

综 述

多碱化学的研究 —纪念恩师戴安邦教授逝世一周年

罗勤慧

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文为戴安邦教授及其学生们关于多碱化学的研究的回顾和总结, 叙述了他的早期工作, Cr^{3+} 的水解聚合, 富马酸和马来酸存在下 Cr^{3+} 的水解聚合, 及稀土离子的水解聚合。这项研究对实用领域是有益的, 诸如核化学, 鞣革及塑料与金属的粘接。

关键词: 多碱 金属离子 水解聚合

分类号: O614 O611.64

高价金属离子在溶液中聚合形成多碱是戴安邦教授研究工作的一个方面, 这个课题体现了他一贯的科研思想, 即“科研来源于实践, 指导实践, 既培养人, 又丰富教学内容”, 达到“科研育人两丰收”的目的, 多年来他言教身教带领我们向这一目标迈进。

1 早期的工作

多碱化学是戴安邦教授在美国哥伦比亚大学的博士论文的研究内容, 以“羟化铝溶胶的性质”为题, 发表在 1932 年《美国化学会志》^[1], 他指出, 溶胶的氢氧化铝胶粒是由配位数为 6 的铝离子相互以羟基桥联形成的多核粒子, 这是最早应用配位化学观点说明胶体粒子结构的论文, 40 年代他又进一步作了研究^[2], 1982 年他曾以“酸碱聚合的研究 50 年”为题写成论文, 进行总结, 可惜未正式发表。

多价金属离子在碱性溶液中形成高聚的羟化物沉淀, 或胶体粒子, 随着碱度增加, 聚合度即随之增加, 50 年代他应用溴化铝溶液测定了 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 La^{3+} 等离子的聚沉值 C_f , 发现 C_f 与金属离子所带的电荷 Z 有下列关系^[3]:

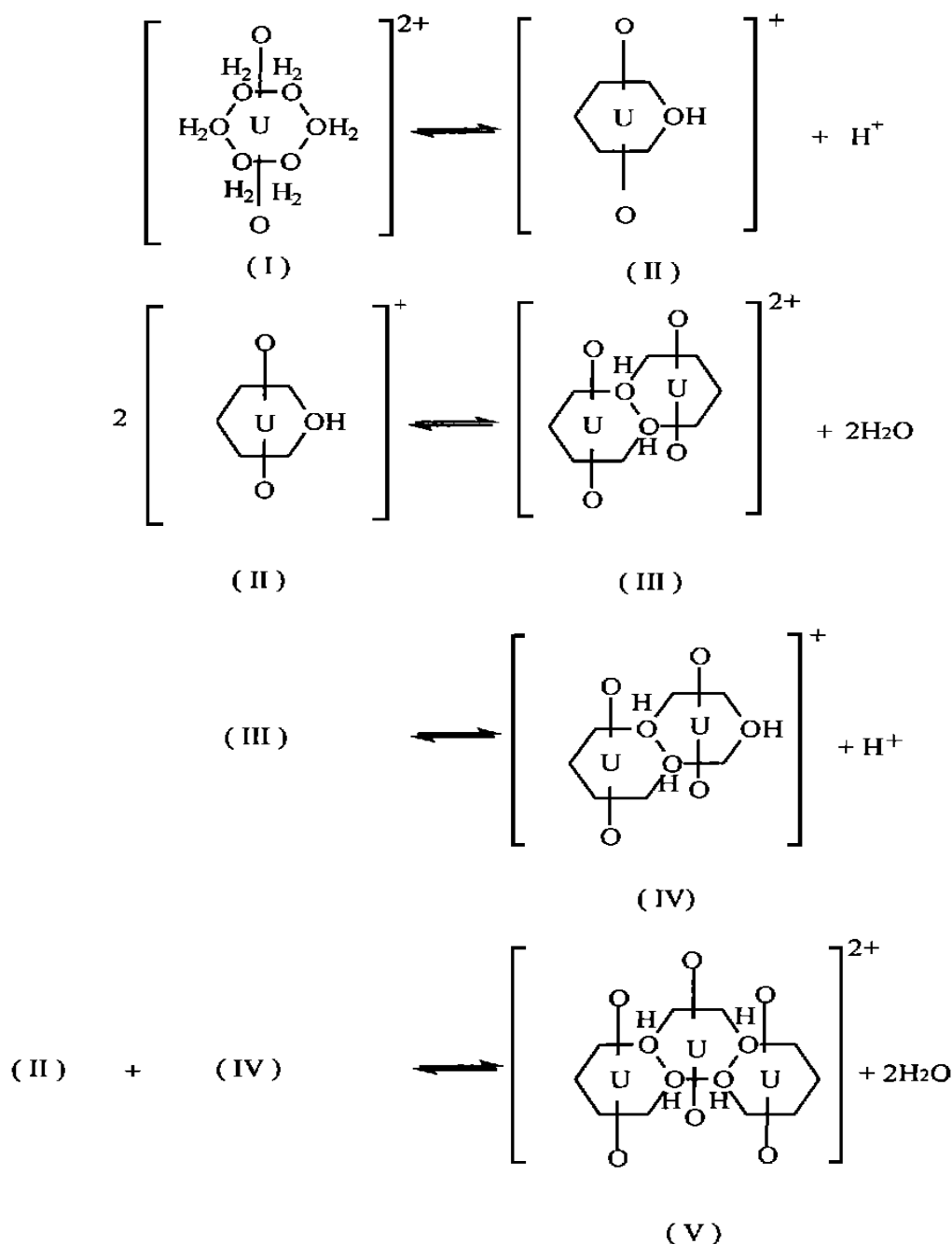
$$\text{p}C_f = 1.596Z - 0.634 \quad (1)$$

