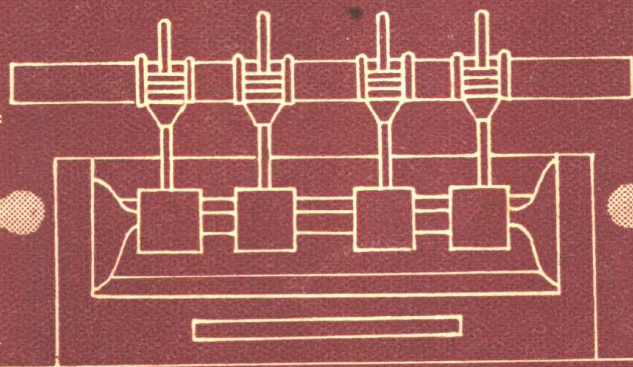


氧化还原过程和 它們在工業中的作用

(苏联)Л.А.尼古拉耶夫 著



中華全國科學技術普及協會出版

N49
74
.58

氧化还原过程和 它們在工業中的作用

(苏联) Л. А. 尼古拉耶夫著

白 木、杰 夫譯

中華全國科學技術普及協會出版

1955年·北京

出版編號: 195

氧化还原过程和它們在工業中的作用

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ РОЛЬ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

原 著 者: (苏联) Л. А. НИКОЛАЕВ

原 編 者: ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО ПО
РАСПРОСТРАНЕНИЮ ПОЛИТИ-
ЧЕСКИХ И НАУЧНЫХ ЗНАНИЙ

原出版者: ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
1953

譯 者: 白 木 杰 夫

校 閱 者: 趙 慕 愚

責任編輯: 彭 民

出 版 者: 中華全國科學技術普及協

(北京市文津街3號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第053號

發 行 者: 新 華 書 局

印 刷 者: 北 京 市 印 刷 一 廠

(北京市西便門大街1號)

開本: 31×43 1/2 印張: 2

字數: 36,500

1955年9月第1版

印數: 4,700

1955年9月第1次印刷

定價: 2角1分

本書提要

氧化和还原是兩個極重要的基本化学反应。这本小册子介紹氧化和还原的学說。从原子外層電子的轉移來解釋氧化和还原的原理；並从冶金工業、基本化学工業和電化工業等方面舉例說明氧化和还原过程在工業中的应用。

目 次

氧化还原过程的基本知識	1
氧化还原过程学說的发展概況	2
有氧参加的氧化还原过程的基本知識	6
燃燒过程	
活化能	
催化劑和無焰燃燒	
分散度的影响	
鏈式反应和中間產物	
共軛的氧化反应	
氧化还原过程的電子理論	18
作爲能量泉源的氧化还原反应	21
氧化还原反应在工業中的应用	23
燃料和發熱值	23
固体燃料	
液体燃料	
氣體燃料	
冶金工業	29
生鉄的煉製	
銅的煉製	
鉛的煉製	
鋅的煉製	
鐵的煉製	
錫的煉製	

基本化学工業.....	36
硫酸	
硝酸	
有机化合物的氧化.....	40
强氧化劑和它們的应用.....	43
过氧化氢	
爆炸反应	
反作用運動	
電化学过程.....	46
電解和它的应用	
原電池和燃料電池	
蓄電池	
金屬的腐蝕	

氧化还原过程的基本知識

苏联國民經濟的繁榮是和化学工業的發展緊密地聯繫着的。共產黨和苏联政府經常關心化学科学的大力發展和化学工業的創建和改善，这些已經很明顯地表現在苏联化学的巨大成就中。現代化学是改造工業生產的基礎，它開闢了原料的新泉源，並創造了最大的物質財富，它已經滲入到國民經濟的各個方面。動力、冶金、煤炭、石油、藥物和其他工業部門都是以化学过程的应用作為基礎的。

國民經濟的化学化，是由社會主義到共產主義的過渡時期中改進技術的基本方向之一。這就是為甚麼苏联第十九次黨代表大會關於第五個五年計劃的指示裏要將化学和同它有關的其他工業部門的進一步發展提到更高的地位的緣故。

