



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

Tanning Chemistry

鞣制化学 (第三版)

主编 陈武勇 李国英

 中国轻工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

鞣制化学

(第三版)

陈武勇 李国英 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

髹制化学/陈武勇, 李国英主编. —3 版. —北京:
中国轻工业出版社, 2011.5

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5019-8044-4

I. ①髹… II. ①陈…②李… III. ①髹制-化学-高等学校-教材 IV. ①TS513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 007802 号

责任编辑: 李建华 责任终审: 劳国强 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 杨琳 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 航远印刷有限公司

经销: 各地新华书店

版次: 2011 年 5 月第 3 版第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 16

字数: 380 千字

书号: ISBN 978-7-5019-8044-4 定价: 38.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

080537J1X301ZBW

第三版说明

《鞣制化学》(修订版)自2005年4月作为普通高等教育“十五”国家级规划教材出版以来,已经五年多了。在这期间,国内外皮革工业又发生了很大的变化,在鞣制化学领域的理论和实践方面出现了许多重要的研究成果,如鞣制的协同板块理论、胶原鞣制的计算模型、清洁鞣制技术和理论、新鞣剂和鞣制方法等。为了保证教材的先进性和新颖性,有必要继续对《鞣制化学》进行再次修订,以适应教学改革和教材建设的需要。令人欣喜的是本教材于2008年再次列入“十一五”国家级规划教材(教育部,教高司函[2008]3号),并得到中国轻工业出版社的大力支持,纳入出版计划,使本书得以出版。

《鞣制化学》(修订版)作为轻化工程专业基础课的教材已经在四川大学、陕西科技大学、山东轻工业学院、齐齐哈尔大学等轻化工程皮革专业方向本科教学中被采用,师生反映良好,普遍认为教材内容新颖,教材中所涉及的鞣制化学理论知识与生产实际紧密相连,在教学过程中学生对教材涉及的新知识表现出浓厚的兴趣。修订版教材被广泛引用,据不完全检索,有103篇文章引用过,其中期刊文章69篇,学位论文34篇(博士9篇,硕士25篇)。由于《鞣制化学》(修订版)所产生的显著的社会效益而荣获2010年中国轻工业联合会科技进步二等奖,是教材奖的最高奖项,获奖人员有主编陈武勇和李国英,编辑李建华。

在原修订版的基础上,本教材通过内容的精选和体系的合理安排,突出学生基本知识、基本技能和创新思维的培养,同时,进一步突出鞣制理论和清洁鞣制方法对清洁皮革生产的指导和服务作用。第三版增加了下列内容:①鞣液组成研究方法部分,增加异核配合物鞣剂形成的研究方法;②鞣剂改性部分,增加影响异金属多核配合物形成的主要因素;③铬鞣法部分,增加铬鞣液的配制方法及固体铬鞣剂制造方法;④影响铬鞣因素部分,增加提碱对鞣制的影响;⑤在清洁铬鞣部分,增加含铬废渣的利用;⑥增加鞣质化学结构与组分的研究方法;⑦在植物鞣质和鞣料方面,增加马占相思和塔拉鞣质和鞣料;⑧在鞣液性质方面,增加最新的激光粒度-Zeta电位的研究结果;⑨在鞣制机理方面,增加美国Brown博士的计算机模拟鞣制机理研究结果和英国Covington教授提出的鞣制板块理论;⑩在鞣制工艺及理论方面,增加国内外清洁鞣制工艺的最新成果;⑪在复鞣方面增加复鞣合理化的实例和复鞣对皮革阻燃性能的影响。此外,删去和精简部分内容,以保证总的字数控制在35万字左右。

在现代信息化社会,课程网站建设无疑是展示和介绍“鞣制化学”课程的最好窗口之一。自四川大学的“鞣制化学”被评为国家级精品课程以来,本教材作为精品课程的使用教材,已有很好的网络教学资源,大大提高本教材的使用效果。根据国家级精品课程建设要求,目前,课程资源已全程上网,包括轻化工程专业教学计划、“鞣制化学”教案及教学大纲、课程课件、习题及思考题、历年研究生入学考题、课程教学全程录像、实验指导、“制革工艺”教学录相片、教改及教材建设经验等。这些网上资源全面展示了“鞣制化学”课程的方方面面。随着教材的不断修订以及最新科研成果不断进入教材,这些网上

资源还会得到及时更新。使用本修订版教材的同学可从国家精品课程网站上获得和使用上述网络资源（网址：<http://219.221.200.61/2005/306/zcr-1.htm>）。

本教材是在陈武勇、李国英主编，中国轻工业出版社出版的《鞣制化学》（修订版）基础上再次修订的。在修订期间，本教材的主审、我们敬爱的段镇基院士已经辞世，然而段院士的修订意见和建议已经在本教材中得到落实。本书的修订由陈武勇教授（第三、四、五章）和李国英教授（绪论和第一、二章）完成。

在本书的修订过程中得到了教育部轻化工程教学指导分委员的支持并列入“十一五”国家级规划教材；编者所在单位四川大学教务处和轻纺与食品学院在资金和工作安排等方面给以支持；中国轻工业出版社李建华编辑在修订大纲、内容等方面提出有益的建议；四川大学、陕西科技大学、山东轻工业学院、齐齐哈尔大学的很多老师对本书的修订提出了宝贵意见；博士研究生龚英、硕士研究生滕博、2007级本科生张霞提供了部分资料和对书中疏漏提出了订正建议。本书修订版参考了近期出版的文献和书籍。值此修订版问世之际，作者谨向所有关心和支持本书出版的同事和朋友们表示衷心的感谢！

