将三聚氰胺加入奶粉中以提高氮含量,进而让检测出的蛋白质含量更高<sup>5</sup>.由于三聚氰胺对神经系统的毒害作用,这对婴幼儿有极其恶劣的健康影响.

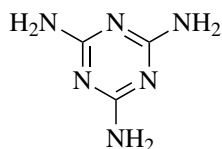


图 13: 三聚氰胺的结构

<sup>5</sup>这就是曾经轰动全国的著名的三鹿奶粉事件.