氧化还原过程是現代工業所利用的許多化学过程中的一个，它是最廣泛的化学現象之一，它具有特別重要的意義。假如不利用氧化还原过程那末金屬材料、內燃機燃料、建築材料、塑料、礦物肥料、藥品和其他許多工業產品的生產都是不可能的。

了解氧化还原反应的機構，便能控制它們在不同的工藝過程中的進行，同時也可以用它來消除有害的反應。

繼承了偉大的俄羅斯唯物主義學者М.В.羅莫諾索夫、Д.И.

門捷列耶夫和A.M.布特列洛夫等的優良傳統的蘇聯化學科學很重視氧化還原過程的研究。在這個重要領域中，所以能有現在的成就，乃是因為蘇聯的科學是緊密地聯繫實際和生活，並且是為人民的利益和建設共產主義社會的事業而服務的。

氧化還原過程學說的發展概況

為了控制各種各樣的氧化還原反應，必須深刻地了解它們的基本規律。然而這些規律並不是很快就被人類掌握了，在搞清楚氧化還原反應的機構以前，科學在它自己的發展歷史過程中走了一段很長的路。

人們最熟悉的氧化反應之一——燃燒反應——在有人類存在的初期，就已經知道了。火，這個自然界的天然力的表現，從很古的時候起就已引起了人類的注意。人類早就認識到燃燒過程有着巨大的實際意義，可是很久以後，才了解它的內部實質。

在遠古時代人類為了自己的需要，就學會了取火和用火。恩格斯寫道：「……但是人們只是在學會了磨擦取火以後，才第一次使某種無生命的自然力來替自己服務。現在還在民間流行的一些迷信就表明了這個在意義方面幾乎是不可衡量的巨大的發現給人類留下了多麼深刻的印象。」（註一）古代希臘神話中說普羅米修斯從天上盜來了火種，並且把它的偉大作用洩漏給人類。

試圖探索大自然的秘密並總結他們的觀察的古代希臘哲學家們曾對火加以很大的注意。

格拉克利特認為火是萬物之源。按他的哲學，火消失以後

就變成了空氣、水和土。所有的自然力和宇宙的一切在本質上都是火的變態。他說：「世界，這個唯一的實體並不是由任何神仙，或由任何人所創造的，過去是、現在是、將來还是由那有規律地燃燒和消失的永恆的火所創造的。」艾門皮多克利和亞里斯多德則認為火是四種基本元素之一（火、水、空氣和土）。

如果認為古代世界中為當時生產力的狀況所決定了的自然科學水平是這樣的低，以至把火僅看作是哲學範疇裏的東西。那麼中世紀末葉複雜的歷史條件在科學面前就提出了新的任務。

十七世紀由於冶金生產的發展，就有必要研究氧化還原過程。在這個時候曾力圖創造各種學說來解釋燃燒的真實意義。其中最為人所熟知的就是「燃素說」。

根據這個學說，所有可燃燒的物質，都含有「火質」——燃素。按照煉金術者們的意見，當物體燃燒時，燃素就从它裏面分離出來。他們認為煤炭實際上是純粹的燃素，因為它燃燒後幾乎不留下任何餘燼。英國的化學家波義耳認為：當金屬被灼燒時，形成的灰燼的重量大於原來金屬的重量的原因是「燃素」經過玻璃並和這個金屬結合，因而增加了金屬的重量。

天才的俄羅斯學者 M. B. 羅莫諾索夫用他自己無數次的實驗證明了燃素說的虛假性。他發現在密閉器中金屬灼燒時所增加的重量，就是空氣所減少的重量。這樣一來，M. B. 羅莫諾索夫就首先確定了：燃燒並不是分出虛構的燃素的物質的分解，相反地倒是可燃的物質和空氣化合，（後來被查明，物體燃燒時僅僅是和一定量的空氣——佔空氣體積五分之一的氧——相化