陈武勇 李国英
2010年11月于四川大学

目 录

绪论	1
第一章 配位化合物鞣剂及鞣革性能	4
第一节 配位化合物鞣剂的特性	4
一、配位化合物鞣剂在溶液中的状态	4
二、配位化合物鞣剂的配位体与鞣制原理的关系	23
第二节 配位化合物的价键理论及其对鞣剂配位化合物鞣性差异的解释	32
一、价键理论的基本内容	32
二、价键理论对成革收缩温度和耐水洗能力差异的解释	36
三、价键理论对鞣革配合物反应活性的解释	39
复习思考题	40
参考文献	41
第二章 鞣液组成与鞣制性能的关系	43
第一节 鞣液组成的研究方法	43
一、鞣液中配位化合物组分的分离分析法	43
二、鞣革配位化合物的结构研究方法	44
第二节 铬鞣液组成与鞣制性能的关系	47
一、硫酸铬、氯化铬、硝酸铬鞣液的组成	47
二、糖还原硫酸铬、氯化铬、硝酸铬和高氯酸铬鞣液的组成	54
三、铬鞣液组成与鞣制性能的关系	65
第三节 鞣剂的改性	66
一、无机鞣剂改性的途径	66
二、无机鞣剂改性的实质	72
第四节 铬鞣法	77
一、铬鞣液的配制方法和铬鞣剂的制造方法	77
二、一浴铬鞣法	79
三、影响铬鞣的因素	81
四、变型二浴鞣法	84
第五节 清洁化铬鞣	85
一、铬资源及铬污染现状	85
二、高吸收铬鞣原理	85
三、不浸酸铬鞣法	91
四、铬鞣废液回收利用控制原理	93
五、含铬废渣利用的原理及方法	96
复习思考题	97
参考文献	97
第三章 植物鞣质化学与植物鞣法	99

第一节 植物鞣质	99
一、鞣质分类	99
二、鞣质的组成与结构	101
三、鞣质的相对分子质量与鞣性	111
四、鞣质的化学性质	112
五、鞣质的分离与结构鉴定简介	116
第二节 植物鞣剂	119
一、植物鞣料	119
二、栲胶生产过程简介	121
三、栲胶的改性	123
四、栲胶的组成	129
五、栲胶颜色与 pH 的关系	131
六、栲胶组成与鞣性差异	132
第三节 植物鞣液的性质	132
一、栲胶的溶解性	132
二、鞣液的黏度	132
三、鞣质的扩散作用	134
四、鞣液表面的吸附现象和表面张力	134
五、鞣液的电化学性质	135
六、鞣质微粒在溶液中的变化	139
第四节 植物鞣制	140
一、植物鞣革理论	140
二、影响植鞣的主要因素	146
三、植物鞣革的等电点及表面电荷	153
第五节 植鞣方法	154
一、植鞣方法的一般介绍	154
二、植鞣方法分类	154
三、植鞣方法举例（以植鞣底革为例）	155
四、植鞣革鞣后处理	157
五、植鞣革的常见缺陷及其防止方法	159
第六节 植结合鞣法	160
一、植-铝结合鞣法及其机理	160
二、植-醛结合鞣法及其机理	163
三、植物鞣剂的应用及发展趋势	165
复习思考题	165
参考文献	166
第四章 有机鞣制化学	169
第一节 合成鞣剂	169
一、合成鞣剂的分类	169
二、合成鞣剂制造工艺简介	170
三、合成鞣剂制造举例	174
四、合成鞣剂的鞣性及其与胶原的反应	181

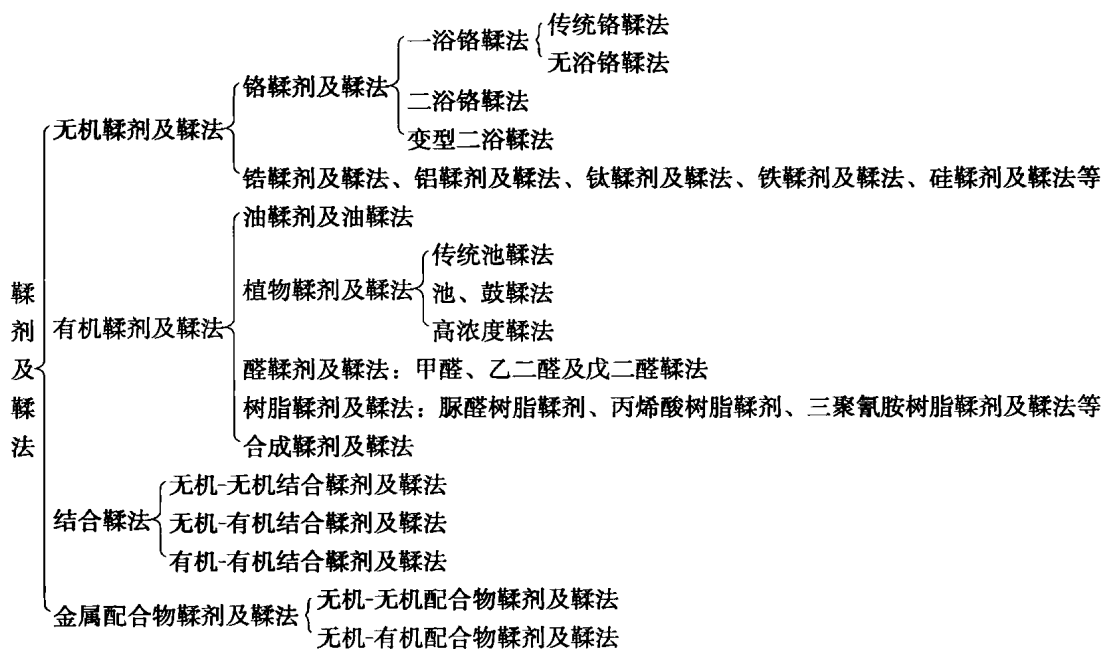
五、合成鞣剂在制革中的应用	185
第二节 树脂鞣剂	186
一、氨基树脂鞣剂	187
二、丙烯酸树脂鞣剂	193
三、环氧树脂	198
四、乙烯基型聚合物	199
五、聚氨酯树脂鞣剂	201
六、超支化聚合物鞣剂	203
第三节 醛鞣	206
一、醛鞣剂	206
二、醛鞣机理	211
三、醛鞣的控制	212
第四节 油鞣	214
一、油鞣剂	214
二、油鞣机理	215
三、油鞣法	216
复习思考题	217
参考文献	218
第五章 复鞣	219
第一节 复鞣与成革性质	219
一、复鞣对成革理化性质的影响	219
二、复鞣剂的综合影响	221
第二节 复鞣的控制	225
一、影响复鞣的主要因素	225
二、复鞣合理化	230
三、复鞣的生态问题	232
四、复鞣对皮革燃烧性能的影响	233
第三节 复鞣机理及其应用	236
一、复鞣的一般原理	236
二、复鞣剂在革内的分布与皮革性质	237
三、复鞣工艺举例	241
复习思考题	244
参考文献	245

