

# 现代化学译丛



上海科学技术文献出版社

421933

06-53  
S 367

**现代化学译丛**

(第六辑)

《现代化学译丛》编辑组编

\*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

江苏宜兴南漕印刷厂印刷

\*

开本787×1092 1/16 印张6.25 字数161,000

1981年12月第1版 1981年12月第1次印刷

印数: 1-3703

书号: 15192·171 定价: 0.80元

《科技新书目》9-244

# 目 录

无机颜料领域中的发展	1
辐射与C <sub>1</sub> 化学	9
亲电试剂的最新研究成果及其初步应用(续)	15
利用杂原子特性的有机合成新反应	
——硫代酰胺基的化学——	31
新的内酯化反应	
——应用于大环内酯的合成——	39
奇妙的原子价	
——具有混合原子价的化合物——	46
有关溶胶和系综	56
魔酸	61
回顾范德华尔	71

## 基础讲座

氢键液体模型	76
确定化学反应方向的因素(1)	
——能量——	92

## 化学试题

日本九州大学研究生院理学系研究科化学专业一九七九年秋季试题	98
-------------------------------	----

# 无机颜料领域中的发展

Knut Bittler 和 Werner Ostertag

无机颜料的特性是固态性质、颗粒大小和颗粒形态相互作用的结果。但是，在颜料界面间发生的现象对于颜料的应用也有关联。本文阐明各类颜料之间的相互关系，并对两种特选的实例即透明有色颜料和磁性颜料作了论述，特别着重其工业上的发展。

## 引 言

长期以来，无机颜料早已成为众所周知的商品。无机颜料最早用于史前穴画，例如法国南部 Pech-Merle 洞穴中的古画。

无机有色颜料的应用的又一实例是古代陶器，诸如古代希腊花瓶。

对颜料艺术价值的赏识很快带来了对其工业重要性的赏识；与此同时，无机颜料在这方面丝毫没有丧失其吸引力。现在，全世界年销售量已达十万亿德国马克。无机颜料已经成了一个重要的经济因素。

颜料工业始创于十八世纪，当时，有色颜料诸如柏林蓝  $\text{Fe}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]_3$ 、钴蓝  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、希尔斯绿——亚砷酸氢铜  $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  和铬黄  $\text{PbCrO}_4$  等等相继问世，并投入大规模生产。

但是，直到本世纪，由于现代化生产工具和科学研究方面更精密方法的出现，无机颜料工业才取得真正的高速度发展。

目前，颜料可分染料、磁性颜料、防锈颜料和填料等四种。

颜料是固体小颗粒，粒度约为0.1~1微米\*，形状出入很大。此外，颜料的粒度分布很窄，并与许多有关稳定性的判据诸如耐热性、溶剂和粘合剂不溶性、在大气风蚀下不

褪色性以及紫外线辐射下稳定性等符合一致。

确定颜料用作染料、磁性颜料、防锈颜料或填料等用途的特性，基本上是其固态性质、粒度和颗粒形态相互作用的结果。此外，颜料与粘合剂之间还出现许多相界面现象。

典型的固态性质，即由固体的化学组成和结构所产生的性质有色泽、折射率和磁性等级等等。

由粒度和颗粒形态确定并受粒度和颗粒形态影响的颜料性质有色调、光散射和矫顽磁场强度等等。

颜料和粘合剂之间发生的相界面现象，在颜料的分散性和分散体系的稳定性等方面大体上起一定作用，在其他特定效应方面也是如此，下文将予以细述。颜料总是以分散的形式使用的，因为只有分散形式才能使其在除了纯固态性质以外的其他性质，起到作用。与此同时，在工艺上分散体系也易于使用。

\* 粒度范围不加明确限定，有的颜料粒度为0.01微米，有的为10微米。

## 各类颜料的性质

### 染料

染料可分为白色颜料和有色颜料两种\*：

白色颜料在可见光范围内不发生吸收作用；有色颜料吸收某种波长的可见光。颜色之所以存在，原因在于分子本身或其晶格类型，可能包含不同的吸收机理。

以下是某些特定实例。铬酸铅黄  $\text{PbCrO}_4$  的颜色是铬酸盐阴离子电荷转移造成的。电子从氧转移到铬是可见光蓝色区所造成的。

蓝钴铝尖晶石  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的颜色应归功于尖晶石晶格  $\text{O}^{2-}$  四面体的配位场。配位场使原本相等的  $\text{Co}^{2+}$  的  $\alpha$ -能级分裂，并且由于在可见光范围内吸收了光而造成电子在分裂的能级间的转移。

至于红色颜料  $\text{Cd}(\text{SeS})$  的颜色是因为吸收了短波光，引发了电子在固体的价带和导带间的转移。

最后，颜料的颜色也可能是由于在同一元素的晶格内存在不同的化合价和非化学计量的组成所造成的。例如黑色氧化铁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和铅蓝  $\text{MoO}_3-x$ ，后者是非化学计量的氧化钼。

尽管有色颜料的颜色是光的自身吸收所造成的，但色调的纯净却决定于吸收光谱的形状。

图 1 所示为铬黄和氧化铁黄的吸收光谱。吸收边越陡，可见光范围内存在的附加吸收光带就越少，而染料的色调却越纯。对铬黄说，吸收光谱的陡峭上升，促成了异常的光彩。对氧化铁黄来说，吸收曲线总的来说没有这样陡峭，所以色泽要暗淡得多。

但是，色泽和纯度并不是染料必须满足的唯一要求。染料必须具备良好的色泽强度和遮盖力。

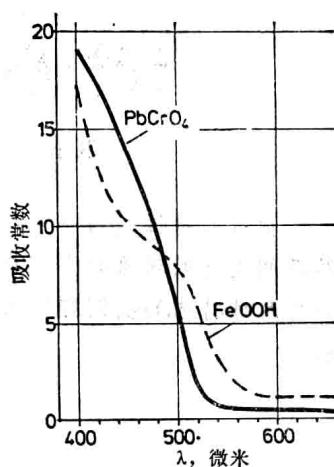


图 1 铬黄  $\text{PbCrO}_4$  和氧化铁黄  $\text{FeOOH}$  的吸收光谱，400~660微米

染料的遮盖力主要取决于发生在分散体系中颜料颗粒的光散射，这种现象用图 2 加以图解说明。

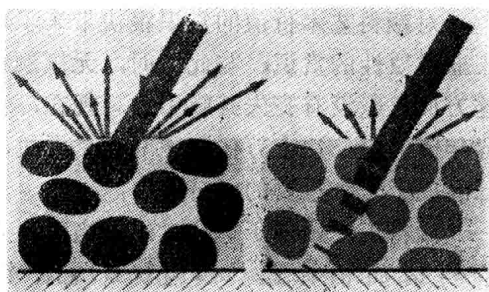


图 2 分散体系中颜料颗粒光散射图解  
图左侧是高折射率颗粒，右侧是低折射率颗粒。  
灰色的背景代表粘合剂

光散射越明显，颜料和粘合剂折射率的差异就越大。

但是，散射力也取决于颜料的粒度。图 3 所示为金红石在油中的分散体系。

可以想见，每一波长的最适光散射都需要特定的粒度。白色颜料  $\text{TiO}_2$  的最适值相当于粒度  $0.15\sim 0.25$  微米。这是因为，对

