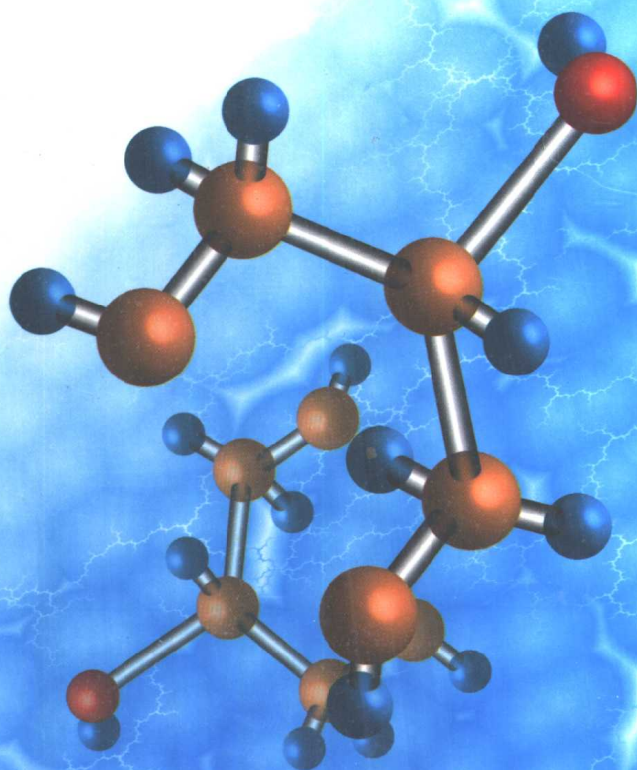


· 高等学校专业教材 ·

鞣制化学

· 张铭让 陈武勇 主编 ·



 中国轻工业出版社

高等学校专业教材

鞣制化学

张铭让 主编
陈武勇

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

鞣制化学/张铭让, 陈武勇主编. - 北京: 中国轻工业出版社, 1999.8

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-2433-3

I. 鞣… II. ①张… ②陈… III. 鞣制-化学-高等学校-教材 IV. TS513

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18438 号

责任编辑: 李建华

策划编辑: 安娜

责任终审: 滕炎福

封面设计: 北京达冠桂仁图文设计公司

版式设计: 智苏亚

责任校对: 燕杰

责任监印: 崔科

*

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

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 三河市宏达印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999 年 8 月第 1 版 1999 年 8 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14.25

字 数: 342 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2433-3/TS·1485 定价: 25.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

全国普通高等工科院校皮革教材编审委员会根据我国皮革工业的发展和教学改革的需要,将过去的制革化学与工艺学课程体系改为生皮化学与组织学、鞣制化学、皮革染整基础和制革工艺学四门课程。因此,需编写相对应的教材。鞣制化学就是根据 1991 年在新疆召开的皮革教材编审委员会上审定、通过的教学大纲编写的。

鞣制化学着重阐述无机鞣剂、有机鞣剂和结合鞣剂或无机与有机鞣剂配位化合的基础化学;鞣剂组成、结构与鞣革性能的关系;鞣剂与胶原的化学反应(作用)及反应(作用)机理(即鞣制机理);鞣剂的改性等。为理论联系实际,本书结合鞣制和复鞣作了工艺举例。同时为便于理解和掌握鞣制化学的主要内容,在各章后附复习思考题。

本书限于学时,根据教学大纲规定,许多问题不能更多的介绍和更深入地讨论,有兴趣深入学习者,可参阅每章末的参考文献。

本书虽是大学本科教材,但对于具有实践经验的工程技术人员、实验技师、研究生和非本专业而又从事皮革化学、皮革化工的科技人员也有参考价值。读者可从本书中学到相关的皮革鞣制基础理论知识和相应的科学研究的方法,提高科学研究和解决实际工艺问题的能力。

本书从 1993 年初稿陆续完成后,经过几届本科生、研究生的教学实践,反映良好。在试用过程中,许多本科生、研究生对本书提出了一些修改建议,经编者反复修改,并补充了近期鞣制化学方面的研究成果而成。

本书第一、二章由张铭让教授、李国英副教授编写,第三、四、五章由陈武勇教授编写。张铭让、陈武勇任主编,段镇基院士任主审。

在编写和教材初稿试用过程中,得到了皮革教材编审委员会、四川大学皮革系、西北轻工业学院皮革系、山东轻工业学院皮革教研室的大力支持,许多人对书中的部分章节提供了宝贵的意见,在此编者表示衷心感谢!

