

LA CATALISI I EL SEU MECANISME

DEFINICIÓ I HISTÒRIA

El fenomen de la catàlisi, avui dia tan freqüent en Química Orgànica, podem definir-lo en primer lloc dient que és la propietat que tenen certs cossos anomenats catalitzadors, de provocar o accelerar una reacció, sense que donin senyals d'haver-hi intervingut, puix al final de la mateixa reacció queden inalterats. Aquest fenomen sols fa uns cent anys que ha estat posat en evidència. Ja l'any 1811, KIRCHOFF notà que els àcids diluïts i calents provocaven el desdoblament del midó en dextrina i glucosa. Ací els àcids esmentats actuen com a catalitzadors hidratants, per tal com la hidratació és l'acció necessària per a aquest desdoblament. Més tard, per l'any 1831, PHILIPS patentava l'ús de la molsa de platí per oxidar l'anhidrid sulfurós en la fabricació de l'àcid sulfúric, tractament avui bastant generalitzat i que ha trasbalsat l'antic mètode de les cambres de plom. Els treballs més moderns han estat realitzats la majoria pel professor P. SABATIER de la Universitat de Tolosa de Lengüadoc, qui ha aplicat la catàlisi a un sens fi de reaccions, les quals han quedat molt millorades en ço que pertany a llur velocitat i rendiment.

Abans d'entrar a l'estudi teòric de la catàlisi crec convenient donar uns exemples.

L'oxidació de l'amoniac per a l'obtenció de l'àcid nítric mitjançant el platí dividit, ens dona un bon exemple de catàlisi, en la que l'esmentat metall actua de catalitzador, absorbint l'oxigen i trametent-lo després a l'amoniac, provocant així la seva oxidació.

L'aigua oxigenada es descompon a fred amb desprendiment de l'oxigen, però hi posa molt de temps, mentre que mitjançant el biòxid de manganès, la descomposició té lloc al moment: ací el biòxid esmentat és el catalitzador. El negre de platí encara té una acció

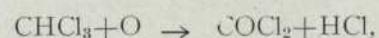
més forta sobre l'aigua oxigenada, puix mentre una aigua de 30 volums necessita 240 hores per passar a 25 volums, amb un centígram de negre de platí ho fa en 8 segons.

En Química Biològica també tenim exemples de catàlisi, puix els ferments solubles no són altra cosa que catalitzadors orgànics.

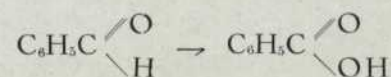
CATALITZADORS NEGATIUS

Quan un catalitzador retarda o destorba, d'una manera o altra, una reacció, se li dona el nom de negatiu. De vegades aquests catalitzadors constitueixen un perill per als bons catalitzadors, als quals arriben a enverinar. Així, el platí és enverinat per l'arsènic, el níquel pel sofre, bromi i clor; en la vulcanització del cautxú la fenilhidrazina també és un catalitzador negatiu, igual que l'òxid de carboni en les hidrogenacions amb el níquel.

Algunes vegades, un catalitzador negatiu no té mals efectes, com passa amb el clorform, que espontàniament es descompon en àcid clorhídric i oxicleur de carboni:



mentre que en presència d'alcohol, l'acció oxidant esdevé quasi nulla. Igualment, la pólvora β no es descompon en presència de difenilamina, i el mateix esdevé a l'àcid cianhídric en presència d'àcid sulfúric i a l'aigua oxigenada en presència d'àcid clorhídric. En tots aquests casos, els catalitzadors constitueixen un grup apart i porten el nom d'estabilitzants. Si llur finalitat és evitar una oxidació són anomenats antioxidants, nom donat pel professor CH. MOUREU. Així l'aldehid benzoic que s'oxida fàcilment per donar lloc a l'àcid



en presència d'hydroquinona o iode, l'oxidació

no té lloc; els esmentats catalitzadors són ací els antioxigens.

ESTATS EN QUE EXISTEIXEN ELS CATALITZADORS

Els catalitzadors existeixen en els tres estats de la matèria, és a dir, sòlids, líquids i gasosos.

Els sòlids actuen per llur superfície, del que es dedueix que l'estat pulverulent serà el més adequat, puix per a la mateixa massa presentaran més superfície. Els líquids actuen per llur massa, a l'igual que els gasos.

Un exemple de catalitzadors gasosos és el de les cambres de plom, on els vapors nitrosos actuen de catalitzadors i contribueixen a l'oxidació de l'anhidrid sulfurós per a l'obtenció del sulfúric mitjançant el sulfat àcid de nitrosil que és descompost per l'aigua, amb regeneració dels vapors nitrosos i obteniment de l'àcid sulfúric. Com a catalitzadors líquids tenim els àcids diluïts, ferments solubles (diastases), etc.

