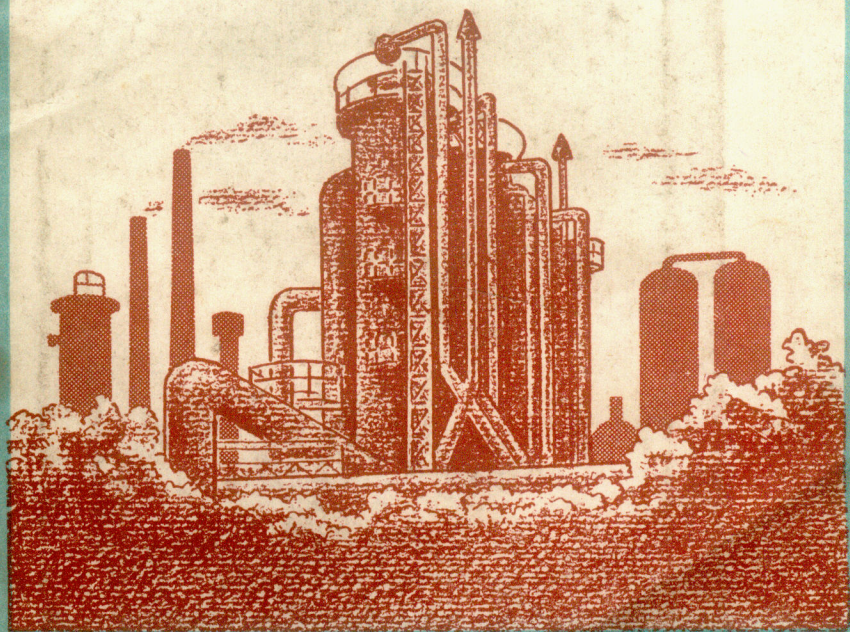


大众科学识丛

催化作用

(苏联)И.А.加里宁



科学普及出版社

大众科学译丛之6

催 化 作 用

江苏工业学院图书馆
藏书章

科学普及出版社

1958年·北京

408

935

本書提要

催化作用是在一种叫做催化剂的物質的作用下人为地加速化学反应的过程。無論在日常生活上，或在工業生产中，都可以看到很多利用催化作用的实例，如釀面、釀酒、制取氨、硝酸及硫酸等。本書介紹催化作用的基本知識；催化作用的历史、性質和应用，以及催化作用有关的化学概念，催化剂的种类、構造、特性和应用等，不但具有科学上的兴趣，而且極有实用的价值和可以作为教員、学生的輔助讀物，也可以作为工程技术上的參考讀物。

总号：634

催化作用

КАТАЛИЗ

原著者：〔苏联〕И. А. КАЛИНИН

原出版者：ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 1955

譯者：吳德琪 梁啓义

出版者：科学普及出版社

（北京市西直門外柳條溝）

北京市書刊出版營業證出字第091号

發行者：新华書店

印刷者：北京市印刷一厂

（北京市西便門南大街乙1号）

开本：787 × 1092 1/16

印张：14

1958年4月第1版

字数：22,500

1958年4月第1次印刷

印数：3,900

統一書号：15051·97

定 价：（9）1角5分

目 次

緒 言	1
1. 催化作用的發現	2
2. 什么是化学反应速度	4
3. 反应速度和濃度	5
4. 溫度的影响	6
5. 活化能	7
6. 催化作用的类别	11
7. 生物催化剂	13
8. 催化剂的構造	19
9. 催化剂的中毒和老化	24
10. 化学反应加速剂的应用	27
結束語	34

緒 言

怎样用固体燃料制取更有价值的內燃机用的液体燃料呢？用什么方法能够使液态油脂变成許多工業部門、特别是食品工業部門中使用的固态油脂呢？能否使各种化学反应（化学反应是生产我們所需产品的許多工業方法的基础）进行得更快一些呢？最后，能否完全控制化学变化，使反应按我們所需要的方向进行呢？

这些問題，要由关于催化作用和催化剂的科学来回答。

科学的目的不仅要了解和說明自然界和工業中所發生的許多过程，而且还要積極地影响这些过程，加速这些过程，使它們按我們所要求的方向进行。

而控制化学反应的基础，就是有关化学反应速度和催化作用的理論。

那么，什么是催化作用呢？

催化作用就是利用一种叫做催化剂的特殊物質人为地使化学反应加速的过程。这种物質的特点之一，是到反应終了时，它們本身并不起变化，好像沒有参加反应一样。乍看起来，这种物質像是“不相干的东西”。从前人們就是这样認为的。可是現在知道，催化剂虽然在反应終了时保持原狀，而实际上它却積極参加了反应。

