

高等学校教学用书

有機化學中的 催化作用

上册

Б. Н. 多爾郭夫著

高等教育出版社

54.285
209

高等學校教學用書

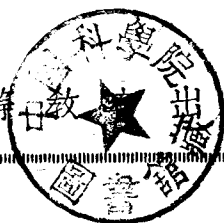


有機化學中的催化作用

上 冊

Б. Н. 多爾郭夫著
李忠福 裘桂元等譯

高等教育出版社



高等学校教学用书



有机化学中的催化作用

下 册

Б. Н. 多尔郭夫著
李忠福 裘桂元等译

1577/14

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國立化學科技書籍出版社（Государственное научно-техническое издательство химической литературы）出版的 Б. Н. 多爾郭夫（Б. Н. Долгов）著“有機化學中的催化作用”（Катализ в органической химии）一書，1949 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為化工學院及化工系用教學參考書。

本書研究有機化學中催化作用的基礎，並對催化過程的原理和因素作了必要的講述。

本書為高等學校和高等工業學校催化作用專業的學生之教學參考書，也可供志在加深自己在有機催化作用方面底知識的科學工作者和工程技術人員之參考。

參加本書翻譯工作的為成都工學院有機化學教研組冉蘭芬、李伯正、李忠福、吳鵠蘭、袁桂元、熊學謙；並由李忠福擔任校閱。

有機化學中的催化作用

上 冊

Б. Н. 多爾郭夫著

李忠福 袁桂元等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

（北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號）

上海華文印刷局印刷 新華書店總經售

書號 15010·27 開本 850×1168 1/32 印張 8 1/16 字數 204,000

一九五五年十一月上海第一版

一九五七年四月上海第五次印刷

印數 6,901—8,400

定價 (10) ¥ 1.20

本書系根据蘇聯國立化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的 Б. Н. 多爾郭夫 (Б. Н. Долгов) 著“有機化學中的催化作用”(Катализ в органической химии) 一書, 1949 年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為化工學院及化工系用教學參考書。

本書研究有機化學中催化作用的基礎, 並對催化過程的原理和因素作了必要的講述。

本書為高等學校和高等工業學校催化作用專業的學生之教學參考書, 也可供科學工作者和工程技術人員在加深有機催化作用方面的知識之參考。

本書中譯本分上下兩冊出版。

參加本冊翻譯工作的為成都工學院有機化學教研組李忠福、吳鶴蘭、裘桂元、熊學謙; 並由李忠福校閱。

有機化學中的催化作用

下 冊

Б. Н. 多爾郭夫著

李忠福 裘桂元等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 15010·262 開本 850×1168 1/32 印張 10 6/16 字數 266,000

一九五六年十二月上海第一版

一九五六年十二月上海第一次印刷

印數 1—9,000

定價(10) 1.60

2K577/16

序

在現代有機化學和化學工業中，催化作用的意義日益增大；在反應是多樣性的，化合物的數目龐大的和有無限前途的有機化學中，催化效應的作用尤其鉅大。

現代化學專家應該熟悉催化作用的原理以及催化作用在工業中的運用，因此在很多蘇聯高等學校的化學系中，把有機化學中的催化作用分成一個獨立的課程，並且定為必修科目。

但是，缺乏使學生能獲得適當知識的教科書妨礙着這一課程的教學。

已有的少數教科書大多數都太陳舊，它們沒有反映出近年來在有機催化作用領域中所獲得的巨大的理論和實際的成就，特別是蘇聯研究工作者的成就。蘇聯研究工作者在這一領域中作了最有價值的科學發現。因此，編寫一本關於催化作用，尤其是關於有機化學中的催化作用的教科書，在很久以前就有這個必要了。向讀者提供的本書就是試圖彌補這方面的缺陷。

本書是根據著者十幾年來在榮獲列寧勳章的列寧格勒國立日丹諾夫大學化學系講授的課程而寫成的。

在材料的依次敘述中，著者力求從歷史上來說明催化概念和催化作用的理論與實際成就的發展；也力求使全部豐富材料的述敘有嚴整的系統，並力求儘可能地將有機催化作用領域中所出現的一切有意義的和新的東西包括進去。