绪 论

准备是基础，鞣制是关键。使生皮变为革的质变过程称为鞣制，鞣制所用的化学材料称为鞣剂。鞣剂有很多种，如常用的有铬鞣剂、锆鞣剂、铝鞣剂、植物鞣剂、合成鞣剂、树脂鞣剂，以及无机鞣剂与有机鞣剂，如合成鞣剂、结合或配位化合的鞣剂等。

虽然鞣剂的种类很多，但可分为三大类：无机鞣剂、有机鞣剂、无机与有机结合或配位化合的鞣剂。由于无机鞣剂 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Fe^{3+} 、 RE^{3+} 等在溶液中都是以配合物的形态存在的，故上述无机鞣剂又称配合物鞣剂，简称配合鞣剂，或称鞣革配合物。

使用不同的鞣剂鞣革就产生了不同的鞣法。一般，如用铬鞣剂鞣制的方法就称为铬鞣法，所鞣成的革就称为铬鞣革；用植物鞣剂鞣制的方法称为植鞣法，鞣成的革称为植鞣革；同理，用铬与铝结合鞣制的方法称为铬铝鞣法，相应的革就称为铬铝鞣革。依此类推，现归纳如下：



鞣制是鞣剂分子向皮内渗透并与生皮胶原分子活性基结合而发生性质改变的过程。生皮在鞣制以前虽经过一系列化学和机械的处理，主要剩下由胶原构成的纤维网了，但还不是革，还是生皮。鞣制后的革与未鞣制过的生皮不同，革遇水不会膨胀，不易腐烂、变质，较能耐蛋白酶的分解，有较高的耐湿热稳定性并具有一定的成型性、良好的透气性、耐弯折性和丰满性等，所以革有很好的使用价值，可用于制造鞋靴、服装、家具、箱包等；而未鞣制的生皮，包括血光皮、定音鼓皮等，虽具有专门用途（甚至是革不能代替的），但不能称之为革，因为它们不过是失水干燥了的生皮，其性质并未改变。

裸皮用硫酸盐溶液、浸酸液、有机溶剂脱水或冰冻干燥等，都能使胶原获得革的多孔性、成型性、耐弯折性等，但遇水处理后，这种效应就完全消失，所以这不是真正的鞣制作用，相对的说，真正的鞣制作用是不可逆的。例如，用水处理不会再变为裸皮；用特殊的化学剂处理，虽能去掉部分鞣剂，但除非是个别情况下，是不会完全脱鞣的。

鞣制过的革，既保留了生皮的纤维结构，又具有优良的物理化学性能。尽管各种鞣剂与胶原的作用不同，作用程度不一，但鞣制后所产生的效应是一致的。鞣制效应为：

- ① 增加纤维结构的多孔性；
- ② 减少胶原纤维束、纤维、原纤维之间的黏合性；
- ③ 减少真皮在水中的膨胀性；
- ④ 提高胶原的耐湿热稳定性；
- ⑤ 提高胶原的耐化学作用及耐酶作用，以及减少湿皮的挤压变形等。

如果仅具备上述的某些特性，还不能称为革，只有具备上述大部分特性的皮才能称为革。另外，某种鞣剂鞣制的革，也可能缺少上述个别性质。例如磷钨酸等，就它和胶原作用后的总效果来说，可能是鞣制，但不能提高胶原的收缩温度。