\* 根据这样分类，黑色颜料列入有色颜料。

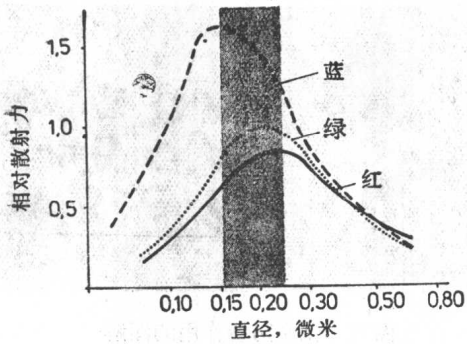


图3 金红石/油分散体系的相对散射力与光的类型和粒度的依赖关系

TiO<sub>2</sub>说,白光波长的最大散射在这一范围之内。

### 磁性颜料

磁性颜料所必须具备的必要条件,最重要的是铁磁性和亚铁磁性。众所周知,这种磁性取决于材料的晶态,而且是由晶格的较大或较小的磁畴自旋矩的平行取向所造成的。

铁磁性材料的实例为铁和CrO<sub>2</sub>,亚铁磁性材料的实例为铁的某些氧化物如 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,或铁酸盐如CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。这两类材料都同样适用于磁性颜料的生

产。第一个使用磁性颜料的领域是录音磁带。现在磁带不仅在文艺活动中,而且在资料 and 数据的加工中,都得到广泛的应用。图4以大大简化的形式,说明磁带录音的原理。将磁带引入马蹄形铁或纯铁盘心的缺口,盘心用线圈缠绕后可视为磁头。待储存的资料先转化为交替电压。利用这种交替电压,通过线圈和铁或纯铁盘心,可在缺口处产生一个磁泄漏场。就是这个磁泄漏场使涂敷在磁带上的颜料层的原来的任意取向的磁畴得到了定向。这种定向作用一直要持续到磁化以后,也就是持续到离开泄漏场以后。

磁带录音的强度和耐久性基本上取决于三个参数即居里温度、剩余磁感应和矫顽磁场强度。居里温度指颜料因自旋的热运动而失去磁化作用,并变为顺磁性的温度而言。

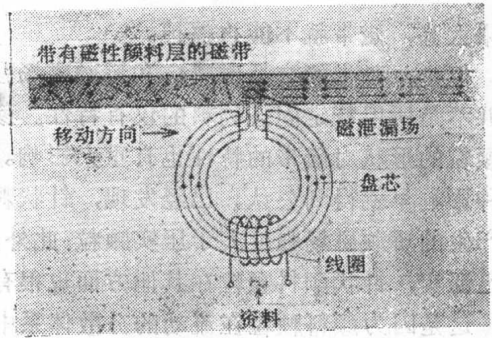


图4 磁带录音的原理  
箭头表示表示颜料涂层的磁畴。盘心可以是铁的或纯铁的

因此,在实际应用中,居里温度应当尽可能高。剩余磁感应和矫顽磁场强度是颜料磁化性能的特性参数。磁化性能是用磁滞回路(图5a)的形式表示的。剩余磁感应 $M_r$ 是利用外来磁场使颜料磁性饱和,然后关闭磁场的方法所保留下来的磁化作用( $M_s$ =饱和磁化作用)。颜料的矫顽磁性强度 $H_c$ 是使磁性颜料再次彻底退磁所需的磁场。矫顽磁场强度也可以当作颜料抗退磁能力的量度,也就是说,是对其保留已接受资料的能力的量度。每一颜料的滞后曲线都有其特性形状。

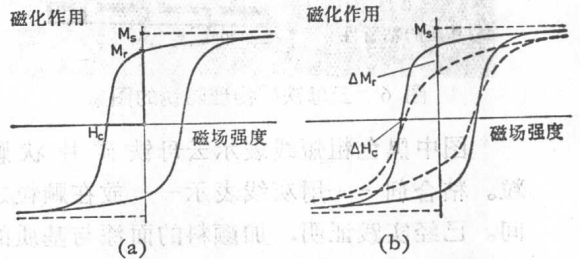


图5a 磁性颜料的磁化性能  
纵座标为颜料的磁化性能,横座标为外来磁场的强度。 $M_s$ =饱和磁化作用, $M_r$ =剩余磁感应, $H_c$ =矫顽磁场强度

图5b 针状颜料颗粒定向效应  
虚线表示未经定向,实线表示经过定向; $\Delta M_r$ =剩余磁感应的增量; $\Delta H_c$ =矫顽磁场强度的增量

一般的讲,高剩余磁感应的颜料,由于能显示强大的录音信号,有可能制成极薄的磁性涂层,所以是合乎理想的。另一方面,矫顽磁场强度,既不能太低,又不能太高。如果太低,磁带太易于退磁,就会失去信息。

如果太高，磁带就不能再擦掉。

但是，磁带的剩余磁感应和矫顽磁场强度并不是所用特定固态物料的仅有特性。颜料颗粒的形状对磁带的特性也有重大影响。这种影响早就得到公认。已经发现，针状颗粒产生的矫顽磁场强度大于压实颗粒。此外，也已证实，针状颜料颗粒在其他方面也很有利。这是因为颜料颗粒在流动分散体系中可以通过永磁的方式与磁带表面和磁带方向平行定向的缘故。这样定向加宽了滞后曲线，从而进一步提高了矫顽磁场强度，使剩余磁感应得到实质上的提高(参阅图5b)。