這是編寫本國的（指蘇聯——譯者）有機催化作用教科書的第一次嘗試，可能有不少的缺點，因為所處理的材料是一百多年來所累積起來

的,同時著者對這些材料所作的分類、選擇和批判性的估價都可能引起某些不同的意見,這是十分自然的。

歡迎一切對於本書缺點的批評和指教,並將予以考慮。

教授 Б. 多爾郭夫

1949 年, 列寧格勒

目 錄

序

緒論.....	1
---------	---

第一章 催化反應的原理和因素.....	11
---------------------	----

概論.....	11
---------	----

A. 催化作用的原理.....	13
-----------------	----

 催化劑對反應物的親和力(13) 催化劑的選擇性(16) 活化能的降低(19)
 平衡到達的加速(24) 正反應和逆反應的加速(26) 反應速度和催化劑數
 量間的比例(27) 催化劑分散性的影響(29)

B. 催化作用的因素.....	32
-----------------	----

 溫度的影響(33) 壓力的影響(35) 空間速度和接觸時間(36) 催化劑的
 活度(38)

B. 催化劑.....	39
-------------	----

 催化劑的乾法製造(40) 催化劑的濕法製造(40) 還原作用(41) 催化
 劑的作用(43) 再生(45) 合金催化劑(46) 膠態催化劑(46) 接觸毒素
 (反催化劑)(47) 活化劑(助催化劑)(58) 活化劑和反催化劑性質的比較
 (57) 載體(58)

第二章 催化作用的學說和歷程.....	61
---------------------	----

 中間化合物學說(61) 催化作用的物理學說(64) 吸附學說的發展(65)
 分子在表面上的定向(69) 化學吸附作用(73) 朗格羅爾等溫吸附方
 式(74) 表面的不均勻性(76) 活化中心及其本性(78) 活化吸附作用
 (82) 分子的變形(87) 活化絡合物學說(90) 表面幾何學和多位學
 說(99) 卡巴耶夫集團學說的基礎(103)

第三章 催化氧化.....	107
---------------	-----

一般的分類.....	107
------------	-----

A. 氧化.....	107
------------	-----

完全氧化反應.....	107
-------------	-----

 概論(107) 表面燃燒(109) 碳氫化合物的完全燃燒, 反應過程的學說(111)

碳氫化合物的結構和燃燒速度(119)	
不完全氧化反應.....	125
飽和碳氫化合物的不完全氧化(125) 不飽和碳氫化合物的氧化(130) 醇的氧化(134) 醛氧化成酸的作用(137) 胺氧化成醛的作用(139) 芳香族化合物的氧化(不破壞)(140) 氧化水合作用(144)	
B. 破壞氧化.....	146
飽和碳氫化合物的氧化(146) 碳氫化合物氧化的歷程(149) 酸的氧化(151) 芳香族化合物的氧化(154) 脂環族化合物的氧化(158) 碳氫化合物的氧化和氫的製取(160)	
B. 自動氧化.....	165
一般性的和理論性的知識(165) 汽油中膠狀物質的生成(169) 醛和醚的自動氧化(169) 脂肪的酸敗(170) 萜類的自動氧化(171) 芳香族胺和染料的自動氧化(172) 脂肪和油的乾燥作用(175) 油類乾燥作用的歷程(176) 乾性油的應用(181)	
第四章 脫氫.....	182
一般的分類.....	182
A. 碳氫化合物的脫氫.....	182
環烷的脫氫(183) 環狀化合物脫氫的歷程(187) 芳香族化合物的脫氫縮合(189) 在 $AlCl_3$ 的參與下芳香族化合物的脫氫縮合(191) 芳香族碳氫化合物側鏈的脫氫(196) 開鏈碳氫化合物的脫氫(197) 脫氫環化(199)	
B. 含氧化化合物的脫氫.....	209
醇的脫氫(209) 伯醇的成酮作用(215) 醇的成酯縮合(217)	
B. 含氮化合物的脫氫.....	218
肟的製備和其他反應(218)	
第五章 催化裂化.....	221
裂化的概述(221) 裂化的催化劑(225) 裂化的基本類型(226) 熱裂化的歷程(230) 催化裂化的歷程(231) 用氯化鋁作催化劑的裂化(236)	