本书中凡成分的含量、浓度等以 % 表示的,一般均指质量分数;以 g/L 表示的,均指质量浓度。因为制革行业的特殊性,有些地方仍以波美度 (°Bé) 和巴克度 (°Bk) 为浓度单位。

编 者

1998 年 4 月

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	(22)
第二节 配位化合物的化学键理论及其对鞣剂配位化合物鞣性差异的解释	(29)
一、配位化合物的价键理论及其对 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、 TiO^{2+} 、 Fe^{3+} 、 RE^{3+} 等配 位化合物鞣剂鞣性差异的解释	(29)
二、配位场理论及其对 Cr^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、 TiO^{2+} 、 Fe^{3+} 等配位化合物鞣剂鞣性 差异的解释	(38)
三、铬与稀土的鞣性差异	(47)
附：一、配制规定碱度铬鞣液的计算	(51)
二、调整铬鞣液碱度	(52)
复习思考题	(54)
参考文献	(55)
第二章 鞣液组成与鞣制性能的关系	(56)
第一节 鞣液组成的研究方法	(56)
一、鞣液中配位化合物组分的分离分析法	(56)
二、鞣革配位化合物的结构研究方法	(57)
第二节 铬鞣液组成与鞣制性能的关系	(57)
一、硫酸铬、氯化铬、硝酸铬鞣液的组成	(58)
二、糖还原硫酸铬、氯化铬、硝酸铬和高氯酸铬鞣液的组成	(65)
三、铬鞣液组成与鞣制性能的关系	(76)
第三节 鞣剂的改性	(78)
一、无机鞣剂改性的途径	(78)
二、无机鞣剂改性的实质	(83)
第四节 铬鞣法	(88)
一、一浴铬鞣法	(88)
二、影响铬鞣的因素	(90)
三、变型二浴鞣法	(93)
复习思考题	(93)
参考文献	(93)

第三章 植物鞣质化学与植物鞣	(95)
第一节 植物鞣质	(95)
一、鞣质分类	(95)
二、鞣质的组成与结构	(96)
三、鞣质的相对分子质量与鞣性	(106)
四、鞣质的化学性质	(107)
第二节 植物鞣剂	(110)
一、植物鞣料	(110)
二、栲胶生产过程简介	(111)
三、栲胶的改性	(114)
四、栲胶的组成	(118)
五、栲胶颜色与 pH 值的关系	(120)
第三节 植物鞣液的性质	(121)
一、栲胶的溶解性	(121)
二、鞣液的半胶体性	(122)
三、鞣液的粘度	(123)
四、鞣质的扩散作用	(124)
五、鞣液表面的吸附现象和表面张力	(125)
六、鞣液的电化学性质	(126)
七、鞣质微粒在溶液中的变化	(129)
第四节 植物鞣制	(131)
一、植物鞣革理论	(131)
二、影响植鞣的主要因素与控制	(134)
三、植物鞣革的等电点及表面电荷	(141)
第五节 植鞣方法	(142)
一、植鞣方法的一般介绍	(142)
二、植鞣方法分类	(142)
三、植鞣方法举例 (以植鞣底革为例)	(143)
四、重革的整理	(145)
五、其它植物鞣革举例	(147)
六、植鞣革的常见缺陷及其防止方法	(150)
复习思考题	(151)
参考文献	(151)
第四章 有机鞣制化学	(153)
第一节 合成鞣剂	(153)
一、合成鞣剂的分类	(153)
二、合成鞣剂制造工艺简介	(154)
三、合成鞣剂制造举例	(158)
四、合成鞣剂的鞣性及其与胶原的反应	(168)