通常，用以加速化学反应的催化剂的必需量是不大的，1,000 克进行反应的物質往往只要百万分之几甚至十亿分之几克催化剂就够了。

催化作用在許多工業部門中（例如化学工業、食品工業、

石油加工、制藥工業等等)，都起着非常重要的作用。一般地說來，如果不用催化劑，有許多重要的化學生產就不可能實現。

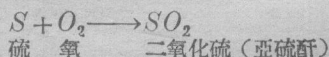
在這本小冊子里，我們就想談談關於化學反應速度和催化作用的一些基本概念。

1. 催化作用的發現

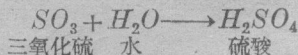
在很早以前，人們就已經發現，如果在進行化學反應的物質中加入少量的他種物質，那麼化學反應的速度就會顯著地增加，如發面時加酵母、釀啤酒時加麥麪、制乳酪時在牛乳中加酪素等等。但是對這些現象——催化現象——的科學研究工作，只是到十九世紀才開始的。

在十八世紀和十九世紀初期，是應用所謂“鉛室”法來制取硫酸(H_2SO_4)的：將硫和硝石($NaNO_3$)一起燃燒，將硫燃燒後所得的氣體通入許多大玻璃瓶中（後來大玻璃瓶改為鉛室，這方法也因此叫做鉛室法），在瓶子（或鉛室）的底部盛水，氣體就溶解在里面，成為硫酸。

大家都知道，如果單獨燃燒硫，那麼會生成亞硫酸酐。硫的燃燒反應可用下面的化學方程式來表示：



但是將亞硫酸酐（二氧化硫）溶于水還不能制成硫酸。硫酸是由三氧化硫溶于水而制成的：



因此，要制成硫酸，就必須在二氧化硫的分子中再加入1個氧原子，然後再將制得的氣體溶在水中。如果將硫和硝石一起燃燒，這個氧原子也就和硫化合了，這個過程是怎么回事呢？

法國化學家克里門和德佐爾姆研究了用鉛室法制取硫酸的

过程。他們在1806年把研究的結果發表了。当时化学家們本来認為：含氧元素多的硝石的作用，只是將硫直接氧化成三氧化硫。但克里門和德佐尔姆令人信服地証明了，通常在鉛室法过程中用的硝石的量，并不足以將全部二氧化硫(SO_2)轉变为三氧化硫(SO_3)。假如是硝石直接地把硫氧化为三氧化硫的話，那么，硝石的用量就还需要增加10倍左右。这两个化学家正确地断定：一切問題都在于硝石煅燒时（当燃燒硫时）所生成的与二氧化硫一起进入鉛室中的紅褐色的蒸气——氮的氧化物；而且，氮的氧化物的数量在反应时实际上是不起变化的。

氮的氧化物的催化作用就这样被發現了。

但这一發現很快就被遺忘了。

1811年俄国科学家康司坦丁·基尔荷甫在研究用麦麩使淀粉糖化的問題时發現，如果把小麦粉和加有微量硫酸的水長時間共热，那么，淀粉会先变成膠狀物——糊精，以后就轉化为葡萄糖。毫無疑問，硫酸在这些变化中起了巨大的作用，使人惊奇的是，在反应終了时，硫酸的量一点沒有减少，并且很容易地用石灰水將硫酸从混合物中分离出来。于是这位学者作出了这样的結論：硫酸既不和淀粉化合，也不和糖化合，它只是从中引起了淀粉变糖的反应。

就这样，發現了硫酸的催化作用。

后来，其他的科学家們重作了基尔荷甫的實驗，也获得了相同的結果。用馬鈴薯的淀粉进行實驗，結果也是如此，而且所生成的糖还結晶出来了。后来更了解到，水中加酸越多，淀粉的糖化也越快；还証实，可用其他無机酸来代替硫酸。

后来，“局外物”影响化学反应进行的令人惊奇的事实知道得越来越多。对催化剂的新的研究不断地出現。但是科学家們在很長的一个时期內不能解釋这一切現象，直到100年之后才