參考書刊

人名譯名對照表

中俄名詞對照表

下 册 目 錄

第六章 氫化	243
一般的分类	243
A. 催化氫化	244
催化劑	244
氫化的方法	245
常压氫化(245) 高压氫化(248) 中压氫化(250) 減压氫化(250) 微量氫化(251)	
脂肪族碳氫化合物的氫化	251
烯烃的氫化(251) 乙炔屬碳氫化合物的氫化(253) 高度不飽和碳氫化合物的氫化(255) 不飽和含氧化化合物的氫化(257) 脂肪的氫化(260) 不飽和含氮化合物的氫化(263)	
碳环化合物的氫化	265
芳香族碳氫化合物的氫化(265) 稠环碳氫化合物的氫化(268) 氫化的規律性(275) 芳香族含氧化化合物的氫化(277) 芳香族含氮化合物的氫化(283) 脂环族化合物和萜烯类的氫化(285)	
雜环化合物的氫化	288
伍節雜环的氫化(288) 陸節雜环的氫化(293) 稠雜环的氫化(295)	
選擇性氫化和競爭性氫化	298
選擇性氫化(299) 競爭性氫化(304)	
B. 催化还原	306
不分离出水的还原作用	306
醛和酮的还原(306)	
分离出水的还原作用	308
醇和酚还原成碳氫化合物的作用(308) 酸还原成醛的作用(309) 酸还原成醇的作用(310) 硝基化合物的还原作用(313)	
B. 破坏氫化	316
概論(316) 各种有机化合物的破坏氫化(317) 制备液体燃料的破坏氫化(320) 破坏氫化过程的学說(322)	
I. 氫的重排(催化脱氫-氫化作用)	326
反应的分类(326) 不可逆催化作用(327) 輻合氫化(331) 分子內的脱氫-氫化作用(334)	

Ⅱ. 氫化的學說.....	336
中間化合物學說(336) 吸附學說(338)	
第七章 催化脫水	345
反應的分類	345
A. 分子內的脫水作用.....	346
醇的脫水(346) 片醇分子重排(349) 二烯烴的製備(352) 分子內 脫水的各種情況(354)	
B. 分子間的脫水作用	355
單相縮合作用	355
由醇制取醚(355) “二縮醇”的製備(358) 二元醇和高級多元醇的脫水 (358) 醚的脫水(360) 聚酸酐的生成(361)	
多相縮合作用	364
醚的製備(365) 縮醛和縮酮的製備(372) 多酯樹脂的製備(372) 碳 氫化合物與醇和與醚的縮合作用(376) 芳香族碳氫化合物及其衍生物 與醛和與酮的縮合作用(378)	
B. 縮合性聚合作用.....	382
醇醛縮合(382) 苯基丙烯酸類的合成(383) 酚塑料的製備(387) 胺 塑料的製備(394) 多酰胺纖維的製備(398) 酯素塑料的製備(400)	
第八章 催化水合作用、水解和醇解	402
反應的分類	402
A. 水合作用.....	402
烯烴的水合作用(402) 乙炔屬碳氫化合物的水合作用(406) 乙炔的氣 相水合作用(410)	
B. 水解.....	411
概論	411
原始分子不破裂的水解	412
由鹵代烷制醇(412) 脂肪族二鹵及多鹵衍生物的水解(413) 芳香族鹵 素衍生物的水解(416) 由氯苯制酚(416) 胺的水解(417)	
原始分子破裂的水解	418
醚的水解(418) 酯的皂化(419) 酯的水解(424) 蛋白質的水解(430)	
B. 醇解.....	434
醇解反應(434)	
Γ. 水解的學說.....	435
水解的可能歷程(435)	
第九章 聚合	440