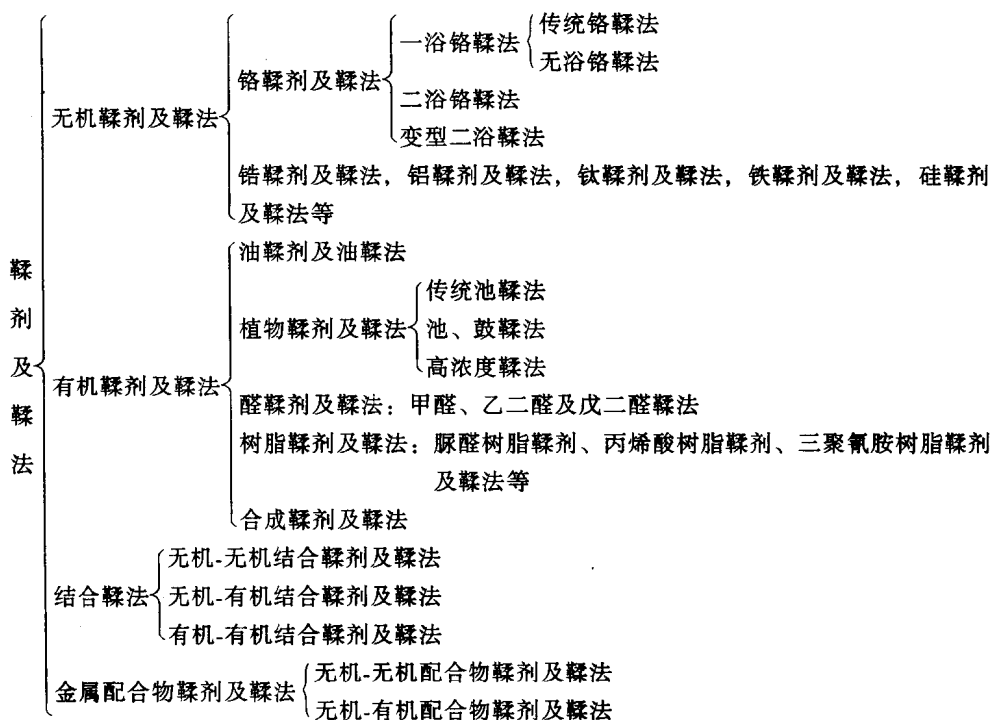
五、合成鞣剂在制革中的应用	(172)
第二节 树脂鞣剂	(174)
一、氨基树脂鞣剂	(174)
二、丙烯酸树脂鞣剂	(181)
三、环氧树脂	(186)
四、乙烯基型聚合物	(187)
五、聚氨酯树脂鞣剂	(189)
第三节 醛鞣	(191)
一、醛鞣剂	(191)
二、醛鞣机理	(193)
三、醛鞣的控制	(194)
第四节 油鞣	(196)
一、油鞣剂	(196)
二、油鞣机理	(196)
三、油鞣法	(198)
复习思考题	(199)
参考文献	(199)
第五章 复鞣	(201)
第一节 复鞣与成革性质	(201)
一、复鞣对成革理化性质的影响	(201)
二、复鞣剂的综合影响	(203)
第二节 复鞣的控制	(207)
一、影响复鞣的主要因素	(207)
二、复鞣合理化的发展趋势	(212)
第三节 复鞣机理及其应用	(213)
一、复鞣的一般原理	(213)
二、复鞣剂在革内的分布与皮革性质	(214)
三、复鞣工艺举例	(217)
复习思考题	(219)
参考文献	(220)

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，所以革有很好地使用价值，可用于制造靴鞋、服装、家具、包袋等，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，尽管各种鞣剂和胶原的作用不同，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、原纤维之间的粘合性；
- 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，还必须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，鞣剂分子必须和胶原结构中两个以上的反应点作用，生成新的交联键，只和胶原在一点反应的化合物不算是有鞣性的。

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。

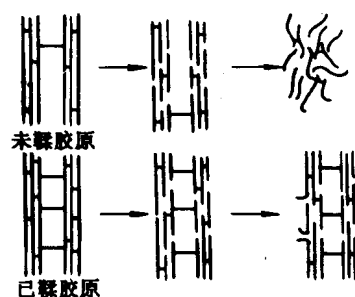


图1 胶原在鞣制前后受湿热作用的变化

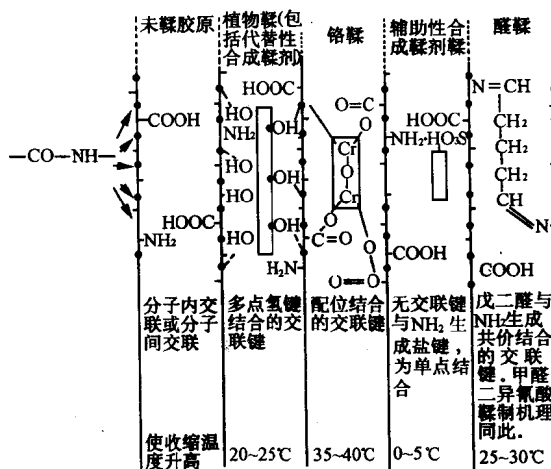


图2 各种鞣剂与胶原的作用

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。

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如下:

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
钴鞣革	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, 钴鞣革次之, 铝、钛、铁鞣革再次之, 稀土鞣革最差。但钴鞣革填充性最好, 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 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{Cl}_3$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})] (\text{SO}_4)_2$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})] \text{Cl}_3$ 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 $[M(H_2O)_n]$ 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+} 离子周围，除与 Cr^{3+} 离子直接配位的水分子外，还有其它水分子以一定秩序排列在水合 Cr^{3+} 离子的外围，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+} 离子的水合模型示意图。直接与 Cr^{3+} 离子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+} 阳离子正电场吸引较弱的水分子形成第二水合层或外层。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+} 离子电场的影响，水分子的结构和原来一样不发生变化，不仅 Cr^{3+} 如此，一般金属离子的水合都是这样。

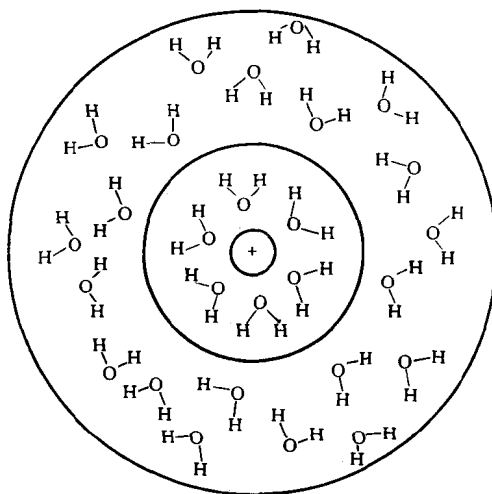


图 1-1 Cr^{3+} 离子水合模型示意图

(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。金属离子愈大，电荷愈高，配位数愈大，所以配位数一般随中心离子在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、溶液的粘度和水合焓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。文献上报导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 1-1 为核磁共振法测得的一些金属离子的水合数。

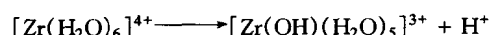
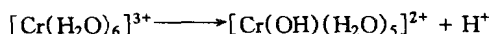
(3) 配合物鞣剂的水解：水合离子在水溶液中都显酸性，这是因为水合离子中的金属离子的正电荷排斥配位水分子中的 H^+ ，而使 H^+ 发生迁移，电离出配位离子外界的缘故。这种因水分子上的氢被金属离子的电荷排斥而电离出 H^+ ，使溶液显酸性的作用称为水合金属离子的水解。水解使水合金属离子给出 H^+ ，而溶剂分子接受 H^+ 这类反应就称为水

表 1-1

由核磁共振法测得的一些金属离子的水合数

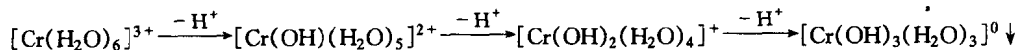
离 子	电 解 质	水 合 数	离 子	电 解 质	水 合 数
Al^{3+}	$\text{AlCl}_3, \text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	6	Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	4, 3
Be^{2+}	$\text{BeCl}_2, \text{Be}(\text{ClO}_4)_2$	4	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	5
Ga^{3+}	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3, \text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	6	Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	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

解反应。这种反应过程就称为水合金属离子的水解过程：

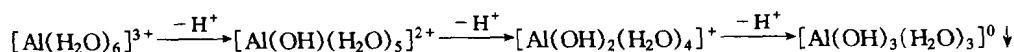


由于水解时放出 H^+ ，故溶液显酸性，pH 降低。其实质是水合金属离子酸 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 和溶剂分子碱 (H_2O) 之间的质子授—受作用，即质子酸碱反应。

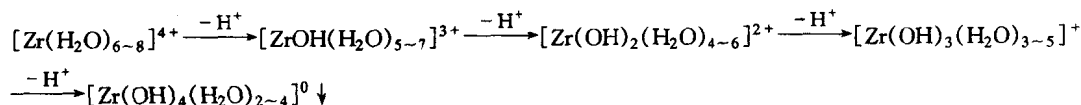
在没有外来因素的影响下，水合配离子的水解不只停留在第一步，还可继续水解，有的直到水解为氢氧化物的水合物而沉淀为止。例如：