合)。M.B. 羅莫諾索夫於 1756 年寫道：「由此實驗發現著名的羅伯特·波義耳的見解是不正確的；因為當與外界的空氣相隔絕時，被燬燒的金屬的重量是保持不變的。」

這些實驗不僅使羅莫諾索夫有可能揭露了燃燒過程的真實意義，而且這些實驗也是他在 1748 年所確定的物質不滅定律的證據。羅莫諾索夫確定物質不滅定律要比法國學者拉瓦錫早得多。

十九世紀初，傑出的俄國學者 B. B. 彼得羅夫研究的主要目的乃是以實驗來檢查與氧的學說有關的各種不同的現象。彼



M.B. 羅莫諾索夫 (1711—1765)。

得羅夫用很多的實驗證明了他的前輩羅莫諾索夫所作出的結論。彼得羅夫在他許多著作的一篇中寫道：「有氧氣存在的地方或至少是有固體、液體和氣體的氧化物存在的地方都可以發生燃燒。」

祇有在新的歷史條件下，主要的由於俄國學者的勞動，把化學科學引到唯一正確的唯物主義的道路上來時，才有可能

進一步有效地普遍發展化學和研究氧化還原反應。



Д. И. 門捷列耶夫(1834—1907)。

1868 年偉大的俄國學者 Д. И. 門捷列耶夫發現了自然界中最重要的規律之一——週期律，同時他的工作為研究原子構造奠定了基礎。原子構造的研究為進一步和更深入地探討氧化還原反應過程創造了必要的先決條件。

19 世紀末俄國學者 А. Н. 巴赫——氧化作用的「過氧化物」理論的奠基者，作了一系列的著名的工作。二十世紀初傑出的俄國學者 Н. А. 希洛夫研究了共軛的氧化反應，由此奠定了鏈鎖反應的現代理論，並展開了化學史上全新的一頁。

由於有關原子內部構造的知識的科學得到了很大的成就使得化學家在二十世紀初期有可能創造氧化還原過程的電子理

論。苏联学者 Л. В. 皮薩列夫斯基和他的學生們的工作在創建這個理論中起了決定性的作用。

偉大的十月社會主義革命以後，苏联學者們在解決重要的化學技術問題的同時，對氧化還原過程的研究也有巨大的貢獻。科學院士 А. Н. 巴赫、Н. Н. 西蒙諾夫、苏联科學院通訊院士 Н. С. 普列德沃吉捷列夫和白俄羅斯社會主義共和國科學院院士 Н. С. 阿庫洛夫和其他等人的學說的成就尤為顯著。

氧化還原反應機構的正確了解促使化學工業生產進一步的改善、以及與國民經濟化學化有關的重要問題的順利解決。

* * *

關於氧化還原過程的理解，長期被限制在與氧結合和去掉氧的概念中。但科學的進一步發展，首先是關於原子結構的學說，確定了上述與氧結合的過程只是廣義的氧化反應的個別情況。

現在要談到一些關於有氧參加的氧化還原過程的基本知識，同時也要研究電子理論是怎樣揭露了這一大類化學現象的各種反應機構的共同性質。

有氧參加的氧化還原過程的基本知識

燃燒過程

化學反應中有光和熱放出時，平常就叫做燃燒。例如木柴、汽油、煤油、煤和其他類型的燃料在空氣中的燃燒就是這方面的例子。

把一撮細粉狀的鐵屑拋到燈焰中去，鐵屑就燃燒起來，放出一束明亮的火花。鐵屑的燃燒就是鐵和空氣中的氧的化合物

用。和氧化合的反应叫做氧化。鉄屑燃燒時生成的粉末就是氧化鉄。把这种氧化物和碳混合起來加熱，這樣，碳就由氧化鉄中奪取了氧，它本身被氧化，而鉄就變成爲游離狀態了。奪取氧的反应叫做还原。奪取氧的物質是还原劑，而供給氧的物質是氧化劑。