一般原則和分類	440
A. 眞聚合	441
概論(441) 烯烴的聚合(443) 二烯烴的聚合(446) 具有共軛雙鍵的 二烯烴的聚合(447) 製備合成橡膠的最早的工作(448) 製備合成橡膠 的工業方法(450) 乙炔的聚合、氯丁二烯(453) 環烷和環烯的聚合 (456) 乙烯衍生物的聚合(458) 苯乙烯及其類似物的多聚體(460) 乙烯樹脂(462) 聚丙烯酸酯(463) 聚乙烯醚(465) 醛的聚合作用 (466) 乙烯酮的聚合作用(468) 聚合作用的歷程(469)	
B. 協聚合	474
概論(474) 協聚合橡膠與其他類似物(475) 烷基化和烷基化物(478) 烷基化的歷程(482)	
B. 縮合性聚合作用	484
第十章 以含碳的天然氣和工業氣為基礎的合成	487
A. 天然氣的利用	487
天然氣的化學加工(487)	
B. 以碳的氧化物為基礎的合成	489
碳氫化合物的合成	489
甲烷的合成(489) 液體燃料(合成油)的合成(491) 合成用的催化劑 (492) 合成的條件(494) 壓力的影響(496) 合成的產物(497) 過程 的技術發展(499) 過程的學說(502) 合成醇(507) 甲醇的合成 (509) 合成甲醇用的催化劑(511) 各種因素對於甲醇合成的影響 (512) 高級醇的合成(515) 合成個別醇的試驗(519) 高級醇合成的 歷程(520) 醛和酮的合成(525) 酸及其衍生物的合成(529) 含氮化 化合物的合成(535)	
B. 不能和碳氫化合物的利用	537
利用乙炔的新方法(537)	
第十一章 催化鹵化	543
概論(543) 烷烴的鹵化(543) 烯烴的鹵化(546) 具有不飽和叔碳原 子的烯烴的鹵化(549) 乙炔的鹵化(550) 鹵化橡膠(551) 芳香族碳 氫化合物的鹵化(553) 鹵氫酸的加成(556) 鹵化作用某些情況的電子 歷程(559)	
結束語	562
人名譯名對照表	
中俄名詞對照表	

緒 論

“催化作用”一詞是從希臘字 $\kappa α τ α λ υ σ ι ζ$ 衍生來的，它的意義是分解或破壞。但是，催化作用的概念在後來有了另一種意義；而根據現代的概念，由於對化學反應的速度和方向有重大影響的專門物質（催化劑）的參加，因而易於進行的化學過程，都叫催化過程。

在天然催化劑（各種生物催化劑，酶或酵素）的參與之下而進行的很多反應也屬於催化反應。這些所謂生物催化反應，就是在動物和植物器官中進行的、而為生物化學和生理化學研究對象的各種生命過程的基礎。

這類生物催化過程中的某一些，早在遠古時代就已經知道了，並且在當時就已經有了實際的用途。例如，烤麵包時酸麵的調配，製備醇類飲料時葡萄汁和其他植物液汁的發酵，製醋時酒的酸化，作乾酪時乳類產物的發酵，製備天然染料時有色植物提取物的發酵等等。這時，逐漸研究出了生產方法，這些方法達到了按當時來講是驚人的完善程度；它們一代又一代的傳下來，即使到了現代，在很多情況下也還沒有失去它的意義。但是，這些成就只是以經驗的觀察為基礎的，而被利用的化學反應底實質，經過了若干世紀仍舊是未知的；鑽研這些反應還是不久以前的事。

在十七世紀，尤其是在十八世紀，當創立了化學科學的時候，不僅發現了在生物催化劑參與之下進行的催化反應，而且也發現了在其他

催化劑參與之下進行的催化反應。起初，這些反應主要是屬於無機化學的（例如用鉛室法製備硫酸），但是，在十八世紀末年出現了有機催化作用方面的研究工作。這些研究工作的數目隨着有機化學的發展而不斷地增加，並且它們獲得了愈益巨大的意義。有機化學中的很多催化反應很快地得到了實際的應用，因而生產上日益增長的需要也刺激了催化作用的繼續發展。

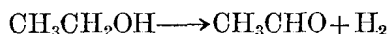
在硫酸的影響下澱粉水解成葡萄糖的反應，早在 1781 年就發現了。1811 年俄國科學院院士基爾赫郭夫詳細地研究了這個澱粉的催化糖化作用。1814 年基爾赫郭夫又順利地在麥麴的作用下水解澱粉而得到式醣——麥芽糖。基爾赫郭夫的研究工作為所有後來式醣和多醣催化水解的工作奠定了基礎。這些研究工作繼續發展就得到了在實際上十分重要的、在稀硫酸的影響下木質的糖化作用。