鞣制作用的一个必要条件是，把皮变成革时，鞣剂分子必须与胶原结构中两个以上的反应点作用，生成新的交联键，只与胶原在一点反应的化合物不算是鞣性的。

鞣剂能否与皮胶原很好地发生交联，受到胶原氨基酸分子的排列、蛋白质相邻分子链间活性基团的距离以及鞣剂分子中活性基团的距离、分子的大小、空间排列等各方面因素

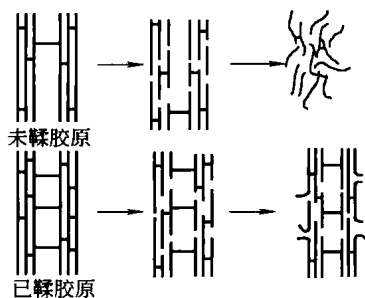


图1 胶原在鞣制前后受湿热作用的变化

的影响。此外，鞣剂必须是一种多活性基团的物质，其分子结构中至少应含有两个或两个以上的活性基团，例如铬鞣剂、铝鞣剂、植物鞣剂（多酚类化合物）等都有两个或两个以上的配位点或活性基团，作为分子交联缝合改性的作用点，因此，鞣制作用能使鞣剂分子在胶原细微结构间产生交联。不同的鞣剂与胶原的作用不同，鞣制机理不一，但能在胶原分子链间生成交联键这点，则是一致的，见图1和图2。其中，辅助性合成鞣剂不能在胶原结构中生成交联键，故无鞣制作用，收缩温度也无明显升高。

总之，鞣制作用就是交联缝合作用，即在胶原结构中形成新的分子间键，使胶原的物理化学性质发生改变。如湿皮的压缩变形性减小，胶原纤维束的强度增加，收缩温度升高，吸水性和水合作用减小以及能减少胶原因机械作用所引起的变形和干燥时产生的收缩等。

所以说，鞣制是制革的一个重要转折点，是关键。鞣制是否成功，除感官评价外，一般是以收缩温度为标准的。所谓收缩温度，是指皮或革在润湿状态下，随温度的升高，发生收缩变形时的温度，它能表征革的耐湿热稳定性。在各种无机鞣剂中，最优良的是铬盐。德国的F. L. Knapp早在150多年前就首次发现铬盐具有优良的鞣性，铬盐作为鞣剂以来，就成为制革工业，特别是轻革的主要鞣剂。铬鞣革的耐热性好，从生皮及现有各种鞣制方法所得成革的耐湿热温度来看：生皮65℃、油鞣革60~70℃、植鞣革75~85℃、甲醛鞣革80~85℃、铝鞣革70~75℃、锆鞣革90~95℃、铬鞣革100℃以上，铬鞣革居

于首位。不仅如此,铬鞣革耐水洗能力强,柔软、丰满、弹性和延伸性好。铝盐和铁盐是使用最早的无机鞣剂,公元前 2500 到公元 800 年,人类已经会用明矾鞣革了。铝鞣革的特点是比较柔软,但扁薄不丰满,而且不耐水洗,不耐湿热。铁在地壳中蕴藏量很大,用铁盐来鞣革,早在 18 世纪已经开始了。但是,铁鞣革性能与铝鞣革类似,而且铁鞣革不耐贮存,会因为缓慢地氧化而变硬变脆,这是铁鞣难以推广的原因。铬鞣和钛鞣也有 60 多年历史了,铬盐有较大的填充能力,鞣性在无机鞣剂中仅次于铬盐,钛盐鞣性比铬盐稍差,但铬盐、钛盐无毒。

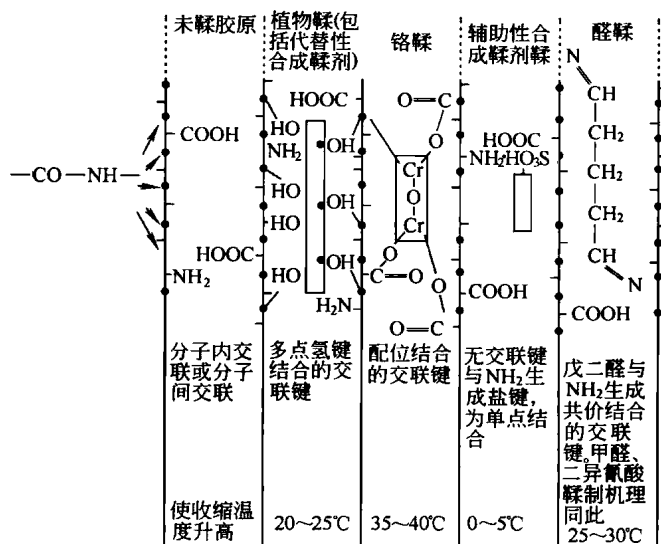


图 2 各种鞣剂与胶原的作用

植物鞣法是制革鞣法中历史最悠久的。最原始的植物鞣法,是将皮在植物鞣料的水溶液里浸泡,所需时间很长,甚至要达 1 年之久。后来,发明了植物鞣料的固体浸膏——栲胶,但早先的植物鞣制工艺仍需 1 个月以上,随着栲胶的鞣革性能得到不断改进,配合无液快速鞣制工艺,使植物鞣制时间已缩短到 2~3d。其他有机鞣法如醛鞣法、油鞣法、树脂鞣剂鞣法和合成鞣剂鞣法能赋予革一些特殊的性能,如醛鞣革,其突出的优点是耐水洗、耐汗、耐溶剂、耐氧化,革干燥后变形性小,能保持原有的延伸性而不变硬,但革身扁薄,丰满性差;油鞣革特别柔软,延伸性大,耐碱洗;树脂鞣剂能改善革的耐磨性,减少松面,填充性好;合成鞣剂具有分散栲胶、促进栲胶的溶解和渗透、漂白、匀染以及赋予革耐光坚牢度等性能。