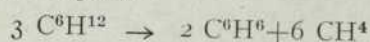
FACTORS QUE MODIFIQUEN L'ACCIÓ DELS CATALITZADORS.

L'acció d'un catalitzador, o més ben dit la velocitat de la reacció en què actua es troba modificada per

- 1) La pressió.
- 2) La temperatura.
- 3) La quantitat de catalitzador.

PRESSIÓ.—La pressió sols té efecte pràctic, en els sistemes gasosos o en els que essent heterogenis presenten una fase gasosa. L'efecte de la pressió serà favorable, si el sistema ja té tendència a un abaixament del nombre de molècules, com és el cas de la hidrogenació dels cossos grassos líquids per a l'obteniment de les grasses. Contràriament les reaccions de desdoblaments moleculars, com la deshidrogenació dels alcohols per a la preparació dels aldehids o cetones, són afavorides per l'abaixament de pressió, ja que així es disminueix l'activitat de la reacció inversa.

TEMPERATURA.—L'acció de la temperatura, és molt important; generalment augmenta la velocitat de la reacció, sempre que aquest augment no arribi a canviar el seu sentit. Exemple: el benzè per hidrogenació passa a cicloexan: la velocitat de reacció es augmentada quan la temperatura passa de 70° fins arribar a 180°-200° que és la temperatura més favorable; però un cop depassada aquesta temperatura, la velocitat comença a baixar, fins que es produeix la reacció inversa, amb obteniment de benzè i hidrogen o benzè i metan segons l'equació:



En la hidrogenació de l'acetilèn per a l'obtenció de l'etan, que es fa sense dificultats a la temperatura ordinària, en augmentar aquesta, la molècula de l'acetilèn es complica i s'arriba a una condensació de productes carbonosos.

QUANTITAT DE CATALITZADOR.

En aquest cas cal diferenciar els sistemes homogenis i heterogenis.

En el cas de sistemes homogenis, com que els catalitzadors actuen per la massa, a més quantitat d'aquesta, més velocitat de reacció tindrem. Tal és el cas dels àcids diluïts que intervenen en les hidratacions i que actuen per mitjà dels ions formats en llur dissociació; atès que aquests ions són la causa de les hidratacions, es comprèn que a mida que pugi la quantitat d'ions, més gran serà la velocitat de la reacció.

Si es tracta d'un sistema heterogeni, com fóra el cas d'una fase sòlida (el catalitzador) en presència d'una de líquida i d'una altra de gasosa, els catalitzadors, que constitueixen la fase sòlida, actuen per la superfície de contacte i en conseqüència, com ja hem dit abans, quan més dividits estaran més velocitat de reacció tindrem, puix a igual massa la superfície de contacte serà més gran.

En els líquids, els moviments de convecció, que barregen més o menys la massa transformable al contacte del catalitzador sòlid, constitueixen un factor molt important dins la

reacció, per tal com, generalment, augmenten la seva velocitat. Si es tracta d'un gas en contacte d'un catalitzador sòlid, el moviment ràpid de les partícules d'aquell, és suficient per assegurar l'homogeneïtat del sistema i més si el catalitzador és reduït a pols, en el qual cas el gas el travessarà fàcilment i la superfície útil serà molt gran en relació a la superfície exterior de la capa. De totes aquestes consideracions, podem deduir que la quantitat de catalitzador dependrà de les condicions en què actui en la reacció, deixant a l'experiència la tasca de fixar les quantitats concretes.

MECANISME DE LA CATALISI

Respecte el mecanisme de la catàlisi s'han ideat moltes teories. La primera que podem esmentar és la de BERZELIUS, encara que fa servir termes poc adequats per caracteritzar la força catalítica a la qual atribueix la catàlisi: "*És evident, diu, que la força catalítica actua per la polaritat dels àtoms, i és augmentada o disminuïda per aquesta*" i afegeix: "*D'això queda deduït que les dinàmides (llum, calor, electricitat) posseeixen la causa de l'activitat de la matèria, la qual sense llur influència fóra inerte i en un estat de repòs inalterable i etern.*" Aquesta teoria ha estat deixada per donar pas a la teoria física admesa avui més generalment.