### 防锈颜料

防锈颜料的效应应归功于出现在颜料颗粒表面的多种多样的物理和化学现象。物理保护作用可以云母铁矿(防锈颜料的一种)为例加以说明(图6)。

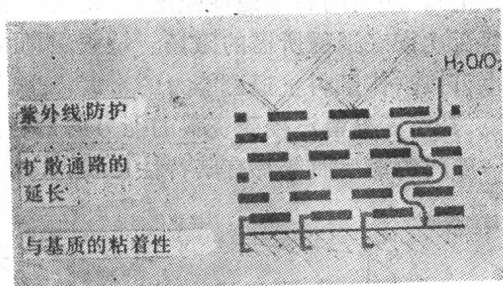


图6 云母铁矿物理防锈的图象

图中黑色粗短线表示云母铁矿片状颗粒。粘合剂——用灰线表示——放在颗粒之间。已经实践证明，加颜料的的面漆与基质的粘着性要比未加颜料的好。这种粘着性用括号表示。此外，覆盖的片状物形成一种封严圈，防止了空气和水份的渗透，从而使扩散通道延长到受保护的表面。

颜料通过吸收和反射作用能使有机粘合剂与紫外线隔离。这一事实产生了进一步的保护作用。

如图7所示，颜料的化学防护作用是以颜料与基质、颜料与粘合剂以及颜料与渗透的水份之间在界面区发生的化学相互作用为依据的。例如，发生了氧化还原反应、形成

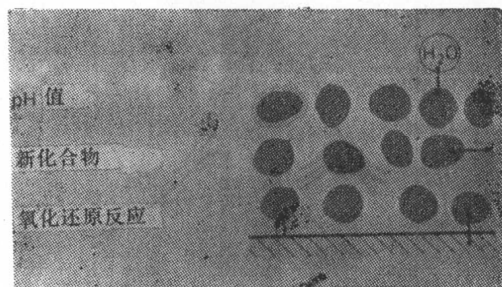


图7 化学防锈作用的图解

了新防护性化合物或在颜料颗粒附近产生一定的pH值。

对铅丹说，如所周知，四价铅和铁基质之间的氧化还原反应的结果是生成了含 $Pb^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 离子的不溶性保护层。此外，铅丹与粘合剂的脂肪酸之间的反应导致了“铅皂”的生成，这种“铅皂”也起防护薄膜的作用。最后，水解生成了 $Pb(OH)_2$ ，同时使颗粒附近产生了碱性pH值，从而进一步防止了腐蚀作用。

综上所述，可以认为，理想的防锈颜料必须能起多方面的作用。原则上，如果能生产一种既不会受机械损坏，又能牢固粘合，更非水或空气所能渗透的涂料，则生锈问题是可以得到解决的。但是，迄今为止，仍未获得可以顺利解决的证明。因此，颜料依然是解决生锈问题的最适途径。

### 填料\*

填料起稀释剂作用，目的在于增大和改进颜料分散性。例如，填料可用来调节面漆和分散体系的流动特性。其次，颜料分散体的硬度及其与基质的粘合性也往往可以通过添加填料而获得最佳特性。填料的使用还能使表面具有亲水或疏水的特性。在某些情况下，使用填料是为了使染料着色。熟知的填料有热解性硅石 $SiO_2$ 和重晶石粉 $BaSO_4$ 。

\* 填料和颜料的分类互相交搭，已有很长时间。根据德国标准DIN55943和国际标准ISO3262的定义：凡折射率大于1.7的白色粉末，可看作颜料，而折射率小于1.7的白色粉末，则为填料。

## 最近发展

### 透明有色颜料

近十年来,透明有色颜料这一比较新兴的领域已在工业上受到重视,因为透明有色颜料使特殊的光效应有实现的可能。

着色漆膜的遮盖力取决于所用颜料的粒度——如前文所述。颗粒较大,光散射性较高,因而遮盖力较好。另一方面,粒度小得多的颗粒基本上丧失散射光的能力,所以相应的漆膜是透明的。但是,颗粒小时,光吸收继续存在,因而颜色也继续存在。其结果是,使用透明颜料取得了有意义的效果。例如,在不掩蔽因而也就不丧失基质的结构的情况下,使物品着色是完全可能的。

何种颜料适用于透明漆膜和釉面?原则上,所有有色颜料只要所用工艺方法适当,制得的细粉碎形状的产品,全都适用。

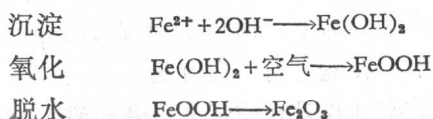
表 1 透明无机颜料

FeOOH	氧化铁黄
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	氧化铁红
Cr <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>	水合氧化铬绿
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	氧化铬绿
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	钴 蓝

表 1 所示为迄今为止已经证实能产生透明色泽的化合物。基本上都是过渡金属氧化物。

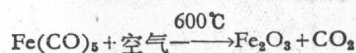
在上述颜料中,氧化铁在工业上受到特别重视。之所以受到重视是因为这些颜料具有良好的着色力,而氧化铁又具有吸收紫外线辐射的能力,因而能防止有机分散剂的迅速降解。在这许多透明氧化铁中,氧化铁红由于具有特好的热稳定性,所以用途最广。工业上制取透明氧化铁红颜料的方法有二,即湿式化学沉淀法和热解法。

沉淀法工艺过程包括以下三个步骤:



上法制得的颜料具有图8a所示典型的针状外观,平均粒度为0.1微米。由于制造方法的关系,沉淀制得的氧化铁颜料难于分散。使用者必须经常将易于结块的细粉状氧化物加以长时间破碎(反结块)处理,因为结块的光效应与大颗粒相同,就是说,结块会减低透明度。

热解法能制得更易于分散的细粉碎颜料:



此法的关键在于防止烧结。热解法制得的氧化铁红颜料,颗粒比沉淀法约小一个数量级。与针状的沉淀产物不同,热解法制得的颗粒是圆形的。

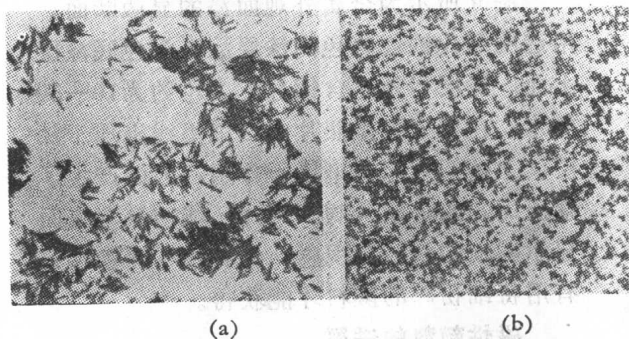


图 8 透明氧化铁红颜料的电子显微照片  
a) 湿沉淀法制得的颜料,图中15毫米相当于1微米;  
b) 热解法制得的颜料

表 2 对热解法制品的其他性质与沉淀法制品的相应性质作了比较。热解法产品的非常精细性显示了较大的比表面积和更带黄色的色调。粒度较小,透明度也较好,但是随之而来是着色度较差。正如需要较短时间就能显现充分深的色泽所表明的,热解法制得的颜料在实际使用中特别重要的因素是具有优异的分散性能。