把它弄清楚了。

化学动力学，就是化学反应速度的学說所取得的成就，特别有效地影响了有关催化作用及其在实际中应用的学說的發展。

2. 什么是化学反应速度

說到速度这两个字，我們就会联想到某一物体在空間中的移动。例如火車以每小时70公里的速度运行、人以每小时5公里的速度走路等等。

在这些情况下，速度都是由走完一段路程的时间来表明。速度是用單位时间的距离来量度的，如每小时多少公里、每秒多少公尺等等。这可以簡写成分式距离/时间（就是距离被时间除）。上述火車的速度可写成：70 公里/小时。

在化学反应中，速度的概念却不同了。化学反应的速度是指化学反应中物質改变某种状态的速度。

許多化学变化并不是当反应物一混合就立刻完成。为了完成反应，需要一定的时间。每一个反应都有它自己的变化时间。

那么，怎样定量地确定化学反应的速度呢？用什么單位来表示它呢？

化学反应速度是用單位时间内在一定容积的气体或溶液中起变化的分子数目来测量的。化学反应速度的表示法为：

分子数目/時間 × 容积

單位容积中（如1升或1毫升^①）所含物質的量叫做該物質的濃度。物質的量可用任何單位来表示。上面是用分子数目来表示的，因此分子数目/容积 = 濃度。（物質的量往往用克分子或簡称摩尔来表示，1克分子物質就是該物質的克数等于其

① 毫升——千分之1升（1立方厘米）。

分子量的数值。)

現在我們可以把化学反应速度的表示写得更簡單些：濃度/時間。

因此，只要注意在單位時間內物質濃度所發生的变化，我們就可以知道化学反应的速度了。

各种化学反应速度的差別是很大的。有些反应以很快的速度进行，它們在几分之一秒內即可完成。屬於这类的化学反应，主要有三硝基甲苯、硝化甘油、火药及其他炸药的爆炸。

1 公斤三硝基甲苯爆炸时，在十万分之一秒鐘內就完全分解；而同量的火药要在千分之一秒內完全分解。碱和强酸等物質在水溶液中的反应，虽然进行得也很快，但和爆炸反应比較起来却显然慢得多。最后，还有一些反应，进行得特別慢，需要几百万年才能完成。例如，地質学家們認為，由古代植物变成烟煤，需要2—3亿年。

3. 反应速度和濃度

有哪些外界的作用，或者像通常所說的，有哪些因素决定化学过程进行的速度呢？只要知道了外界条件对反应速度起什么影响，那么，我們就能够找出控制化学反应的办法。

發生化学反应的必要条件是分子之間的相互碰撞。大家都知道，無論是在气体、液体或溶液中，物質的微粒都处在不規則的热运动中。它們彼此相互碰撞，然后向不同的方向跑开（如果不發生化学反应的話）。因此，反应的速度和微粒的碰撞次数有着直接关系，而微粒的碰撞次数又决定于單位容積內物質微粒的数目（即反应物的濃度）。在一定容積內分子数越多，它們就越挤，碰撞的次数也就越多。因此，化学反应速度决定于反应物的濃度。濃度越大，反应速度就越大。

濃度对反应速度的影响很容易从石蜡或硬脂酸蜡燭的火焰上看出。大家知道，燃燒是氧化的化学反应或者說是可燃性物質与氧的化合反应。將火柴杆穿过火焰，放些時間后取出，你將看到，在火柴杆上，正是和火焰外部接触的那兩处被燒焦了。这个現象的原因是什么呢？

蜡燭的火焰由三層組成。內層是由石蜡（或硬脂酸）的蒸气組成，温度最低。包圍着內層的第二層最明亮，其中有可燃性物質的分解产物，这里面包括未完全燃燒而只是被燒紅的碳的極小微粒。因此中層就發出明亮的光。碳的微粒之所以不能完全燃燒，是因为沒有足够数量的氧气进到这一層中来。只有第三層，火焰的外層，燃燒得最徹底，因为在这里为燃燒所必需的氧的濃度最大，所以这里的反应速度也最大；这是火焰温度最高的部分。如果用細管子向火焰的光亮部分吹入空气，温度还可以升得更高。

再举一个例子來說明濃度对反应速度的影响。現在在冶金工業中都用含氧丰富的空气来鼓風。这种有高濃度的氧的鼓風，会增加焦炭燃燒的速度，因而也就加速高爐的操作，而且用于熔化每吨鉄的焦炭的消耗量也就减少。含高濃度氧的空气鼓風，也应用在鋼的生产中。