且要发生颜色变化，如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 紫色，而 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 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。离子半径愈小，电荷愈高，愈易发生水解，水解程度愈大。

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^+ 。从表 1-2 可看出加热和静置对氯化铬溶液 pH 值的影响。

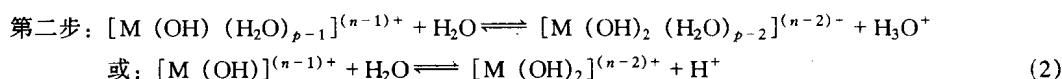
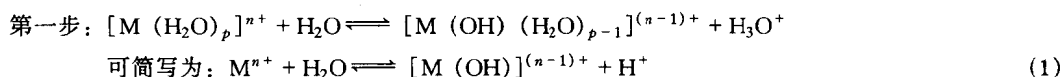
表 1-2

加热和静置对氯化铬溶液 pH 值的影响

测定时间	溶 液 pH		
	不加热	煮沸 5min 后冷却至室温	
新配	2.43	1.41	Cr ₂ O ₃ 为 10g/L
72h	2.42	1.42	
4 周	2.34	1.48	
5 个月	2.26	1.63	

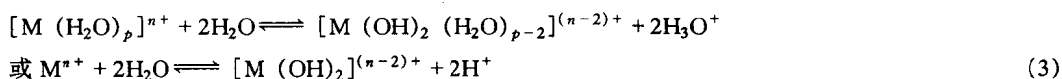
可见：①不加热、静置，水解也发生，但进行缓慢，pH 值降低很少；如放置 5 个月，pH 由 2.43 降到 2.26，仅降低 0.17。②加热煮沸 5min，pH 由 2.43 降到 1.41，降低 1.02，最多。故加热促进水解远比静置大得多。加碱更易促进水解，甚至很快发生沉淀。不仅鞣剂配合物的水合离子要发生水解，而含 H₂O 的混配型配合物也要发生水解。

(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，余类推。 K_a 值大小表示水合金属离子水解的难易程度， K_a 值愈大或 $\text{p}K_a$ 值愈小，水解程度愈大。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 1-3 中。

(5) 影响 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ 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;碱土金属离子 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等, Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} ; Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 等离子; VO^{2+} 、 UO_2^{2+} 离子等,即外层电子结构为 s^2p^6 型离子,其 Z^2/r 值与 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 呈近似线性关系。 $\text{p}K_{11}$ 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 值愈大, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 的酸性愈强,水解程度愈高。表 1-4 列出一些惰气型金属离子的 Z^2/r 值与 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 的关系。

表 1-3 一些水合金属离子的水解常数

水合离子	$\text{p}K_{11}$	$\text{p}K_{12}$	$\text{p}K_{13}$	水合离子	$\text{p}K_{11}$	$\text{p}K_{12}$	$\text{p}K_{13}$
Ti^+	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+}	3.9~4.15	8.4~9.6	16.5~18.0
Cu^{2+}	8.0	—		Fe^{3+}	2.2~2.6	3.2~3.3	>12.0

表 1-4 惰气型离子的 Z^2/r 值与 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 值

M^{n+}	Z^2/r	$\text{p}K_{11}$	M^{n+}	Z^2/r	$\text{p}K_{11}$
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 1-4 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。Ⅲ A 族金属以 Al^{3+} 最大,Ⅲ B 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 $\text{H}-\text{O}$ 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 值愈高,配位 H_2O 分子的 $\text{H}-\text{O}$ 的键愈易断裂而释放出质子。

对于电子构型为 f^{1-14} 的镧系元素,其水合离子 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_p]^{3+}$ 的水解性质和惰气型金属离子相似,其 $\text{p}K_{11}$ 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, $[\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 $\text{p}K_{11}$ 值变小,即水解程度增加。

具有 d^{1-9} 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, 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 1-5 中所列数据所示。

表 1-5 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 一项为作者补充。

表 1-5 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 (配位场稳定化能) 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} 电子构型的金属离子, 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 1-6 中。

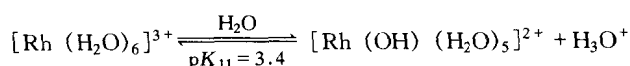
表 1-6 d^{10} 构型的金属离子的 Z^2/r 值及其水合离子的 pK_{11} 值