鞣制化学研究无机金属鞣革配合物的水解配聚性、配位键性能、分子大小、电荷性能,确定配合物内界组成结构,弄清鞣革配合物的结构、形成配位键的性能与鞣制性能的关系;研究植物鞣质组分与结构、植物鞣液的化学性质以及其他有机鞣剂的合成原理、鞣革性能及鞣制机理、鞣制控制原理等。在此基础上进一步对鞣剂进行改性,研制开发出鞣革性能优良、少污染无污染的适合于清洁化制革鞣制工艺的优良新型鞣剂及其清洁化制革鞣制生产工艺,推动制革工业的可持续发展。

第一章 配位化合物鞣剂及鞣革性能

配位化合物有简单配位化合物、螯合物、多核配位化合物、多酸多碱配位化合物、分子氮配位化合物、羰基配位化合物、异核配位化合物等。配位化合物还有均一型和混配型等。配位化合物简称配合物。在配位体大致相同的情况下，常用几种鞣剂的鞣革性能见表 1-1。

表 1-1 常用几种鞣剂的鞣革性能

革品种	收缩温度 T_s /℃	耐水洗能力	柔软丰满性	粒面细致性	渗透与结合的均匀性	填充性	颜色
铬鞣革	100 以上	最好	好	一般	好	一般	蓝
锆鞣革	95 左右	较好	丰满,但纤维紧密板硬	一般	差	好	无色
铝鞣革	75 左右	差	柔软,扁薄,不丰满	好	一般	不好	无色
钛鞣革	80 左右	较差	一般	较好	一般	较好	无色
铁鞣革	75 左右	较差	较柔软,扁薄,不丰满,不耐贮存	较好	一般	不好	黄色
稀土鞣革	63 左右	很差	柔软,扁薄,不丰满	好	一般	不好	浅黄色

从上述看出，综合指标以铬鞣革的性能最好，锆鞣革次之，铝鞣革、钛鞣革、铁鞣革再次之，稀土鞣革最差。但锆鞣革填充性最好，铝鞣革、稀土鞣革粒面最细致平整。

即使金属离子相同，配位体或介质不同，鞣制性能也有很大的差异。例如：碱式硫酸铬鞣革收缩温度在 100℃以上，碱式氯化铬鞣革收缩温度在 90~95℃，碱式硝酸铬鞣革收缩温度在 75℃左右，碱式高氯酸铬鞣革收缩温度 70℃左右。

第一节 配位化合物鞣剂的特性

一、配位化合物鞣剂在溶液中的状态

(一) 配位化合物鞣剂的水解与配聚

众所周知，固体金属盐溶于水，绝大多数金属离子首先是形成水合离子。例如，下列用于鞣制的金属盐都具有这个特性： $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RECl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等，溶解于水时，分别形成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)_2$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}_3$ 等，一般略去外界酸根，写成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 等。因此，这些水合金属离子实际是水合配位离子。

1. 配位化合物鞣剂的水解

(1) 金属离子的水合模型 水合是无机离子进入水体系的第一步反应。水合物 $[\text{M}$

$(\text{H}_2\text{O})_n$ 是溶液中离子存在的最基本的形式。水分子被中心离子吸引形成水化层, 其中最重要的是水分子作为配体与中心离子 M 配位, 即水合金属离子中的水分子由于静电作用, 水分子偶极的负电荷端受到中心离子正电荷的吸引。同时金属离子外层空轨道可接受水分子中氧的独对电子形成 σ 配位键, 这种靠静电吸引或是形成 σ 配位键, 使水分子直接配位在金属离子周围的现象, 称为金属离子的水合作用。

例如, 在 Cr^{3+} 周围, 除与 Cr^{3+} 直接配位的水分子外, 还有其他水分子以一定秩序排列在水合 Cr^{3+} 的外围, 外围以外的水分子为本体水。

图 1-1 为水合数是 6 的金属 Cr^{3+} 的水合模型示意图。直接与 Cr^{3+} 配位的水分子一般称为水合第一层或内层。这一层水分子的数目是一定的, 且是彼此相隔一定的距离, 有秩序地排列在中心离子周围。这层水分子没有平衡自由度, 水分子数也不受温度变化的影响, 所以又称为化学水合层。距金属离子较远, 受到 Cr^{3+} 正电场吸引较弱的水分子形成第二水合层或外层。

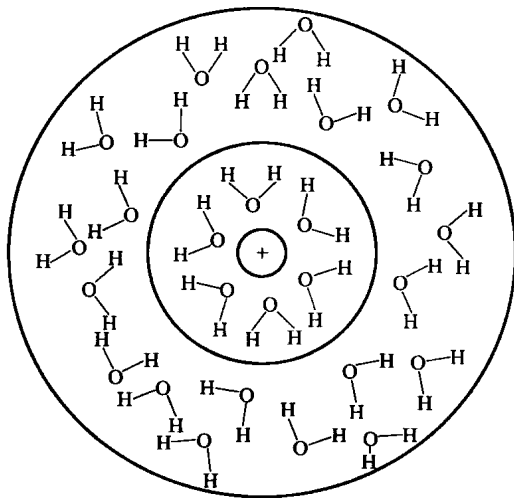


图 1-1 Cr^{3+} 水合模型示意图

水分子只作部分有序排列, 即部分水分子的氧与内层水分子的氢形成氢键而连结。这层水分子数目不固定, 它随温度而有变化, 所以又叫物理水合层。物理水合层以外的水即为本体水, 它不受金属 Cr^{3+} 电场的影响, 水分子结构和原来的一样, 不发生变化。不仅 Cr^{3+} 如此, 一般金属离子的水合都是这样。