透明氧化铁主要用于汽车工业的金属外观高级面漆。其他用途有木材的染色、包装材料的印刷以及塑料与皮革的上色。

表 2 透明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颜料某些性质的比较

产 品	表面积 BET 法 (米 <sup>2</sup> /克)	色 调	相对着色 强 度 (%)	分散时间 (分)
热解法产品	160	红(带黄)	85	5
沉淀法产品	100	红	100	40

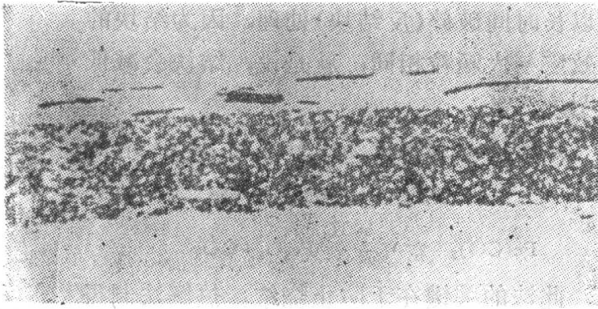


图 9 金属外观面漆的显微断面  
底部是底漆层, 顶部是含铝片的有色面漆。图  
中12.5毫米相当于25微米

图 9 所示为金属外观面漆的显微断面。用透明氧化铁红着色的漆层涂在深色底漆层上面。漆层另外还含铝片, 大小约为10—50微米, 在电子显微照片中以细黑线出现于漆层。上述铝片起微型镜子作用, 因而产生了众所周知的金属外观。铝片还能使汽车表面显示明晰的浅~深视感, 这种浅~深视感只有用特细粉碎的颜料才能获得。

### 磁性颜料的进展

收音机、电视机, 尤其是电子数据处理的飞速发展应在极大程度上归功于磁性颜料。这种发展始创于三十年代初期, 是在 AEG 和 Ludwigshafen 研究部门(当时称作 IGFarben)的合作下产生的。

接着, 四种重要类型的颜料首先问世。表 3 所示为这些颜料的特性参数。

在上述颜料中,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是传统产物。针状  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颜料的生产, 过程复杂, 要经历水合氧化铁  $\text{FeOOH}$  和四氧化三铁锈层  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等多级反应。关键产物  $\text{FeOOH}$ , 易于制成针状, 最终制得的颜料的形状应归功于  $\text{FeOOH}$ 。

表 3 磁性颜料的类型及其某些特性数据

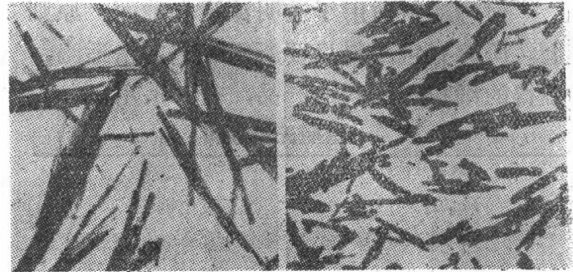
居里温度、矫顽磁场强度 ( $H_c$ )、饱和磁化作用 ( $M_s$ ) 和剩余磁感应 ( $M_r$ )。所示数值适用于针状颜料

颜 料	居里温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$H_c$ (奥斯特)	$M_s$ (高斯 厘米 <sup>3</sup> /克)	$M_r$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	600	340	76	60
$\text{CrO}_2$	120	570	100	75
$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [a]	580	630	90	70
$\text{Fe}(\text{Co}\cdot\text{Ni})$ [b]	800	1000	217	160

[a] 含有10%钴的颜料的平均值

[b] 适用于铁质颜料的磁值

图 10a 所示为针状  $\text{FeOOH}$  的电子显微照片, 图 10b 所示为用针状  $\text{FeOOH}$  制成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。可以看出, 尽管由于中间转化步骤, 针状结构遭到相当程度的破坏, 但是基本上还能保留下来。这是一个极其重要的因素。



(a)

(b)

图 10 氧化铁颜料的电子显微照片

a)  $\text{FeOOH}$  颜料;

b) 用  $\text{FeOOH}$  制成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颜料。图中16  
毫米相当于1微米

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颜料的特有优点在于化学稳定性和热稳定性以及磁性随温度变化的程度很低。表 3 所示  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的磁性性质使  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颜料适用于各种用途, 例如计算器磁带, 录象磁带和录音磁带等等。因此, 长期以来, 这种颜料独占垄断地位, 也就不足为奇了。但是, 在60年代中叶, 微型化录音和录象工业着手创建, 盒式磁带时代终于开始了。

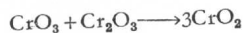
为了满足小巧灵便的盒式磁带能连续播放数小时的需要, 由于空间方面的理由, 必须使磁带在盒内得到更好的应用, 也就是说, 能更致密地收录在磁带上。盒式磁带的高密

度录音现已获得成功，特别是采用使磁带通过录音头或录返头的速度大幅度下降的方法。但是，这一工艺所需高密度录音不可能在不影响质量下用传统的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颜料顺利取得，所以要用高矫顽磁场强度的颜料。

从表3可以看出，另三种颜料都具备必要的较高矫顽磁场强度。

二氧化铬颜料最早是在70年代初问世的，二氧化铬在化学上是亚稳性的，含有四价铬。但是，由于二氧化铬只有在高温下才放出大量的氧，所以在工业上还是比较容易处理的。

二氧化铬磁性颜料有两种制法：



上述两反应都必须在热液条件下进行。

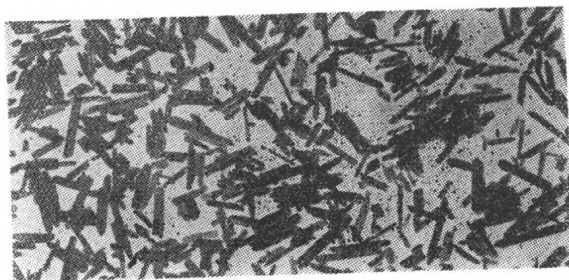


图11  $\text{CrO}_2$  颜料的电子显微照片  
图中14毫米相当于1微米

图11所示为二氧化铬颜料的电子显微照片。极度均一的颗粒是清晰可辨的，基本上都是单晶。

$\text{CrO}_2$ 的引人注意的特性是低居里温度，约为 $120^\circ\text{C}$ 。但是，在实际应用中并未证明这是一个不利因素。相反地，正是因为具备这一特性， $\text{CrO}_2$ 颜料已经开辟了一条特别重要的用途。 $\text{CrO}_2$ 的低居里温度及其在不超居里温度下磁化作用的显著稳定性，使热矫顽磁性复制合理方便。这一过程，只有用二氧化铬颜料才较方便。图12以大大简化的形式说明这一过程。