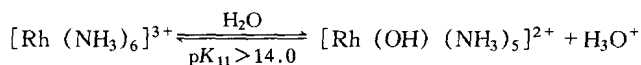
M^{n+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
Z^2/r	4.82	3.88	3.87	14.5	11.0	9.48
pK_{11}	8.2	9.7	4.9	2.8	3.7	1.2

由表 1-6 可见半径较大易极化变型的 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^{2+} 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 $M-O$ 间结合增强, 则 $O-H$ 间的键就受到削弱, 削弱得愈厉害愈易发生酸电离。

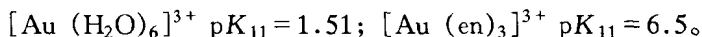
从上述水合金属离子的水解常数看出: Al^{3+} 的酸性与乙酸相当 ($pK_1=4.75$); Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 离子的酸性皆强于乙酸; Zr^{4+} 的酸性与硫酸相当; Fe^{3+} 的酸性强于 HF ($pK_1=3.14$), 几乎和 H_3PO_3 相当 ($pK_1=2.13$)。

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 值愈小, 生酸水解电离愈容易。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, 质子很容易释放出来。例如 $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ 与 $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ 相比, 由于 H_2O 的酸性大于 NH_3 , 因此前者比后者易于水解。

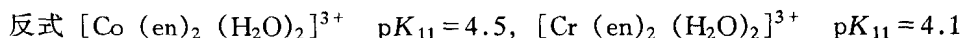
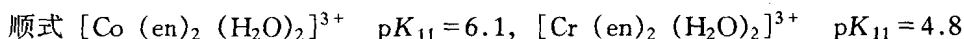




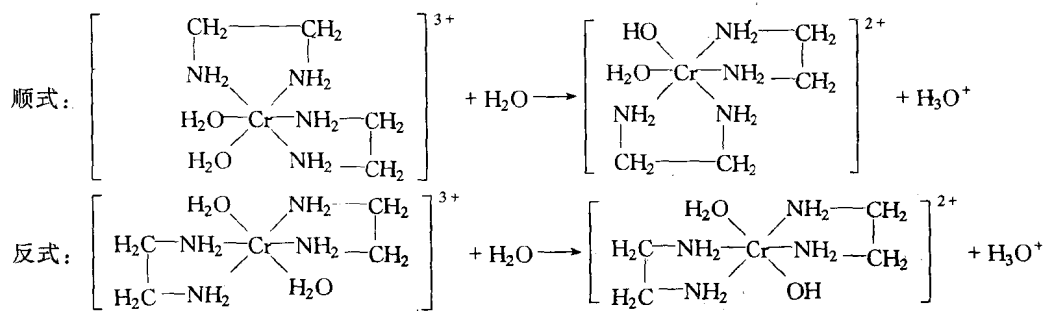
在水溶液中释放质子的配位化合物，除了水合、氨合金属离子等外，其它含有质子配体的金属配合物也有此性质。例如：



③配体间的相互影响 含有质子配体的金属配位化合物，其内界配体的相互作用也有影响。如内界各配体与金属离子的键合能力相差较大，则由于相互间的配位位置不同，水解趋势也不一样。例如



$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ 为八面体构型，其顺、反两种配体，在溶液中即产生如下酸电离反应：



在顺式配位化合物 $[\text{pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{3+}$ 中， H_2O 与 NH_2 互相处于反位，从静电极化作用观点看由于 Cr^{3+} 与 en 及 H_2O 互相间的极化作用，使得 $\text{Cr}-\text{O}$ 键削弱，结果使得 $\text{O}-\text{H}$ 键增强，故顺式时，配位 H_2O 难释放质子。反之，若为反式构型，则 H_2O 与 H_2O ， en 与 en 互处于反位，则 $\text{Cr}-\text{O}$ 键有所增强，而 $\text{O}-\text{H}$ 就有所减弱，故反式比顺式易释放质子，反式 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{en})_2]^{2+}$ 的 pK_{11} 值比顺式小。

同理， $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ 、 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 的反式比顺式更易水解。铬鞣剂水解组分中，许多组分都是反式。

2. 配位化合物鞣剂的配聚

鞣剂配合物不仅会发生水解，在水解的同时还会发生配聚，使分子变大，电荷升高。配聚可分为：

(1) 羟配聚：以羟基为桥联结形成的配聚，称为羟桥联配聚，简称羟配聚。首先，水合配离子水解，例如：

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \xrightarrow{-\text{H}^+} [\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (略去 H_2O) 可简写为 $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ 。紧接着两个 $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ 离子配聚成双核配离子：