(2) 水合金属配位离子的水合数 金属离子的水合数是配位在它周围直接与之结合的水分子数, 即水合内层中的水分子数, 也就是以水分子作为配体的金属离子的配位数。配位的水分子数主要决定于金属离子的大小、电荷与电子结构。金属离子越大, 电荷越高, 配位数越大, 所以配位数一般随中心离子在元素周期表中的周期数的增加而升高。第一周期元素原子的最高配位数一般为 2, 第二周期一般为 4, 第三及第四周期一般为 6 等, 也有 3、5、7 的。如水合 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 配位离子的配位数为 6, Zr^{4+} 配位离子的配位数为 6~8 等。

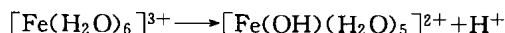
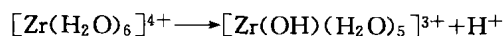
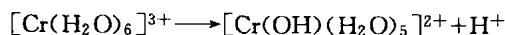
金属离子的水合数测定比较困难。过去用经典的离子迁移率、溶液的黏度和水合熵测定法都不能准确地测定水合数, 因为它不能区别出各水合层。现在一般采用 X-射线结构分析、吸收光谱、核磁共振和同位素交换等方法测定。文献上报道的金属离子的水合数常不一致, 这也和测定方法不同有关。表 1-2 为核磁共振法测得的一些金属离子的水合数。

(3) 配合物鞣剂的水解 水合离子在水溶液中都显酸性, 这是因为水合离子中的金属离子的正电荷排斥配位水分子中的 H^+ , 而使 H^+ 发生迁移, 电离出配位离子外界的缘故。这种因水分子上的氢被金属离子的电荷排斥而电离出 H^+ , 使溶液显酸性的作用称为水合金属离子的水解。水解使水合金属离子给出 H^+ , 而溶剂分子接受 H^+ 这类反应就称为水解反应。这种反应过程就称为水合金属离子的水解过程:

表 1-2

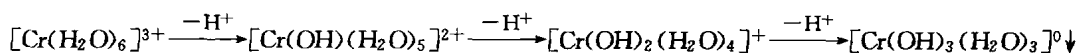
由核磁共振法测得的一些金属离子的水合数

离 子	电 解 质	水 合 数	离 子	电 解 质	水 合 数
Al^{3+}	$\text{AlCl}_3, \text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	6	Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4, 3
Be^{2+}	$\text{BeCl}_2, \text{Be}(\text{ClO}_4)_2$	4	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	5
Ga^{3+}	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3, \text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	6	Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5, 7
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	6	Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	3, 9
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	7	Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	4, 6
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	4~6	Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	4, 9
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	6	Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5, 7

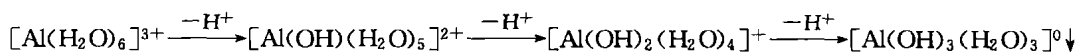


由于水解时放出 H^+ ，故溶液显酸性，pH 降低。其实质是水合金属离子酸 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 与溶剂分子碱 (H_2O) 之间的质子授-受作用，即质子酸碱反应。

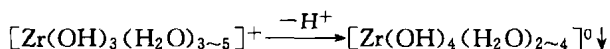
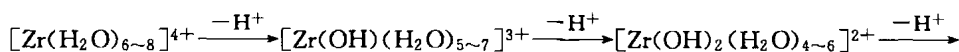
在没有外来因素的影响下，水合配离子的水解不只停留在第一步，还可继续水解，有的直到水解为氢氧化物的水合物而沉淀为止。例如：



且要发生颜色变化，如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为紫色，而 $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 为蓝绿色。



由于 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 无色，故水解不发生颜色变化。



水解反应第一步快，第二步慢，第三步更慢，第四步最慢。一般 +3 价水合离子在没有外界作用的情况下，只进行到第一步或第二步，很长的时间可进行到第三步，但这是在浓度极稀、起始 pH 较高即酸度较小的情况下。+4 价或以上的高电荷离子如水合锆离子、水合钛离子等，由于电荷高、半径较小，排斥水分子上的 H^+ 更容易，且快，即使在没有外界的作用下，起始 pH 稍高，特别是离子半径小、电荷高的 Ti^{4+} 极易发生水解，在很短的时间内就可自动水解为氢氧化物的水合物而沉淀下来。因此，金属离子的性质不同，其水解反应的速度和程序也不同，主要与所带电荷和离子半径有关。离子半径越小，电荷越高，越易发生水解，水解程度越大。

从上述水解反应看出：如在反应右边减少或除去 H^+ ，水解反应就不断进行直到生成沉淀为止。促进水解的方法有：①加碱，中和溶液中的 H^+ ；②加温，促进中心离子排斥水分子的 H^+ ；③稀释，实际是减少溶液中 H^+ 的浓度，故促进水解反应；④静置，静置也是使带电的中心离子排斥水分子上的 H^+ 。表 1-3 为加热和静置对氯化铬溶液 pH 的影响。