母带相当于印刷板，携带的资料是镜象形式。使母带与加热至刚超过居里温度的子带紧密接触。在冷却过程中，子带颜料的磁

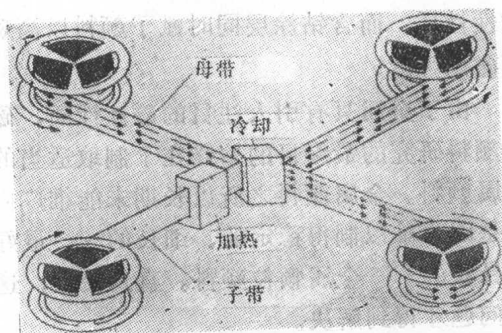


图12 热顽磁性复制图解

畴进行了定向使与母带适应，并收录了母带的资料。

但是，在录音盒式磁带和录象盒式磁带方面，二氧化铬很快就遇到磁性质类似的钴改性氧化铁的竞争。如所周知，大约在50年代中叶， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颜料用钴改性以后，矫顽磁场强度得到了很大提高。本来，这种改性作用是在四氧化三铁锈层的八面体晶格位置上用 $\text{Co}^{2+}$ 任意取代 $\text{Fe}^{2+}$ 而完成的，所以整个晶格都得到改性。

但是，经过这种改性作用以后，磁性录音的热稳定性随着钴含量的增加而大大下降，因此，用这种改性氧化铁生产的磁带，未能令人满意。

直到采用另一类型改性作用，也就是表面改性作用，这种问题才取得突破。表面改性的原理如图13。

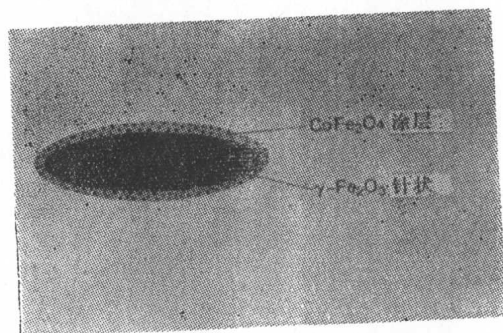


图13 表面改性的原理

在上述加工过程中，将铁酸钴涂在针状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颜料上。通过这样处理，两种颜料的优点都得到发挥： $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 提供了热稳定

磁性性质，而含钴涂层同时赋予颜料以高矫顽磁场强度。

由于金属具有引人注目的磁性性质，磁性颜料研究的最终目的始终在于制取适当的金属颜料。金属颜料之所以长期未能推广应用是因为难以制得稳定的、细长的——最好是针状的——金属颗粒颜料。直到最近，这一问题才得到解决。

生产金属颜料的最合适的元素是铁，主要因为铁具有剩余磁感应特性。

但是，金属铁颜料的制备，收得的是自燃性颗粒，带来了实质性问题。不但在生产过程中，颗粒必须防止氧化作用，而且同样

有必要，尤其是，颜料在磁带上必须继续保持稳定。

根据金属颜料的磁性性质(表3)，可以明显看出，这些都是未来的颜料。但是，金属颜料磁带多早才能在磁带录音工艺中取得立足点以及用途多宽等等，都不是最小地取决于设备制造厂及其致力于改进设备以便成功地利用这种颜料取得最佳的成果。

磁带厂已经制成第一批金属颜料磁带并公诸于世——第一次于1978年在芝加哥“消费者电子展览会”以及最近于1979年在柏林“收音机展览会”上。

## 未 来 展 望

无机颜料之所以能取得目前的重要地位，在很大程度上，归功于固态化合物领域对现有研究方法和制造技术的不断改进。因此，表面物理、固体物理和化学方面可能取得的进展也可望通向更新的用途，并保持无

机颜料方面的势头。

(参考文献从略)

选自西德《Angew. Chem.Int. Ed. Engl.》  
Vol. 19, No. 3, p. 190~196, 1980年3月

郑保如译

# 辐 射 与 C<sub>1</sub> 化 学

键谷 勤 和田 武

## 引人注目的“C<sub>1</sub> 化学”

对石油资源枯竭的担忧和近年来石油供应情况的恶化,必然促使有机化学工业原料转向多样化。迄今,有机化学工业原料不是单纯依赖取自石油的石脑油,而把石油以外的矿石资源、重质油等原料的利用列入当前所考虑的课题之中。但是,如果原封不动地使用这些资源,则对目前石油化学工业过程是并不适用的,必须把它们转换成合成气(CO+H<sub>2</sub>混合气)、甲醇等 C<sub>1</sub> 化合物后,将化合物作为原料来合成能适用于目前的石油化工过程所需的化合物,开发这一合成反应过程就显得十分重要了。此外,对 CO<sub>2</sub> 和天然

气的主要成分甲烷等的 C<sub>1</sub> 化合物来制造有用的有机化学产品的研究,就 C<sub>1</sub> 化学来说,正在进行以固体催化法为中心的许多研究。

最近日本原子能研究所大阪研究分所正在进行京都大学名誉教授樱田一郎提的关于 C<sub>1</sub> 化合物的辐射反应的研究。这个辐射法,从伴随着原子能发电增加而增加的废核燃料放射能的有效利用的观点来看当然是十分引人注目的。

本文中先谈谈以目前资源为背景的 C<sub>1</sub> 化学的意义及固体催化法研究的概要,接着叙述辐射的 C<sub>1</sub> 化学研究的意义和现状。

## 资源问题和 C<sub>1</sub> 化学

目前,石油既是化学工业原料也是能源,它是消费量最多的资源。但是按现在这样庞大的石油消费继续下去的话,要不了多久即会造成世界石油的枯竭。

从表 1 中可以看出,目前全世界的石油

确切储量为 6400 亿桶(1 桶=0.16 千升则约 1020 亿千升)。按 1978 年的石油生产量为 220 亿桶计,最多只能维持 29 年。即使认为最大储量为 2 万亿桶的话,也满足不了 100 年。