由实验测得的 C_f , 可由(1)式计算溶液中粒子的电荷 Z , 从而推算电荷、组成和结构。戴安邦教授用此法对 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 离子进行了研究, 并推出了水解作用的初步机制。 UO_2^{2+} 、 Th^{4+} 等离子在溶液中的聚合态与核燃料的分离、分析、后处理等有密切关系, 美国原子能委员会的橡树岭研究室等单位进行了广泛的研究^[4,5], 但当时以加密形式保存, 我国尚缺乏有关资料。50~60 年代, 随着核工业的发展, 戴安邦教授奉命进行铀、钍等离子的研究, 最有意义的是硝酸铀酰的溶液不管经怎样处理, 如老化、碱化或加热处理皆表现为二价正离子(图 1), 因此得

收稿日期: 1999 12 15。

国家自然科学基金资助项目(No. 29070023, No. 29571016)。

作者: 罗勤慧, 女, 65 岁, 教授; 研究方向: 配位化学。

图 1 UO_2^{2+} 的水解聚合Fig. 1 Hydrolytic polymerization of UO_2^{2+}

出铀的配位数 8, 形成 6 角双锥, 它的电荷不受聚合度影响的结论^[6], 该结论很快为 Sillen 学派所证实。

鉴于聚沉法用于研究聚合作用只表现带电荷最高的占优势离子, 而不能反映存在的不同聚合离子, 以及它们的稳定性, 要知道这些必需作较精密的测定和较复杂的数据处理。但由于

当时实验条件所限, 未能解决这个问题, 但戴安邦教授一直记挂在心。文革后他提出, 要自己动手创造实验条件, 以 Sillen 的“根+ 节”理论^[7]为借鉴, 建立自己的计算机程序。

2 铬 II 的多碱化学

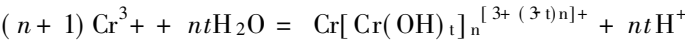
2.1 Cr^{3+} 的水解和聚合作用

Cr^{3+} 是一个惰性离子, 反应极慢, 故不能采用常用的连续滴定法进行研究, 因此 Cr^{3+} 的水解和聚合作用的研究报导极少, 且数据纷乱, 难以解说。我们不采用通常的 pH 滴定法, 而是采用一个样品一个数据点的方式^[8], 从 $0.0002\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\sim 0.32\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 广阔的 Cr^{3+} 浓度范围, 共作了 242 个样品, 分为 16 组, 每组样品溶液的 Cr^{3+} 浓度相同, 分别加入不同浓度的 HNO_3 和 NaOH , 在维持离子强度恒定的情况下恒温, 用 $\pm 0.001\text{pH}$ 的酸度计测定 pH 值。若 4~ 5 天内的变化不大于 0.005pH , 即认为体系已达平衡, 一般需 1~ 2 个月。由达到平衡测得的氢离子浓度 h , 和配制溶液时加入的 HNO_3 和 NaOH 的浓度 m_{H} 或 m_{OH} , 和 Cr^{3+} 的浓度 B , 即可计算体系中每个 Cr^{3+} 键合的 OH^- 数目 Z 。

$$Z = \frac{h - m_{\text{H}}}{B}$$
$$Z = \frac{h + m_{\text{OH}}}{B}$$

(2)