4. 温度的影响

讓我們来詳細談談氧化反应。大家都知道，鉄会生銹。鉄生銹时發生的是什麼过程呢？这是鉄的氧化——鉄与氧化合的过程。鉄的氧化反应进行得不明显，因此我們所見到的只是它的結果——鉄銹。前面已經說过，燃燒过程也是氧化反应。所以，鉄生銹与木材燃燒，从化学观点看来，是同一回事。

但是鉄被氧化的反应与燃燒之間有着本質上的区别。這兩

种都是放热反应，在反应进行中要放出热量。但在第一种情况下，反应进行得很慢，热量的放出不大显著，它散布于空气中，因此不發生温度升高的现象。而燃烧这种氧化反应却是以很大速度进行的，同时还放出完全可以感觉到的热和光来。

为了加速氧化反应的进行，必须使放出的热量不散布于周围的空間。

可燃物的氧化反应也可在常温下进行。例如，大家都知道，新的木房子是白色的，但经过一年之后，颜色就深了一些。若经过8—10年，房子就完全变黑了。这是因为房子的木头表面慢慢地在被氧化，结果木质纤维的分解产物就使木材带灰色。在这种情况下，放出的热量散布到空間，温度并不升高，氧化反应进行得缓慢。

如果温度开始升高，氧化反应的速度也就加快并将开始燃烧起来。

再举一个可以明显地看出温度的作用的例子。如果把氢和氧这两种气体混合在某一容器内，并将它们放在常温下，那么，要想发现反应产物——水，就得等100年。但如果我们使盛有这种气体的容器里的温度升高到摄氏400—500度，那么，不用几个小时就可以看到水了。

实验证明，温度每增加摄氏10度能使大多数化学反应的速度增加1—2倍。

5. 活 化 能

为什么温度上升会使化学反应速度增加呢？这首先是因为温度越高，分子运动的平均速度就越大。而当分子的平均速度增加时，它们彼此碰撞的次数就增加，结果反应就进行得较快了。

但是温度的影响不仅限于这方面。

如果反应速度只依靠分子碰撞的次数，那么，二氧化硫(SO_2)氧化为三氧化硫(SO_3)等反应，在室温和气体浓度大的情况下，就应当在一刹那间完成。事实上，如果不创造特殊的条件，这反应几乎完全不会进行。把二氧化硫和氧在一个容器中混合后，不管我们等多久，也不会生成三氧化硫。

问题在于，并不是分子在每次碰撞时都能发生反应的，也不是混合物中的所有分子都能起反应的。发生反应的只是不多一部分的碰撞的分子。在碰撞时起化学反应的只是那些活化分子——比其他分子具有剩余能量的微粒。

这是什么意思呢？气体或液体中的所有分子，在一定的温度下都具有某一平均速度。但其中有某一小部分的分子具有较大的速度，因之，它们比其他分子具有较大的动能。

这些分子因而具有剩余能量，或者说具有活化能。

当分子紧密靠近时，就可能发生化学反应。两个分子彼此迎面飞来，当它们相隔几个分子的直径的距离时，相互间还感不到任何影响。但进一步靠近时，分子的电子层就产生相互的排斥力。如果移动的动能小，不足以克服电的排斥力，则分子远在它们的电子层接触前就变更了自己的运动方向。它们或是朝不同方向飞散，或是相互从旁边飞过而不发生化学作用。而活化分子因为具有剩余能量，所以能够克服排斥力的作用，彼此紧密接近时便发生化学作用。

但是往往单靠移动的剩余能量还不足以发生化学反应。有时只有当分子在与另一分子碰撞前已经强烈地被活化时，反应才能进行。在这种情况下，分子中的原子彼此强烈地相对振动，和原子本身的大小相比，它们离得很远，结果原子间的键变弱。这种分子碰撞时，原子间的键就断裂，因而发生反应

——形成新的原子組合。

每一个化学反应都有它特有的活化能。所謂活化能就是所有起反应的分子为了順利地相互起作用而必須具有的、較所有分子的平均能量为多的、最低限度的多余能量。

圖 1 表示放热反应进行时能量变化的情况。

在这个反应中，起初原料 *A* 所蓄藏的能量比反应产物 *B* 的能量为大。这在圖上用不同的水平綫来表示。参加反应的物質 *A* 位于水平綫 1，而反应产物 *B* 則位于較低的水平綫 3。水平綫 1 和 3 的差相当于反应热。从圖上可以看出，分子要从水平綫 1 降到水平綫 3 上，必須先升至水平綫 2，也就是必須先越过所謂“能峰”。到达了“峰頂”后，分子就可以毫無阻碍地“滑”到水平綫 3 的 *B* 点上。水平綫 1 和 2 的差等于活化能，就是使分子进行反应所必需的最低限度的多余能量。