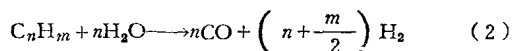
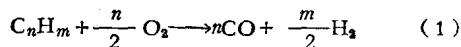
表 1 世界的油矿资源<sup>[4]</sup>

	石 油	天 然 气	煤	焦 油 砂	油 页 岩
确认可采贮量(R)	6400 亿桶	71 万亿米 <sup>3</sup>	6400亿吨(内高品位煤 4900亿吨)	2100亿吨	2000亿吨
[石油换算(亿千升)]	1020	700	高品位煤3010	—	—
年生产量(P)	220 亿桶	1.5 万亿米 <sup>3</sup>	24.7亿吨	少 量	少 量
R/P	29	47	200	大	大
最大贮量	2 万亿桶	142~170万亿米 <sup>3</sup>	10万亿吨(内高品位煤7.7万吨)	—	—
[石油换算(亿千升)]	3200	1400~1700	高品位煤47000	—	—

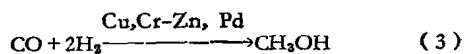
由于担心石油资源的用竭, 1973年以“石油冲击”为转机的产油国的减产政策和原油价格的飞涨加在一起, 化学工业原料不象过去那样只依赖于石油而转向有效利用石油以外的矿石资源及重质油等原料。有关这方面的研究动向的报道正日益增多。从煤、天然气、焦油砂、油页岩等的贮量可以看出仍有足够利用的余地。

但是石油以外的矿石资源及重质油若不经加工则不适用于现在的有机化学工业过程。由于煤、油砂、油页岩、重质油等的分子量都很大, 而且组分中含碳量又高, 只有将它们经过部分氧化反应(1)和水蒸气作用

(2)转换成合成气, 才可考虑作为化学工业原料。



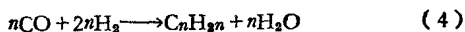
利用式(3)能方便地将合成气转化为甲醇



从合成气、甲醇、天然气的主要成分甲烷和二氧化碳等  $C_1$  化合物合成有用有机化合物的化学称为“ $C_1$  化学”, 现在许多地方都在进行研究。

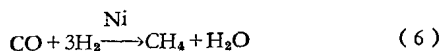
## $C_1$ 化学研究的现状

以合成气为原料来合成有机化合物的研究, 最早开始于 1889 年 Gahm 的甲醛的合成<sup>[5]</sup>, 和 1902 年 Sebatier 的甲烷合成, 而  $C_2$  以上的有机化合物的合成则最初是在 1923 年用费-托 (Fischer-Tropsch) 法的饱和烃混合物的合成[式(4)(5)]。



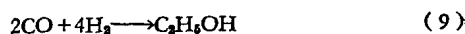
引人注目的人造石油制造法的费-托合成法, 自建立石油化学后, 就一直被认为是没有价值的, 在今日应重新考虑它的重要性, 一些很有意义的反应过程开发的研究也活跃起来。目前使用金属络合物为催化剂, 在低温低压下, 具有优良选择性的过程正在开发之中。

在以合成气为原料的化学反应中, 能付之实用的反应过程有式(4)、(5)的制造烃类化合物的费-托反应, 式(3)的甲醇制造法和式(6)的甲烷制造法等。



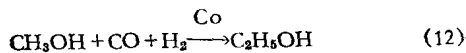
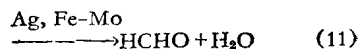
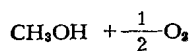
总之, 除了费-托法以外就是  $C_1$  化合物的合成, 对于直接合成  $C_2$  化合物的方法, 已经出现了用铑系金属作催化剂的催化合成

方法, 但尚未达到工业化的阶段。



还有, 假如把能从合成气高效率制得的甲醇作为原料, 将会有更多样化的开展。

例如, 象下面所写的能制造醋酸的式(10), 制造甲醛的式(11)和制造甲醇的式(12)。



式(10)和式(11)两个过程已经工业化, 而其它的一些反应正在开发。典型系统如图 1 所示。

据说, Mobil 公司已经在甲醇的汽油化技术上获得了成功, 其今后的发展尤为引人注意。

另一方面, 甲烷与合成气及甲醇不一样,

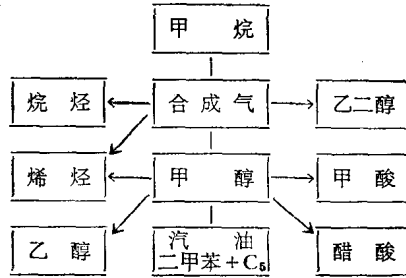


图 1 合成气、甲醇和甲烷为原料的合成系统图

由于它反应性低，利用固体催化剂法的研究例子很少，只有 Shell 公司的研究人员采用

在甲烷和一氧化碳中加入  $SbF_5$  的反应系统合成醋酸已获得成功。

## 辐射反应的 $C_1$ 化学

### 辐射反应研究的意义

辐射反应就是用  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线、X 射线和高速电子射线等高能电离性放射线所诱发的化学反应。用放射线照射物质，引起了分子的激发和解离成离子。辐射反应的重要特征是使分子直接电离成阳离子和电子。在放射线的进一步作用下，再生成游离基和阴离子。由这些活性物种通过各种各样

反应即能得到各种生成物(图 2)。

通过这种作用，用辐射能得到使用其它手段难以发生的反应。此外，由于在低温下用放射线照射就能生成活性物种，与必须在高温高压下才能起反应的催化法相比，在低温低压能起反应的场合，就具有节能和有利于反应控制的优点。