TEORIA FÍSICA.—En aquesta teoria, l'activitat catalítica és atribuïda a la porositat dels catalitzadors. Ja és sabut que els cossos porosos tenen la superfície gran en relació a la massa, i que posseeixen la propietat d'absorbir els gasos amb més o menys energia. Un exemple ens el dona el carbó: 1 gr de carbó de nou de coco que correspon a 1 cc de carbó compacte, absorbeix en fred (a 15° i a 760 mm) volums de gasos molt variables (per a l'Argon és 2 cc i per a l'amoniac 178 cc) que augmenten amb la pressió i disminueixen amb la temperatura. Aquesta absorció s'explica per la gran atracció que presenten els buïds del carbó, els quals determinen l'acumulació dels gasos a

pressions tant més petites quan més difícilment es liquiden. L'absorció dels gasos en els buïds del carbó equival a una compressió d'aquests, a pressió més o menys alta, a l'ensens que es produeix un escalfament; aquests dos factors (pressió i temperatura) contribueixen a la realització d'algunes combinacions directes, com passa amb l'hidrogen i el clor que es combinen en fred, si es troben dins els poros del carbó.

Els cossos que es troben a l'estat de pols, sobretot els òxids i matèries salines, també donen lloc als dits fenòmens; les matèries salines amb menys importància que els òxids. Alguns metalls dividits també tenen aquestes propietats, però el nombre de gasos que absorbeixen és més reduït.

Amb l'hidrogen el màxim d'absorció correspon al paladi, que arriba a fixar de 680 a 850 volums, sigui a la pressió que sigui. El negre de platí a 20° i a la pressió de 200 mm fixa 110 volums. El cobalt reduït en fixa 153; l'or, 46; el ferro i níquel reduïts, 19; el coure, 4; etc. L'oxigen també presenta aquesta propietat, encara que amb menys importància, puix el màxim correspon al negre de platí que n'absorbeix 100 volums. L'activitat dels metalls dividits com a oxigenants o hidrogenants prové de què a l'ensens que es posa dins els poros l'oxigen o l'hidrogen, s'hi posa també el vapor o gas a transformar, amb el què s'afavoreix el contacte d'ambdós. D'aquestes consideracions podem deduir, doncs, que una reacció que per ella sola es faria amb una velocitat molt petita, queda enormement accelerada per la presència d'un catalitzador; per això OSTWALD defineix la catàlisi dient que *és l'acceleració d'un fenomen químic que per ell sol s'acompliria molt poc a poc*. A més de tot això, els catalitzadors, portant-se com a veritaders lubricants, també disminueixen el frotament químic.

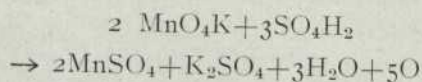
Totes aquestes explicacions descarten la catàlisi fetes en sistemes homogenis pels catalitzadors líquids, i com és probable que hi hagin molt poques diferències entre les diverses classes de catàlisi, fa que siguin susceptibles

de moltes objeccions, algunes d'elles difícils de resoldre. És per això que aquesta teoria ha estat un xic abandonada, adoptant-se la teoria química que dona explicacions aplicables a gairebé tots els casos.

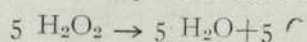
TEORIA QUÍMICA.—La catàlisi, des del punt de vista general, pot ésser explicada químicament per la formació temporal de compostos inestables que constitueixen les etapes per arribar al terme, i que serveixen, a la vegada, per accelerar la reacció o determinar el seu sentit. Per poder comprendre més fàcilment aquesta concepció, estudiarem el cas particular de catàlisis recíproques.

Catàlisi recíproca

Signuin dos sistemes químics diferents, que es poden transformar per ells sols. Cada un d'aquests sistemes deixat sol es queda en un fals equilibri i reacciona molt poc a poc; però si els juntem es catalitzaran mútuament i les dues transformacions es faran a l'ensens amb molta velocitat. Exemple: Una solució sulfúrica de permanganat és estable a fred, i dona en calent:

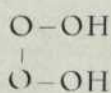


L'aigua oxigenada es descompon àdhuc en fred donant, encara que amb molt de temps:



Doncs, bé: si barregem els dos sistemes, la reacció té lloc ràpidament, desprenent-se tot l'oxigen. L'oxigen després pel permanganat és quantitativament igual al després per l'aigua oxigenada; d'ací que la reacció serveixi per al dosatge del segon cos.

Aquesta reacció ha donat lloc a un sens fi de teories per explicar-la, entre les quals la de BERTHELOT és la més admesa. Segons aquest eminent químic, el permanganat oxida l'aigua oxigenada, donant lloc a un tetròxid de fórmula



provinent de la substitució dels hidrògens de l'aigua oxigenada per oxhidrils. Aquest tetròxid és estable a -12° ; per això, si l'acció del permanganat sobre l'aigua oxigenada té lloc a aquesta temperatura sols tindrem la decoloració del permanganat, però per poc que escalfem tindrem un viu desprendiment d'oxigen, degut a la destrucció del tetròxid esmentat.