圖 2 是用水来表示放热反应的模型。圖的左面部分表示不需要活化能就能进行反应的模型。只要將上面容器的底部的小孔打开，全部液体就会从“原料”容器流入“反应产物”容器中。

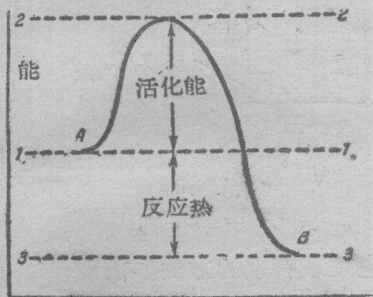


圖 1 化学反应时能量变化的示意图。

有些反应是几乎不需要活化能的，例如酸鹼中和生成鹽和水的反应。只要將兩種水溶液注入同一容器中，几乎在一刹那間就能进行反应。

圖 2 的右部是表示需要大量的活化能才能进行反应的模型。为了使液体从上面的容器流到下面的容器中，就必须越过高度相当于 *AB* 的虹吸曲管。为此，就必须在上面容器的液面

上加以压力，它的大小相当于由液面至虹吸管頂的液柱的压力。一旦液体越过了这个曲管，所有贮存于上部“原料”容器中的液体就会逐渐地流进下面的“反应产物”的容器中。

对于大部分的化学反应來說，活化能是在10,000—50,000卡^①之間。

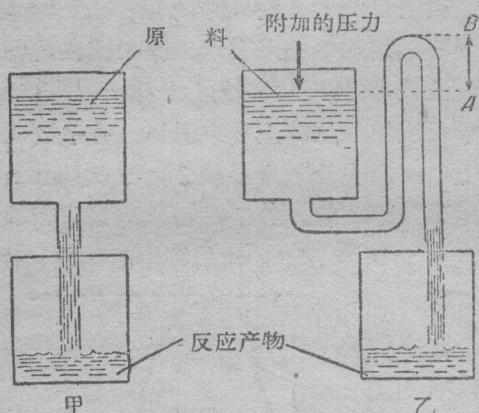


圖 2 用水表示化学反应的模型：

甲. 不需活化能的反应；

乙. 需要活化能的反应。

当温度升高时，活化分子数目的增加比它們之間碰撞的次数的增加要快。

关于怎样控制化学反应的速度，我們已經多少知道些了。目前我們有兩種方法，来增加反应速度：或者使反应物的濃度增加，或者使温度升高。后一种方法利用得最广泛，因为

它是最有效的方法。前面已經說过，温度每升高攝氏 10 度，可使化学反应速度增加 1—2 倍。如果使温度升高攝氏 100 度，那么反应速度就將增加到几万倍！

这就發生了这样的問題：能不能找出不升高温度而减低某一反应所必需的活化能的方法呢？要知道有許多反应甚至在温度升高后事实上也不能进行。

这样的方法是有的，那就是在化学反应中应用催化剂。

① 卡——使 1 克水的温度升高攝氏 1 度所需的热量。

6. 催化作用的类别

催化现象的描述和催化作用的定义近百年来没有多大改变。俄罗斯化学家留巴文把催化作用和催化剂叫做“接触作用”和“接触剂”。这些名称一直保留到今天，并在许多场合下经常应用。他在1876年曾写道：

“接触作用通常是指在某种物质的影响下激起化学反应的作用，而这种物质的状态在反应終了时与反应前相同。因此，如果仅观察变化的开始和结束，那么，这种物质好象只是从中利用自己的接触而起了作用。因此，这种物质就叫做接触剂”。

但这只是从表面上来描述催化现象。那么，什么是催化作用的内在原因呢？什么是接触作用的机制呢？

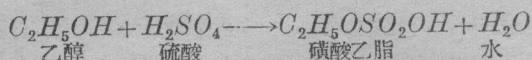
留巴文在他对催化作用所下的定义里，略微揭开了“局外物”对化学反应的作用的疑幕。他写道：“接触作用是两种或多种物质相互作用时的单方面的变化。两种物质相互作用，但确实起变化的只有一种；另一种（催化剂——著者）的变化具有过渡的性质，因此在过程終了时，物质仍呈原来的形状。”