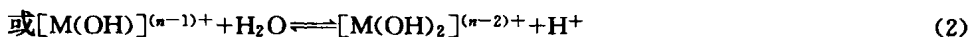
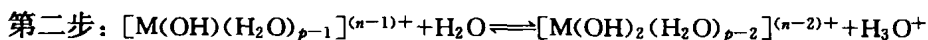
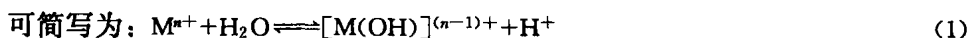
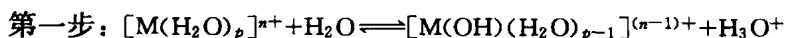
表 1-3

加热和静置对氯化铬溶液 pH 的影响

测定时间	溶液 pH		$\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 为 10g/L
	不加热	煮沸 5min 后冷却至室温	
新配	2.43	1.41	
72h	2.42	1.42	
4 周	2.34	1.48	
5 个月	2.26	1.63	

由表 1-3 可见：①不加热、静置，水解也发生，但进行缓慢，pH 降低很少；如放置 5 个月，pH 由 2.43 降到 2.26，仅降低 0.17。②加热煮沸 5min，pH 由 2.43 降到 1.41，降低 1.02，最多。故加热促进水解远比静置大得多。加碱更易促进水解，甚至很快发生沉淀。不仅鞣剂配合物的水合离子要发生水解，而且含 H_2O 的混配型配合物也要发生水解。

(4) 水合金属离子水解趋势的度量 水合金属离子在水溶液中会发生水解，且水解是分步进行的，其水解的趋势可用水解常数 K_a 值的大小来衡量。水合金属离子的水解反应，可用下列通式表示：



以下各步依此类推。

将 (1) 和 (2) 合并，即为第一步和第二步的总反应，即相当于阶段水解反应，其反应式如下：



第一步反应的水解常数：

$$K_{11} = \frac{[\text{M}(\text{OH})]^{(n-1)+} [\text{H}^+]}{[\text{M}^{n+}]}$$

第二步反应的水解常数：

$$K_{12} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_2]^{(n-2)+} [\text{H}^+]}{[\text{M}(\text{OH})]^{(n-1)+}}$$

第一级累积水解常数 $\beta_{11} = K_{11}$ ，第二级累积水解常数为 β_{12} ，根据 (3) 式 $\beta_{12} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_2]^{(n-2)+} [\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{n+}]}$ ，同时 $\beta_{12} = K_{11} \cdot K_{12}$ 。水解常数 K_{11} 及 K_{12} 的下标第一个数字表示中心离子数，1 就是一个中心离子（即单核），2 就是两个中心离子即双核，依次类推。

K 下标第二个数字表示与中心离子相连的羟基数，1 表示有一个—OH 和中心离子相连，2 表示有两个—OH 和中心离子相连，依次类推。 K_a 值大小表示水合金属离子水解的难易程度， K_a 值越大或 $\text{p}K_a$ 值越小，水解程度越大。例如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 值为 4，而 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 为 2.2，这说明后者更易水解。一些水合金属离子的水解常数

列于表 1-4 中。

表 1-4

一些水合金属离子的水解常数

水合离子	pK_{11}	pK_{12}	pK_{13}	水合离子	pK_{11}	pK_{12}	pK_{13}
Tl^+	13.2	—	—	Zn^{2+}	9.0~9.7	16.9~17.6	—
Ag^+	12.0	24.0	—	Cd^{2+}	9.0	20.0	—
Be^{2+}	5.4	13.6	—	Hg^{2+}	3.7	6.3	—
Mg^{2+}	11.4	16.8	—	Pb^{2+}	7.8	17.5	—
Ca^{2+}	12.6~12.9	22.8	—	Al^{3+}	4.1~4.9	9.3~9.9	15.0
Ba^{2+}	13.5	—	—	Sc^{3+}	5.1	9.7	16.1
Mn^{2+}	10.6	22.2	—	In^{3+}	4.0~4.4	7.8~8.5	12.4
Fe^{2+}	8.3~9.3	—	—	Tl^{3+}	0.6	1.5	3.3
Ni^{2+}	9.9~10.6	19.5~20.5	—	Cr^{3+}	3.90~4.15	8.4~9.6	16.5~18.0
Cu^{2+}	8.0	—	—	Fe^{3+}	2.2~2.6	3.2~3.3	>12.0

(5) 影响 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ 水解的因素 水合金属离子的水解是一个十分复杂的反应, 影响因素有很多, 其原因有金属离子的性质、配体的性质、配体间的相互作用, 特别是金属离子的极化变形性以及溶液中金属离子的浓度、溶液的酸度、温度等。

① 金属离子的性质: 金属离子的性质是决定水解程度的最重要因素。根据金属离子的电荷、半径和电子结构、极化性和变形性等, 可以部分说明水合金属离子的水解趋势。

具有惰气型金属离子, 如碱金属 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子; 碱土金属 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子; Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 等离子; Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 等离子; VO^{2+} 、 UO_2^{2+} 等离子, 即外层电子结构为 s^2p^6 型离子, 其 Z^2/r 值与 $[M(H_2O)_p]^{n+}$ 的 pK_{11} 呈近似线性关系。 pK_{11} 值随金属离子的 Z^2/r 值的增大而减小, 即金属离子的 Z^2/r 值越大, $[M(H_2O)_p]^{n+}$ 的酸性越强, 水解程度越高。表 1-5 列出一些惰气型金属离子的 Z^2/r 值与 $[M(H_2O)_p]^{n+}$ 的 pK_{11} 的关系。