合成气和甲烷的辐射化学反应过程中，

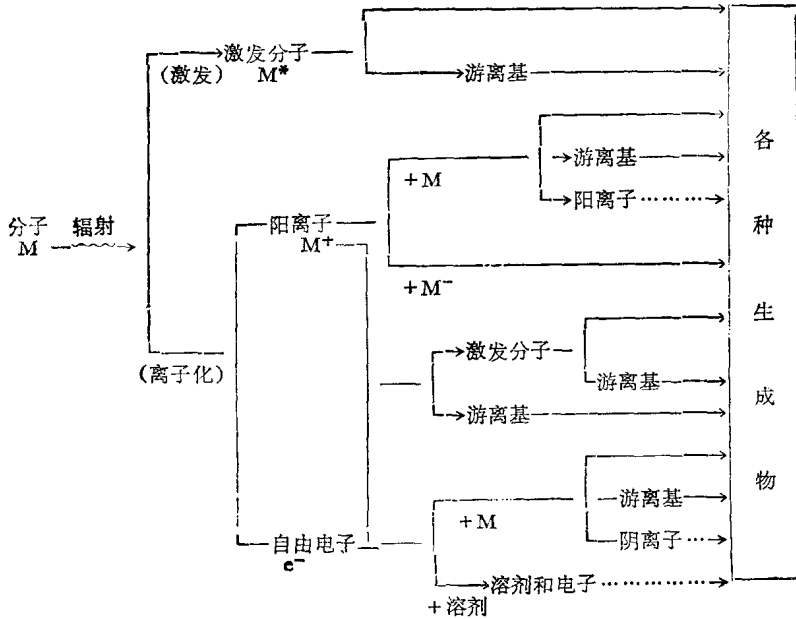


图 2 分子的辐射反应

由于游离基·阳离子引起反应,并使反应有可能在低温低压下进行,且有可能使之具有辐射化学反应的特征,而这正是C<sub>1</sub>化学利用辐射的重要原因。

C<sub>1</sub>化学放射线利用引人注意的另一个理由是原子能发电的废核燃料仍具有的放射线能量可以有效利用。根据日本通商产业省发表的文件可以得知,1977年日本国的原子能发电实际上为800万千瓦,而到1985年、1990年、1995年将大幅度增加,分别为3000万千瓦、5300万千瓦、7800万千瓦。

目前日本的原子能发电约90%(输出功率)是轻水炉型,今后建设亦是考虑大部分是这种型式。假定轻水炉排出的废核燃料量为30吨/1GW(1GW=100万千瓦)到1995年就将达到2240吨/年。今以废核燃料冷却180日后的放射能为3.3MCi/吨(1MCi=100万居里)来计算,则到1995年排出的废核燃料的放射能为7.4GCi(1GCi=10亿居里)如把它们利用在辐射化学上则是宝贵的能源。这也就是期待辐射化学反应研究大力发展的又一个理由。

现在所讲的利用废核燃料作为辐射化学反应辐射源是今后的研究课题。作为工业辐射源,目前用得最多的电子加速器,近年来输出和稳定性显著提高,能量价格为4.0~50日元/千瓦,为20年前的1/20以下。电子加速器能量价格的下降,也是对开发辐射化学过程的有利条件。

### 辐射C<sub>1</sub>化学的历史

C<sub>1</sub>辐射化学起先是在1913年Stoklasa<sup>[15]</sup>用氦的α射线照射二氧化碳和氢气的混合气得到了甲醛,翌年Scheuer<sup>[16]</sup>参考了Stoklasa的研究后发表了一氧化碳和氢的辐射反应,在初始反应时,生成了中间体甲醛,而最终产物则为甲烷。

其后Lind<sup>[17]</sup>亦在1925年进行了一氧化碳和氢的反应。但据他报道,他并未生成Scheuer所得到的甲烷和副产物水等物质,

而生成不溶于水的白色固体。这以后,Douglas<sup>[18]</sup>用钍的β射线以及Moseley等用铀235进行一氧化碳和氢的反应。Mikhailor<sup>[20]</sup>等首先用电子线使一氧化碳和氢反应,生成了甲醛和乙醛酸等物质。

综上所述,对于一氧化碳和氢的反应,过去虽然进行了一些研究,但各个研究者之间的结果却不相同,这可能是由于目前尚未有很好的分离分析手段,以及生成物不是气体时,捕集不够正确所造成。

此外,对于甲烷的辐射反应,大多数是进行甲烷单独的反应的研究,而它的生成物已知为C<sub>2</sub>以上的烃类物质,然而对甲烷和一氧化碳或二氧化碳的混合气体的辐射反应研究却极少。可是在化学工业用的观点上来看,这些反应却更为重要。只有Kuklin等<sup>[21]</sup>在电子加速器中使甲烷与二氧化碳反应,生成了醋酸、甲酸和丙酸。

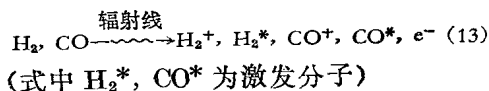
### 关于辐射C<sub>1</sub>化学最近的研究

在日本原子能研究所大阪研究分所,从1974年就开始进行C<sub>1</sub>化合物辐射反应的研究,直到现在还利用电子加速器进行一氧化碳和氢气和甲烷与一氧化碳为主的反应。利用间歇法和流动法,仔细地研究了温度、压力、剂量率、反应以及添加固体催化剂的效应。观察到一些很有趣的事实,今将其中主要的结果介绍如下:

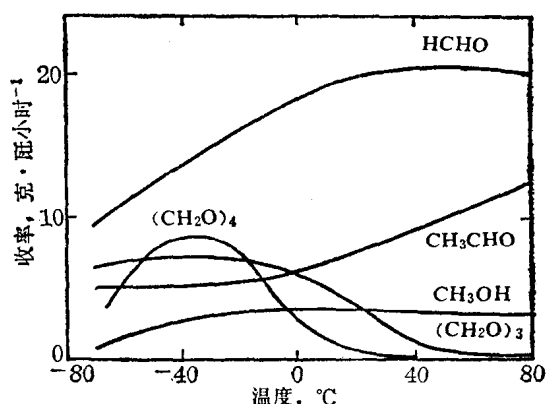
一氧化碳和氢的反应<sup>[1]-[2]</sup>获得的主要生成物是甲醛和乙醛(图3)。

它的G值\*<sup>1</sup>随反应气组成、压力、温度不同而变化,当反应气体中的一氧化碳含量15摩尔%,压力500托,温度-30°C时,对于甲醛,G值约为2,对乙醛则为1。

对于甲醛生成的机理,可认为是<sup>[12]</sup>,

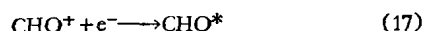
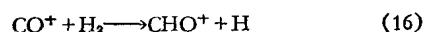
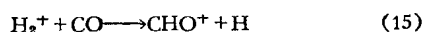
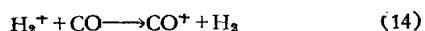


\*<sup>1</sup>G值 1克反应物质吸收了100电子伏特的辐射能,发生化学变化的分子数。



反应条件: 压力 5000 托, CO 含量 15 摩尔%, 剂量 22.7 百万拉特 (Mrad)

图 3 CO-H<sub>2</sub> 混合气体的辐射化学反应的生成物收量与温度的关系



虽然对乙醛的生成机理还不明了,但在间歇法反应中,从生成物的时间-收率的关系看出,在反应初期,甲醛是急速地形成,但随后就减少,而甲醛减少则乙醛增加。因此可以断定,甲醛不是由二次反应所生成。在这个反应系统中,除甲醛以外还有甲醇,三聚甲醛,四聚甲醛,甲酸等等生成,要把这些反应生成物进行分离还很难。