下面举些可以使我們确信这一点的例子：催化剂直接参加化学反应，甚至和反应物之一化合形成所谓中间化合物。

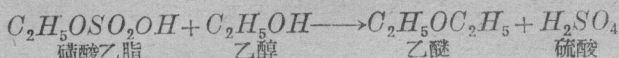
催化作用有两种：单相的和多相的。当反应物与催化剂形成单相的混合物，例如全部物质都呈气态或液态，这时就叫做单相催化作用。如果像在大多数情况下那样，催化剂是固体，而反应物则呈气态或液态，那么，就叫做多相催化作用。

制取乙醚($C_2H_5OC_2H_5$)的反应可以作为单相催化的例子。这种有机物从前被广泛用作外科手术的麻醉剂。现在它被广泛地应用于各种药剂的制造上、香料工业和有机合成的实验室中。

制取乙醚时，把乙醇（酒精）注入少量的硫酸（在这里作为催化剂）中。將混合物加热到攝氏 140 度，就生成磺酸乙脂和水：



生成的磺酸乙脂，再和一滴滴加入正在进行反应的容器中的乙醇相互作用，結果生成乙醚，并重新出現硫酸：



生成的乙醚在加热时帶着水蒸發出来。用这种方法就可以利用少量的硫酸將大量的乙醇变为乙醚。

在單相催化作用中，催化剂的作用机制是怎样的呢？

按照催化剂作用的理論（这种理論主要是为單相反应而創立的），参加化学反应的分子先与催化剂生成中間化合物，然后这中間化合物再分解，生成反应的最終产物。

利用催化剂使單相反应速度升高的原因是，生成中間产物所需要的活化能，要比两种物質直接作用或物質单独由一种轉变为另一种所需要的活化能少得多。而中間产物的进一步分解，所需的活化能也不多。

但是在化学工業中应用得更普遍的，却不是單相催化作用，而是多相催化作用，特別普遍的是用固体催化剂来催化气态物質的反应。

生成水的反应可以作为多相催化作用的实例。如果將制备的爆鳴气（二体积氫和一体积氧）放在室温下，那么这混合物可以長久存在而不生成大量的水。但是，只要在盛混合气体的容器內放入少量的細末狀或海綿狀的鉑作为催化剂，那么，反应就將很快地进行，在几分之一秒的时间內完成。

再看另一个例子。不应用催化剂时，氧和亞硫酸酐之間的反

应进行得非常慢。但如果使氧和亞硫酐的混合气体通过鉑絲網(催化劑)，在很短的時間內就能生成三氧化硫。

在有机化学中，有許多多相催化作用的例子。第一个被研究过的有机反应是乙醇蒸气的分解反应。

当使乙醇蒸气通过热的充滿氧化鋁(Al_2O_3)催化劑的管子时，就得到乙烯气体($CH_2=CH_2$)和水蒸气。如果管子內填充另一种催化劑——碎銅片——就会生成另外的物質——乙醛(CH_3CHO)和氫(H_2)。

在反应过程中有机化合物中的氫被夺取的反应，叫做催化脫氫；而相反的反应——氫与有机化合物化合——叫做氫化。

我們已看到，对于單相催化作用，有中間化合物的理論来解釋催化作用的机制。而多相催化反应，情形就复杂得多了。除了生成中間化合物外，在这里起着極重要的作用的，还有一系列的物理現象。

关于多相催化作用，俄罗斯科学家康諾瓦洛夫在1884年曾写道：“固体物質的分解作用决定于它的本性和它的状态。有些物体可能呈活动的状态，也可能是呈稳定的状态。固体物質的分解作用也可能决定于它的表面形狀。”这个結論概括了催化作用学說的所有基本因素。

7. 生物催化劑

我們已經談过了許多無机催化劑。現在要來介紹一些有机催化劑，或叫做生物催化劑。其所以这样命名，是因为它們是在动物或植物的細胞中生成的。

前面已經提到过早就为人們所知道的有生物催化劑参加的一个反应，那就是發酵过程。这一过程是怎么回事呢？假如在葡萄汁或在用水稀釋的蜂蜜中加入一些酵素，过一些时候，整