表 1-5

惰气型离子的 Z^2/r 值与 $[M(H_2O)_p]^{n+}$ 的 pK_{11} 值

M^{n+}	Z^2/r	pK_{11}	M^{n+}	Z^2/r	pK_{11}
Li^+	1.28	13.8	Sr^{2+}	3.15	13.0
Na^+	1.02	14.6	Ba^{2+}	2.8	13.5
K^+	0.75	—	Al^{3+}	15.79	4.9
Rb^+	0.67	—	Sc^{3+}	10.84	5.1
Cs^+	0.61	—	Y^{3+}	8.49	9.1
Be^{2+}	11.8	5.4	La^{3+}	7.38	9.0
Mg^{2+}	5.13	11.4	Ac^{3+}	8.1	10.4
Ca^{2+}	3.77	12.6			

由表 1-5 可见, 碱金属水合离子 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等基本不水解, Li^+ 、 Na^+ 水解趋势很小, 碱土金属水合离子 Be^{2+} 的水解趋势最大, Ba^{2+} 最小。ⅢA 族金属以 Al^{3+} 最大, ⅢB 族金属以 Ac^{3+} 最小。其原因是惰气型金属离子与配位 H_2O 分子之间的作用主要是静电作用, 水分子中 H—O 间的键合随金属离子的 Z^2/r 的增强而减弱。金属离子的 Z^2/r 值越高, 配位 H_2O 分子的 H—O 的键越易断裂而释放出质子。

对于电子构型为 $f^{1\sim 14}$ 的镧系元素, 其水合离子 $[RE(H_2O)_p]^{3+}$ 的水解性质与惰气

型金属离子相似，其 pK_{11} 值与镧系离子 RE^{3+} 的 Z^2/r 呈近似线性关系。随着 RE^{3+} 半径减小， $[RE(H_2O)_6]^{3+}$ 的 pK_{11} 值变小，即水解程度增加。

具有 $d^{1\sim 9}$ 型过渡金属离子，其水合离子 $[M(H_2O)_p]^{n+}$ ($n=2$ 或 3) 的 pK_{11} 和过渡金属的 Z^2/r 之间的关系，与惰气型金属离子不同，它们之间不存在简单的线性关系，如表 1-6 中所列数据所示。

表 1-6 一些过渡金属离子的 Z^2/r 值与 $[M(H_2O)_p]^{n+}$ 的 pK_{11} 值

M^{n+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
d^n	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^1	d^2	d^3	d^5	d^6
LFSE(D_q)	-6	0	-4	-8	-12	-6	-4	-8	-12	0	-4
Z^2/r	4.82	4.40	4.82	4.88	5.13	4.82	12.84	13.85	14.06	13.43	14.06
pK_{11}	—	9.0	9.5	9.3	8.3	6.5	4.4	2.9	3.9	3.1	1.8

注：LFSE（配位场稳定化能）一项为作者补充。

表 1-6 所列数据表明，过渡金属的水合离子的水解程度，不仅和 Z^2/r 有关，而且还和它的 d 电子数及 LFSE 的大小有关。例如， Cr^{3+} 和 Co^{3+} 的 Z^2/r 值相同，但它们的 pK_{11} 值随 d 电子数增加和 LFSE 的减小而减小。又如 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 的 pK_{11} 值比 V^{3+} 及 Fe^{3+} 都大，这是由于 Cr^{3+} 在弱场配体 H_2O 的作用下，其 LFSE 和 Z^2/r 大于 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 及 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 的 LFSE 和 Z^2/r 。若金属离子 d 电子数相同，如 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 的 pK_{11} 值随 Z^2/r 的增大而减小。

具有 d^{10} 构型的金属离子，其水合离子的水解情况也和惰气型金属离子不同。对于同一族金属离子来说，它们的水合离子的 pK_{11} 值与 Z^2/r 值的变化不呈线性关系。 pK_{11} 值主要受离子的极化性与变形性的影响。其实验数据列表 1-7 中。

表 1-7 d^{10} 构型的金属离子的 Z^2/r 值及其水合离子的 pK_{11} 值

M^{n+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
Z^2/r	4.82	3.88	3.87	14.5	11.0	9.48
pK_{11}	8.2	9.7	4.9	2.8	3.7	1.2

由表 1-7 可见，半径较大易极化变形的 Hg^{2+} 和 Tl^{3+} 的水合离子 pK_{11} 值较小，易于水解。对于 Zn^{2+} 和 Ga^{3+} 来说， Z^2/r 值的影响是主要的。对于 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 来说，它们与 H_2O 之间的相互极化，并随着 d^{10} 构型离子的半径增大而加强。原因是在水合离子中 $M-O$ 间的键结合增强，则 $O-H$ 间的键就受到削弱，削弱得越厉害越易发生酸电离。

从上述水合金属离子的水解常数看出： Al^{3+} 的酸性与乙酸相当 ($pK_1=4.75$)； Cr^{3+} 的酸性皆强于乙酸； Zr^{4+} 的酸性与硫酸相当； Fe^{3+} 的酸性强于 HF ($pK_1=3.14$)，几乎和 H_3PO_3 相当 ($pK_1=2.13$)。

② 配体的性质：除金属离子的性质外，水解反应还与配体的性质有关。配体除水分子外，还有氨、乙二胺 (en) 等配体都能生酸电离。配体不同，水解生酸电离难易也不一样。一般配体的酸电离常数 pK_a 值越小，生酸水解电离越容易。当 RH 配位在金属离子周围时，受到正电场作用，则 RH ($R=OH$ 、 NH_2 等) 间的键更不牢，质子很容易释放出