以测得的 pH 对 Z 作图得图 2。图 2 中不同浓度的各曲线相互平行, 而不相重合, 表明溶液中有水解多核配合物生成。以相同 Z 值各点的 $\log\beta$ 对相应的 pH 作图(图 3), 得到不同 Z 值的直线。这些直线的斜率 t 随浓度范围而变化, 根据 t 可将浓度分为四个区(表 1)。当 Cr^{3+} 浓度为 $0.16\sim 0.32$ ^[9] 和 $0.005\sim 0.04\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ^[8], 在同一区域内 t 大致相同, 前者为 1, 后者为 2, 二者浓度范围可称为“恒率区”, 其聚合离子分别为单羟桥联和双羟桥联, 符合“根+ 节”组成, 水解聚合常数按“根+ 节”处理。



在括弧外的 Cr 称为根, $\text{Cr}(\text{OH})_t$ 为节, t 为键合到每个 Cr^{3+} 上羟基数。浓度 $0.04\sim 0.16$ 和 $0.0002\sim 0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 斜率各不相同, 前者由 1 变到 2, 后者由 2 变为 3, 它是从一种“根+ 节”到另一种“根+ 节”的过渡区^[10]。不符合“根+ 节”理论, 故按平均组合法处理。

$$q\text{M}^{n+} + p\text{H}_2\text{O} = [\text{M}_q(\text{OH})_p]^{(nq-p)+} + p\text{H}$$
$$\beta_{pq} = \frac{[\text{M}_q(\text{OH})_p][\text{H}]^p}{[\text{M}]^q}$$

M 代表金属

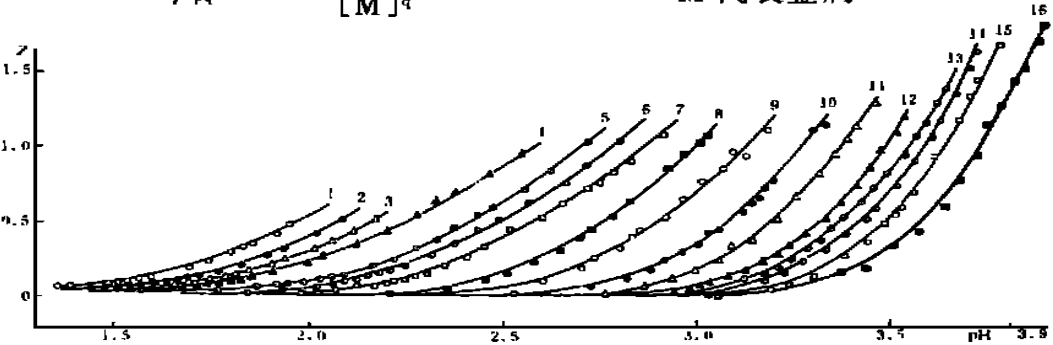


图 2 Z 对 pH 作图
Fig. 2 Dependence of Z on pH

表 1 不同区域多聚铬离子的组成和斜率值

Table 1 Values of t and Composition of Species in Different Regions

region	total Cr^{3+} conc. / ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	slope t	composition of species
1st constant slope region	0.16 ~ 0.32	1	$\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})]_n^{(3+2n)+}$, $n = 1, 2$
1st variable slope region	0.04 ~ 0.16	1 ~ 2	$\text{Cr}_3(\text{OH})_3$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4$, $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_n$, $n = 1, 2, 3$
2nd constant slope region	0.005 ~ 0.04	2	$\text{Cr}[\text{Cr}(\text{OH})_2]_n$, $n = 1, 2, 3$
2nd variable slope region	0.0002 ~ 0.005	2 ~ 3	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4](\text{OH})_p$, $p = 1, 2, 3$