为了使这个反应的选择性和 G 值提高,

进行了添加固体催化剂的研究。在费-托系催化剂 (Fe/Cu/KG) 存在下,在高温反应时 (300°C 左右),同时进行辐射反应和催化反应,主要生成低级饱和碳氢化合物,但使用了辐射法使碳氢化合物的总收率比不用辐射时提高约 20%。

另一方面,在 100°C 左右时的反应,由于辐射反应生成的甲醛和乙醛在催化剂上被还原,各自选择性地转化为甲醇和乙醇。

对费-托以外各种催化剂亦进行了研究,其中以硅胶的效果最引人注目。在没有辐照的场合,一氧化碳和氢即使有硅胶存在,温度为 350°C,除了微量的碳氢化合物以外,得不到其它的物质,可以认为几乎没催化效应。可是在有硅胶存在下,进行辐射反应,可选择性地生成 C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> 的低级碳氢化合物。

把它再与没有硅胶的情况相比,碳氢化合物的收率增加了数十倍 (表 2)。这些反应的速度,随着温度升高而变快,对 214~312°C 范围内的费-托催化热反应来说,295°C 下的总烃收率具有较高的值。而当存在硅胶时,在烃的生成量大幅度增加的同时,含氧化合物却显著地减少,氧主要转换成二氧化碳的形式被消耗掉。在硅胶存在的情况下的辐射反应,使总烃生成量较之无硅胶时总含氧化合物的生成量还要高。可以认为这是由于反应分子吸附于硅胶表面上的浓度效应和由于辐射使能量从硅胶传递给反应分子的结果。

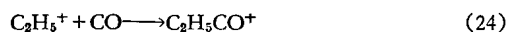
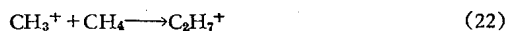
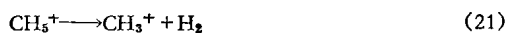
表 2 CO-H<sub>2</sub> 混合气的各种反应的生成物的比较<sup>[2]</sup>

H <sub>2</sub> /CO 比	6	6	6	6	6	6	6
催化剂	无	无	无	氧化铝	硅胶	硅胶	F-T 催化剂
反应	辐射	辐射	辐射	辐射	辐射	辐射	热
温度, °C	92	171	297	297	140	295	214~312
收量 <sup>*1</sup>							
总烃	32	35	58	500	275	1055	890
含氧有机化合物	170	80	26	5	6	7	—
分子比							
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.13	0.07	0.03	0.17	0.07	0.07	0.44
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.07	0.03	0.02	0.23	0.24	0.13	1.86
ΣC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> /ΣC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	0.21	0.40	0.12	0.48
异-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> /正-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	—	0.65	0.39	1.94	—
异-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> /正-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	—	—	1.19	0.82	2.55	—

注 \*1 单位为 10<sup>-8</sup> 摩尔/(反应气 10 升)

日本原子能研究所正在研究一氧化碳和甲烷的辐射反应,并取得了有趣的结果。特别是对以往几乎从未研究过的这一体系的固体催化法的研究,对辐射法更寄予希望。迄今为止,从所得结果来看,这一反应系统中主产物是醋酸和丙酸,两者合并起来的G值为2。原料气组成的选择大致与要合成的酸相当,当主产物为丙酸时,一般 $\text{CH}_4/\text{CO} = 80/20 \sim 90/10$ ,当为醋酸时,则为 $\text{CH}_4/\text{CO} = 50/50 \sim 70/30$ 。它们的生成机理可作如下考虑。

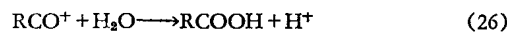
在甲烷充裕的情况下:



在CO较多的场合,则经循(19)~(21)反应后再进行下述反应:



然后,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$   $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ,再与水反应而生成酸,



这个方法与Shell公司发表用 $\text{SbF}_5/\text{FHSO}_4$ 从甲烷和一氧化碳合成醋酸的方法相比,其反应速度远远出色得多。

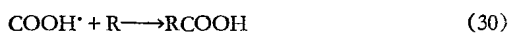
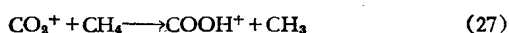
表3 从甲烷与一氧化碳合成醋酸法

(辐射法与催化剂的比较)

方 法	催化法 (Shell)	辐 射 法 (原子能所)
催 化 剂	$\text{SbF}_5$	—
压 力	50大气压	常 压
温 度	60℃	常 温
醋酸生成速度	0.014%/分	6.0%/分
备 考	要用大量催化剂	要大功率加速器

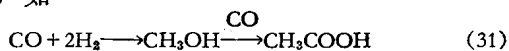
苏联也在研究甲烷与 $\text{CO}_2$ 的辐射反应。据报道已经观察到这一反应生成乙酸、甲酸和丙酸等低级脂肪酸。总脂肪酸的G值约为2(醋酸的G值为1),与 $\text{CH}_4 + \text{CO}$ 的反应相比,此法甲酸的生成量较大,其G值占总值的30%。原料气中甲烷较多则丙酸增加,若 $\text{CO}_2$ 量多则乙酸和甲酸增加。这一反应温度越低,生成的脂肪酸的G值越大。

可认为反应机理如下:



其中,  $\text{R} = \text{H}, \cdot\text{CH}_3, \cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 。

可是目前从 $\text{C}_1$ 化合物合成乙酸的催化法,如



那样是一个两步反应。而 $\text{CH}_4$ 与 $\text{CO}$ 或 $\text{CO}_2$ 的辐射反应,具有能直接合成 $\text{C}_2, \text{C}_3$ 等脂肪酸的优点,但期望在G值和选择性增大上多做工作。

在日本原子能研究所,除了进行本文所介绍的反应外,也在对从甲烷合成 $\text{C}_2$ 以上碳氢化合物以及从二氧化碳制造一氧化碳等很有意味的反应体系进行探索。此外,甲醇和一氧化碳和在其中添加氢的体系,亦是很有趣的。

× × × ×

以上,主要介绍了 $\text{C}_1$ 的辐射化学和日本原子能所的研究,这个研究领域,将在有效地利用辐射反应的特异性的同时,从将来的辐射源的问题上来考虑,也是十分有趣的。即使在目前还存在经济性和辐射源的技术等问题,但还是可以说是有很大价值的研究。

选自日本《MOL化学技术志》No.5, p.41~46.  
1980年5月

王润涛译