由這個實驗很顯然地可以看出，氧化反应和还原反应是相互制約的，並形成一個統一的氧化还原过程。

我們進一步來研究大多數燃燒过程的特性。爲了要引起氧化反应就必須把要燃燒的物質的溫度升高。紙、木材、煤和許多其他物質要在達到一定的溫度以後，就是說要預先加熱以後，才能燃燒。假如在冷的煤油中放入燃着的火柴棒，它便熄滅而不会引起燃燒，但是如果用同樣的煤油作同樣實驗，只是預先把它加熱到 30° — 50°C 那麼它就会燃燒起來。

爲了要闡明這個現象的原因，就必須介紹「活化能」的概念。

活 化 能

爲了使兩個分子能互相反应，它們就必須或多或少地緊密地接近，也就是这些分子必須互相碰撞。但是實驗証明不是任何碰撞都能導致反应，也不是所有的碰撞都是有效的，而有效的僅僅是碰撞中的一小部分。產生上述情况的原因是：分子要具有反应能力，就必須具有超过其平均能量一定數值的过剩能量，这种过剩的能量就叫做活化能。並不是所有的分子都具这种过剩的能量，因此大多數的碰撞是無效的。

如所週知，反应物的分子，例如由於加熱的結果能够獲得進行反应所必需的能量，这是因爲：隨着溫度升高，增加了

「有效的」碰撞次數，這樣分子就能够積累活化能而引起反應。為什麼木柴、汽油、煤油和煤放在含有21%氧的空氣中而不會燃燒呢？就是因為它們的分子沒有足夠的可以引起和氧化合的反應的能量。

把反應物質加熱並不是加速氧化反應的唯一方法。在現代化學中廣泛地應用催化劑來達到這個目的。

催化劑和無焰燃燒

能够改變反應速度並在反應中保持它的原始組成和質量的物質叫催化劑。

催化劑作用的機構——歸結起來就是降低反應物分子的活化能从而使反應物分子容易起作用。

催化劑具有能够加速氧化過程的能力。鐵的複雜有機化合物加速生物組織的細胞中的氧化過程，並且用它來調節最為重要的呼吸過程。錳、銅、鈇、鉻、鋅和其他元素的化合物是工業中各種氧化過程的催化劑。

加速燃燒過程就使得單位時間內所得到的熱量增加。因此在燃燒過程中利用催化劑就具有很大的實際利益。

所謂無焰燃燒，就是另一種形式的催化氧化過程。

我們把白金片放在煤氣燈的火燄上，燒到紅熱，然後關閉煤氣幾秒鐘，再把這灼熱的白金片對準未點燃的煤氣，白金片即又重新燒到紅熱，並且一直保持這種狀態，直到在它表面發生了煤氣和空氣的互相作用。這就說明白金加速了燃燒反應，即煤氣的氧化。這種反應在進行中放出足夠維持白金片於紅熱狀態的那麼多熱量。值得注意的是這種燃燒沒有火燄，故稱為無焰燃燒。已經證明在高溫下不僅是白金，而且任何耐火的

孔性的物質都可作為無焰燃燒過程的催化劑。

無焰燃燒在工業上用於加熱坩堝和鍋爐，因為這樣可減少熱的無益損耗。

分散度的影响

可燃物質的分散度對於促進燃燒反應，也具有重大的實際意義。

細碎到塵埃狀態的固體能以很大的速度燃燒，甚至於能自燃。

例如粉末狀的鐵、鎳或鉻，假若它們是由可以保證其顆粒有很高分散度的某種化學方法（例如還原草酸鹽類）而製得的，那末它們在空氣中就能自燃。其顆粒大小在 0.001—0.00001 厘米之間的硫化鐵同樣也具有自燃的能力。由於塵埃有很高的分散度，它具有很大的表面。如 100 克的澱粉，吹散到一立方公尺的空氣裏即具有約 30 平方公尺的表面積。澱粉和空氣的混合物甚至於只要和點燃的火柴一接觸，即可發生爆炸。白糖、麵粉、可可粉、糊精和炭粉的塵埃都很容易着火，250 克炭的塵埃，在一立方公尺的空氣中能夠產生強烈的爆炸。尤其是含有鐵的化合物的炭的塵埃更易燃燒。這種塵埃爆炸時火焰在空間傳播的速度每秒鐘可達 1,000 公尺。