La formació d'un compost intermig inestable en una catàlisi recíproca, com en l'exemple anterior, pot ésser generalitzada a un sens fi de reaccions i cada un d'aquests compostos formats, constitueix una de les etapes que han de portar al terme de la reacció.

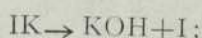
Un altre exemple que posa en evidència la teoria química, és el de les catàlisis d'inducció.

Catàlisis d'inducció

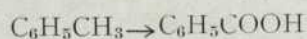
Suposem un sistema que té tendència a transformar-se, però com que està en fals equilibri, ho fa molt poc a poc. Ara bé; si a aquest sistema n'hi juntem un altre, en el que una transformació semblant es fa de pressa, pot arribar que aquest últim indueixi l'altre, sense que sembli haver-hi intervingut un cop finida la reacció. Aquesta mena de reaccions porten el nom de catàlisis d'inducció; presenten un cas particular molt important que és el de les autoxidacions, del que donarem una lleugera idea.

Autoxidacions

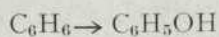
Alguns cossos fàcilment oxidables indueixen amb llur oxidació la d'altres cossos amb els que estan barrejats i que deixats sols no serien oxidats. Un exemple, per cert molt freqüent, ens el dona l'hidrur de paladi, el qual deixat a l'oxidació espontània en solució aquosa, dona lloc a moltes oxidacions. Així, l'indigo és decolorat, el iodur potàssic es descompon donant:



el toluèn també és fortament oxidat i dona:

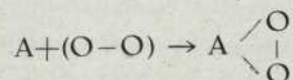


igual que el benzè:

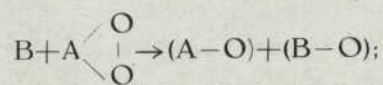


El mecanisme d'aquestes autoxidacions és el següent:

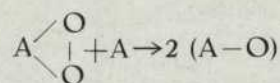
Un autoxidant A considerat sol dona:



i al contacte del cos B oxidable tindrem:



el compost intermig $A \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ en absència del cos B també es descompon donant:

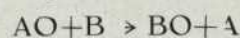
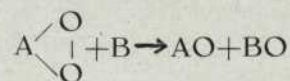
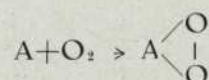


En aquest cas de catàlisi el cos A autoxidant no és un vertader catalitzador, puix després de la reacció no queda inalterat i com hem dit varies vegades una de les condicions que ha de tenir un cos per ésser catalitzador és que encara que doni compostos intermitjos, quedi al final de la reacció igual que al començament, després d'ésser destruïts els esmentats compostos. Per veure més la diferència amb un perfecte oxidant, esmentarem el cas de catalitzadors d'oxidació.

Catalitzadors d'oxidació

Si en l'exemple anterior el cos A pot ésser oxidat no solament pel compost inestable

$A \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, sinó també per $A-\text{O}$ que es estable, tindrem:



i A serà regenerat i podrà tornar a oxidar-se

per donar $A \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ i així d'una manera inde-

finida. Aquí el cos A és un vertader catalitzador d'oxidació, puix al terme de la reacció queda inalterat. Aquesta propietat la tenen les sals ceroses les quals passen a cèriques i oxiden el cos amb què estan en contacte, quedant novament reduïdes a ceroses. Igualment el platí, que dona a la superfície exterior un compost

peroxidat de forma $A \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, el qual és destruït regenerant-se el platí.

GENERALITZACIÓ DE LA TEORIA QUÍMICA

La formació d'un compost intermig ha estat generalitzada per a totes les catàlisis, essent aquesta teoria química admesa per tot arreu.

En els diversos casos en què s'aplica la catàlisi s'ha vist que el compost intermig és de vegades separable i d'altres no. En el cas de compostos intermitjos separables tenim un fonament per a la teoria química; però en l'altre cas tenim una vertadera objecció, el què redueix la teoria a hipòtesi. Però de totes maneres la teoria química continua essent admesa per tal com es pot aplicar a tots els casos.

Després d'aquestes consideracions fàcil és comprendre l'increment que ha pres la catàlisi, tant en la indústria com en el laboratori; ella constitueix un dels millors progressos que en aquest últim segle ha realitzat la Química moderna.

JOAN MICÓ COCA
Enginyer Químic

Tarragona, Novembre 1926.