表 2 不同方法计算的水解常数 $\log \beta_{pq}$

Table 2 Hydrolysis Constants $\log \beta_{pq}$ Calculated by Different Methods

method	fitting by computer	fitting by graph	projection strip	extrapolation	average composition	projection diagram	direct calculation	average
(I) $\text{Cr}_2(\text{OH})$	-2.68*							-2.68
(II) $\text{Cr}_3(\text{OH})_2$	-3.84*							-3.84
(III) $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$	-4.19*	-4.38	-4.42	(-5.05)			-4.19	-4.30
(IV) $\text{Cr}_3(\text{OH})_4$	-8.23*	-8.36	-8.42	(-8.55)	-8.05	-8.08*		-8.23
(V) $\text{Cr}_4(\text{OH})_6$	-12.28*	-12.34	-12.42	-12.34				-12.35
(VI) $\text{Cr}_3(\text{OH})_3$						-5.28*		-5.28
(VII) $\text{Cr}_3(\text{OH})_5$				-11.44				-11.44
(VIII) $\text{Cr}_3(\text{OH})_6$				-15.48				-15.48
(IX) $\text{Cr}_3(\text{OH})_7$				-18.59				-18.59
(X) CrOH		-4.15						-4.15
(XI) $\text{Cr}(\text{OH})_2$		-8.40						-8.40

鉴于当时尚无计算溶液平衡的程序, 皆用辛劳的手工计算, 为了准确起见, 共采用了 8 种计算方法, 发现在所试范例内共 11 种水解产物存在^[11], 用各种方法, 在不同浓度区, 求得它们的水解常数, 能彼此吻合(表 2)。(1) 将表中所得结果绘制成优势面积图(图 4), 使 Cr^{3+} 的水解数据系统化, 对环境和鞣革化学等有指导作用。(2) 水解的“根+ 节”理论和“最小静电力差”法则在 Cr^{3+} 的水解中得到证实, 但它们只能反映部分实际情况。(3) 这项研究涉及的金属离子浓度范围最广, 由此发现水解时有几种“根+ 节”共存及其间过渡区, 而“根+ 节”理论只适用于一定金属离子浓度范围。

2.2 在配体存在下 Cr^{3+} 的水解和聚合

Cr^{3+} 的水解和聚合作用是在解决碱式反丁烯二酸合铬 III 偶联剂的合成和用于通信电缆中铝和聚乙烯的粘合^[12] 这一实际课题而进行的理论研究。为此分别研究了反丁烯二酸和顺丁烯二酸存在下铬 III 在溶液中的聚合状态, 实验在改变配体浓度 C_L 和 Cr^{3+} 浓度的比例下进行, $C_L/C_r = 0.5 \sim 3$, 水解体系较 Cr^{3+} 单独存在时更加复杂, 数据均先用作图法处理, 初步估算生成主要粒子的组成及常数, 然后用自编的 LEMIT 程序进行 p. q. r. 分析, 精确计算全部粒

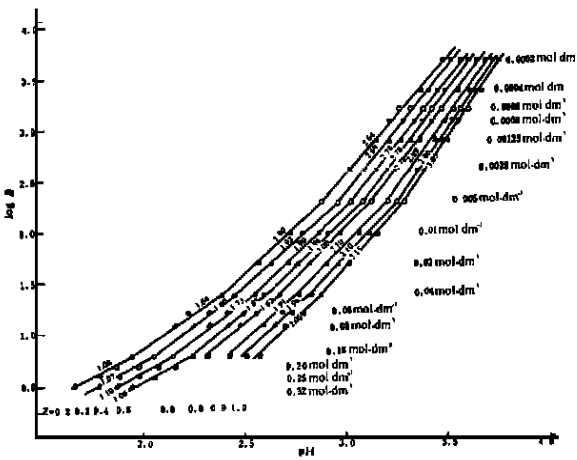


图 3 $\log B$ 对 pH 作图
Fig. 3 Correlation between $\log B$ and pH

表 3 顺丁烯二酸及反丁烯二酸存在下 Cr^{3+} 的水解常数^[15]

Table 3 Hydrolytic Constants of Cr^{3+} in the Presence of Maleic Acid and Fumaric Acid

hydrolysis reaction	maleic acid	fumaric acid
$\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{OH})\text{A}] + \text{H}^+$	4. 03	2. 63
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2]^{2-} + \text{H}^+$	7. 71	
$2\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}]^{2+} + \text{H}^+$	8. 10	5. 14
$2\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}_2(\text{OH})\text{A}_2]^{+} + \text{H}^+$	11. 63	10. 10
$2\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}]^{2+} + 2\text{H}^+$		3. 02
$2\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{A}_2]^{+} + 2\text{H}^+$	10. 34	
$3\text{Cr}^{3+} + 3\text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}_3(\text{OH})_2\text{A}_3]^{+} + 2\text{H}^+$	17. 33	
$\text{Cr}^{3+} + \text{A}^{2-} = [\text{CrA}]^{+}$	5. 32	
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{A}^{2-} = [\text{CrA}_2]^{-}$	8. 00	
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{A}^{2-} = [\text{CrA}_3]^{3-}$	15. 65	