乙醇催化變化的研究工作十分重要。早在 1787 年，卜里斯特里把乙醇蒸氣通過赤熱的瓷管而得到“可燃空氣”，即是說他首先實現了乙醇分解成水和乙烯的反應，乙烯成氣體狀態分離出來，在點火時就燃燒。這個實驗就是叫做多相催化作用（12 頁）的歷史上第一個有名的例子。

不久以後（1795 年），這些研究工作得到了更進一步的發展。已經證實：乙醇蒸氣在通過加熱的瓷管時，確實是分解成水和乙烯；並且確定這種分解作用是在瓷管壁的影響下進行的。由於粘土是由幾個組份合成的物質，所以查明這些組份中到底是哪一個引起分解作用是很有意義的。根據很多設計正確的實驗底結果，確定了乙醇蒸氣是在裝有 Al_2O_3 或 SiO_2 的管中分解的，而 CaO 或 CaCO_3 則沒有分解效應。從這個研究工作中還沒有作出最後的結論，但是所進行的這些實驗的本身，就說明了當時對於在局外物體的加速作用之下所發生的現象，已經理解到多麼正確的程度。

1796 年也很詳細地研究了各種催化劑對於乙醇脫氫作用的影響。因而確定了乙醇蒸氣通過內套瓷管的赤熱鐵管時（瓷管內裝滿各種催

化劑——Cu、Ag、Sb、Pb、Sn、Zn、Bi、Co、Mn) 總是得到不是純氫的可燃氣體。這個可燃氣被稱為“焦氫”(hydrogene carbone), 因為這時銅和其他金屬都變成了黑色鬆軟的物體。後來發現, 這個焦氫並非別的而是氫和乙醛的混合物, 它是按照下面反應生成的:



這樣就第一次實現了催化脫氫反應, 這個反應後來得到了很大的發展和實際的應用。

在十九世紀的很多研究工作中, 不僅研究了乙醇的催化氧化作用, 而且也研究了甲醇的催化氧化作用, 它們是在銅網和鐵網上利用 Fe、Cu、Co、Ni、U、Si、Pb、Ag、Sn、Mn 的氧化物作催化劑的。1879 年到 1882 年, 詳細地研究了在鉑或銅上用空氣來氧化甲醇的作用。但是, 只有由於 E. H. 奧爾洛夫在這一領域中的工作, 甲醇氧化成福爾馬林的工業化, 才有了可能。

其他有機化合物的催化脫氫或催化氧化作用的研究工作也得到了很大的重視。發現了石蠟油在銅、硫酸銅、碳化物等一類的催化劑的參與下, 也容易被空氣氧化。從石蠟系化合物製備羧酸的現代工業方法就發源於此。

A. H. 巴赫異常詳細地研究了各種有機物的催化脫氫和催化氧化作用。在他卓越的研究工作中確定了在催化作用的這一領域裏具有決定性意義的規律性。

催化氫化作用也是十分重要的。早在 1844 年法拉第就已經開始了這一方面的研究工作。他把乙烯和氫的混合物通過鉑而得到了乙烷。很快地也實現了其他碳氫化合物(例如烯類和炔類)的催化氫化作用。這個異常重要的催化反應, 在 C. A. 佛金、H. Д. 澤林斯基、沙巴契耶和桑捷鑾、C. B. 列別捷夫、Ю. С. 查耳金得等人的研究工作中得到了輝煌的發展。在俄國首先研究成功了高壓裝置, 這個裝置不僅是催化氫化, 而且是其他有機生產的現代工業裝置的基礎。C. A. 佛金

研究出在鉑黑上不饱和化合物十分準確的氫化方法；他也提出了脂肪氫化的方法，這個方法很快地就在工業上實現了。

И. Л. 澤林斯基的研究工作的意義特別巨大，他和他的很多學生，不僅在催化氫化方面，而且差不多在催化作用所有各方面，大大地促進和加深了我們的知識。澤林斯基研究了俄國石油的組成（“催化芳構化”），催化脫氫作用，催化加氫作用，蛋白質的水解，乙炔的聚合，利用水煤氣的合成等等。