粉末狀燃料的燃燒的正確利用，給工業和運輸業帶來了莫大的利益。特別是品質低劣的褐煤在粉末狀態時的燃燒，如果用一般的方法燒煤，因為空氣只和其表面接觸，而這種表面很小，每一公斤的煤才有 0.01 平方公尺。同樣，顆粒大小為 0.08 毫米的粉狀煤每一公斤卻具有 500 平方公尺的表面積，這樣就可以燃燒得很劇烈，因為在這種場合中和空氣中的氧接觸

的面積是很大的。在火車機車上常常裝有專為磨碎煤的碎煤機，把煤粉碎以後，再把它由噴煤器送到燃燒室裏去。燃燒粉末狀的燃料，使得燃料資源利用得更為經濟了。

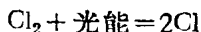
如果燃料本身就是氣體，那麼它就有着最高的分散度。

許多氣體的混合物，例如氫、乙炔、甲烷和氧或空氣以很大的速度燃燒若氣體容積的比例適當時就能引起爆炸。因為在氣體着火的地方放熱並使氣體混合物突然膨脹。這就引起了它鄰近氣體的迅速壓縮，因此引起局部的溫度升高。在這種情況下，假若溫度升高到能夠着火的程度，那末它周圍的氣體也就燃燒了；如果燃燒以更大的速度傳播，就具有爆炸的性質。在這種場合，火焰傳播的速度可達每秒 2,500 公尺。為了防止火焰的傳播，可在火焰的周圍圍以金屬網，以散去氣體中相當大量的熱。根據這個簡單的原則製出了第一個礦井下的安全燈，它的燈芯是用金屬網罩起來的。

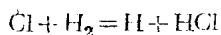
鏈式反應和中間產物

燃燒現象的內部機構的闡明是和鏈式反應理論的發展緊密地聯繫着的。

許多化學反應的進行伴隨着一些不穩定的中間物質的形成，這些物質在反應過程中不斷地消失和重現。例如在氫和氯的反應中就是這樣。這種氣體的混合物在日光的影响下，發生強烈的爆炸。瞬息間的照射已足以使反應開始，並波及所有的物質。這個反應可以這樣解釋：吸收了光的氯分子分解成為原子：



然後，氯原子再和氯分子碰撞：



氫原子 H 重新和氯分子 Cl_2 作用，又形成了新的 HCl 分子：

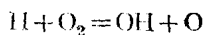


這樣，過程的每個環節在所有的時間內都重複着，這就是這種反應叫做鏈式反應的原因。氯和氫的原子是不穩定的中間產物。

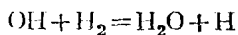
蘇維埃學者 H.A. 希洛夫、H.H. 西蒙諾夫、H.C. 阿庫洛夫等和他們的学生們的工作對於鏈式反應理論的建立曾起了重大的作用。

如 H. H. 西蒙諾夫院士所證明的，鏈鎖的分叉是爆炸性的鏈式反應的極重要的因素。

氫在氧中的燃燒同樣也是鏈式反應。過程是很複雜的，其中的某些細節到現在還沒有完全搞清楚。然而還是可以指出這個反應的基本步驟，並且能夠解釋鏈鎖在某種場合下是怎樣分叉的。事情是這樣：譬如說由於加熱的結果形成了氫原子，於是氫的燃燒反應就開始了。按照 H. H. 西蒙諾夫的意見，氫的燃燒反應是以下列方式發展的：



在這個反應中氫氧基 OH 是中間產物。然後氫氧基參加第二個反應：



氫原子又重新參加反應，於是鏈鎖繼續下去了。但氧原子能夠和氫分子作用。於是發生了這樣的反應：