子的组成和平衡常数。LEMIT 是采用 Newton Raphson 法进行循环求解, 和用 Gauss Newton 法对平衡常数进行最优化, 这是当时我国唯一自编的计算平衡常数的复杂程序^[13], 经多年完善, 现尚在我实验室中使用, 并取得国际的认同^[14]。表 3 结果指出:

(1) 羧酸对 Cr^{3+} 的水解有抑制作用, 配体浓度增加, 键合羟基数减少, 配位酸根数增加, Cr^{3+} 鞣革时加入羧酸配体作为蒙圈剂, 其作用的量由此可以说明。

(2) 在配体存在下, Cr^{3+} 水解不遵循“根+ 节”规则, 但也存在着较为复杂的过渡区的粒子, 并随酸度、浓度不同而相互转化。由于 Cr^{3+} 的惰性, 故水解作用层次分明, 在其它金属离子中尚未发现, 故其水解过程可视为金属离子水解的慢镜头影象。

3 稀土离子的水解聚合作用

常期以来认为除 La^{3+} 、 Ce^{3+} 等少数几个离子外, 其余的稀土离子均不发生水解。由于稀土离子水解的 pH 范围接近中性, 难以准确测定, 它的水解速率虽较 Cr^{3+} 快, 但仍非瞬时完成, 而许多学者在研究时作为快反应处理, 因而难以得到准确的结果。80 年代我国将稀土用于鞣革、印染等方面, 稀土的溶液化学日益受到关注。我们用平衡静置 pH 法进行实验, 用“根+ 节”理论, 同配体常数法, 作图外推法和计算机拟合等几种方法处理数据^[16], 得到 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 9 种稀土离子^[17]的水解常数 $\log \beta_{\text{pq}}$, 用不同方法获得的数据十分接近, 误差最大不超过 ± 0.2 , 特别是对当时有争论的 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} 离子, 得出了正确结论。表 4 是它们的平均值。稀土离子水解程度随核电荷增加, 半径减小而增强, 用稀土主要水解产物的 $\log \beta_{11}$ 和 $\log \beta_{22}$ 分别对有效核电荷 Z_{eff} 和离子半径 r 作图(图 5)。图 5 结果充分体现了稀土的“三分组”规律, 因此建立了它们之间的经验方法(表 5)。

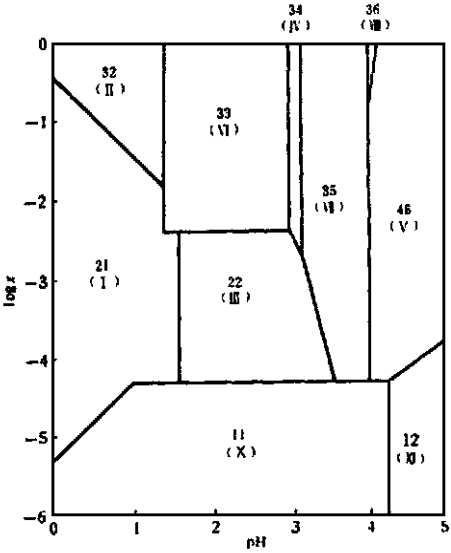


图 4 铬水解的优势面积图
Fig. 4 Predominance area diagram of Cr^{3+} hydrolysis
 x : amount of Cr in species, 21 denotes $\text{Cr}_2(\text{OH})$, the rest may be inferred by analogy

4 是它们的平均值。稀土离子水解程度随核电荷增加, 半径减小而增强, 用稀土主要水解产物的 $\log \beta_{11}$ 和 $\log \beta_{22}$ 分别对有效核电荷 Z_{eff} 和离子半径 r 作图(图 5)。图 5 结果充分体现了稀土的“三分组”规律, 因此建立了它们之间的经验方法(表 5)。