催化還原作用也有很大的意義。早在 1863 年，把氫氰酸和氫通過具有 Pt 催化劑的管子就得到了甲胺。

1871 年，A. M. 布特列洛夫的學生卓越的俄國科學家 A. M. 查依采夫發表了他卓越的著作——關於各種有機化合物在鉑或鈀上用氫還原的作用：苯甲醯氨在 $220-230^{\circ}$ 時用這種方法變成了苯甲醛，硝基苯變成了苯基脛氨和苯胺，硝基酚變成了氨基酚，硝基甲烷變成了甲胺。

酯的催化合成與催化皂化的研究工作也是很有意義的，早在 1782 年謝列就開始了這個研究工作。在十九世紀，這些研究工作得到了很大的發展。證實了無機酸對於酯的生成與分解的催化影響。這些研究在 И. А. 敏舒特金（他研究了酯的生成的規律性）的卓越工作中達到了澈底完善的程度。特別值得提出的是 Л. П. 柯羅瓦諾夫的研究工作。柯羅瓦諾夫確定了酯和某些其他有機物一樣，在通過加熱的鉑或矽石時就發生分解。

— 在精細的有機合成中，催化作用的運用獲得了十分巨大和不斷增長的意義，在這裏俄國化學家也有偉大的功蹟。1878 年 A. M. 布特列洛夫進行了關於烯烴在 H_2SO_4 及 BF_3 作用下的聚合作用的研究工作。這些典型的反應，直到現在仍沒有失去它巨大的實際意義，而且曾經是合成高分子化合物的入門。M. Г. 庫切洛夫（1884）發現了在加有汞鹽的硫酸底作用下，乙炔變成乙醛的水合作用。這是由乙炔製醋酸和很多其他重要反應的基礎。Г. Г. 古斯塔夫遜（由 1884 年開始）進行了

在鹵化鋁的催化影響下有機化合物轉化的廣泛研究工作。B. E. 齊辛柯早在廿世紀初葉即研究出了在醇鋁的作用下醛縮合成酯的卓越方法。C. B. 列別捷夫以合成橡膠的製得來完成了他關於不飽和化合物的研究工作。

有機化學中催化作用的成就是和催化過程學說的發展密切相關的。

早在十九世紀初葉就已經有了關於催化現象本質的最初概念。早在 1833 年密切爾李赫便已企圖解釋在硫酸的參與下由醇製醚的反應。他認為，在硫酸的影響下“醇分解成醚，正和在酵素的影響下醣的分解，或在金屬的作用下過氧化氫的分解一樣”。所有這些現象他統稱之為“接觸反應”。進行接觸反應時只有在“接觸劑”的參與下物質才發生化學變化，而接觸劑本身（根據密切爾李赫）則保持不變。

同時，產生了將催化作用看作是以吸附作用為基礎的過程的概念。不久以後，又提出了催化劑底化學作用的假說，這些假說是以生成不穩定的中間化合物的假定為根據的。

這些學說雖然對於反映催化過程的本質不免有些片面性，但是基本上是正確的。然而，和這些學說同時，提出了錯誤的唯心“學說”。

有些關於催化作用的觀點，特別是別爾齊利烏斯所提出的，就屬於這一類。大家都知道別爾齊利烏斯堅持有機化學中反動的生命力“學說”。根據這個“學說”，組成動物和植物器官的物質，是在動植物中受某種“生命力”的影響而形成的。按着別爾齊利烏斯的意見，這種生命力是人類知識所不能了解的。根據這一點，別爾齊利烏斯也把催化現象的特殊性妄加於某種不可知的、與物質不相關連的力上；他把這種力叫做“催化力”或者“神秘力”，而把催化作用看作是受這個力的影響而進行的物質變化。在 1843 年出版的他的教科書中，別爾齊利烏斯給催化過程下了一個如下的定義：“某種物質與其他物質接觸時，就對後者發生作用，因而產生化學反應——破壞一些化合物並生成另一些化