表 4 镧系离子的水解常数 $-\log\beta_m$
Table 4 Hydrolytic Constants $-\log\beta_m$ of Lanthanide Ions (M)*

$-\lg\beta_m$		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$-\lg\beta_{11}$	I	9.96		9.5	9.46		8.76	8.80	8.86		8.52		8.40		8.17	
	II	9.94	9.73	9.56	9.42	9.29	8.76	8.81	8.86	8.64	8.54	8.44	8.35	8.27	8.19	8.12
	III	9.94	9.76	9.59	9.41	9.24	8.76	8.81	8.86	8.62	8.54	8.45	8.36	8.27	8.19	8.10
	IV	10.36		9.56	9.4		9.2		9.2						8.6	
	V	9.06						8.03	8.27				9.0		8.01	7.66
	VI		8.1				7.5		7.3				6.3		7.3	
	VII	10.04														
	VIII	9.92	< 9.7						8.20							
$-\lg\beta_{22}$	IX	17.39		15.97	15.56		14.40	14.64	14.74		13.89		13.36		13.14	
	X	17.37	16.62	16.03	15.52	15.07	14.41	14.60	14.76	14.08	13.85	13.64	13.44	13.26	13.09	12.94
	XI	17.35	16.72	16.10	15.48	14.85	14.42	14.59	14.76	14.03	13.84	13.66	13.47	13.28	13.09	12.91
	XII	17.74		16.13	13.93		14.36		14.23				13.72		13.32	
	XIII		16.3										13.72			
	XIV	17.6														
	XV										19.57		18.72		18.46	
	XVI										19.56		18.76		18.43	
$-\lg\beta_{33}$	XVII									19.85	19.50	19.18	18.88	18.61	18.34	18.13
	XVIII									19.77	19.49	19.21	18.93	18.64	18.36	18.09
	XIX						26.90	27.07	27.11							
	XX						26.90	27.06	27.12							
$-\lg\beta_{44}$	XXI						26.91	27.03	27.13							
	XXII						26.92	27.02	27.13							
	XXIII						19.5		19.0							
	XXIV						39.20	39.52	39.49							
$-\lg\beta_{55}$	XXV						39.22	39.45	39.54							
	XXVI						39.23	39.41	39.56							
	XXVII						39.24	39.40	39.56							
	XXVIII	72.43														
$-\lg\beta_3$	XXIX	71.45														
$-\lg\beta_{10,1}$	XXX	79.78														
	XXXI	78.75														

source* and condition I: the present authors, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; II: estimation by using radii; III: estimation by using Z_{eff} ; IV: Burkov et al, $3.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NaNO}_3^-$; V: Burkov et al, $I = 0.05$; VI: Kragten et al, solubility method; VII: Amaya et al, $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$; VIII: Biedermann et al, $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$; IX: the present authors, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; X: estimation by using radii; XI: estimation by using Z_{eff} ; XII: Burkov et al, $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NaClO}_4$; XIII: Kragten and Amaya; XIV: Bacs; XV: the present authors, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; XVI: estimation by (3); XVII: estimation by (3) and by using radii; XVIII: estimation by (3) and by using Z_{eff} ; XIX: the present authors, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; XX: estimation by (4); XXI: estimation by (4) and by using radii; XXII: estimation by (4) and by using Z_{eff} ; XXIII: Kragten et al, solubility method; XXIV: the present authors, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; XXV: estimation by (5); XXVI: estimation by (5) and by using radii; XXVII: estimation by (5) and by using Z_{eff} ; XXVIII: computer fitting in this paper, $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; XXIX: Biedermann et al, $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$; XXX: computer fitting $2.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ NO}_3^-$; XXXI: Biedermann et al, $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$.

*Results of the present authors are average of those by graphic method.

用 $\log\beta_{22}$ 对其它水解常数作图得到四条直线(图 6)。这说明稀土离子有相似的水解过程, 其水解产物有相似的结构, 由经验方程可计算未知离子的水解常数, 这对那些难于测定的稀土特别有用。表 4 中列出了实验值和计算值, 二者误差在千分之几左右, 这项研究使对稀土水解有完

表 5 计算稀土水解常数的经验方程

Table 5 Experience Equation used to Caculate the Hydrolytic Constants of Rare Earth Elements		
La-Pm	Sm-Gd	Tb-Lu
$\log \beta_{11} = -0.07990 r - 1.466$	$\log \beta_{11} = 0.03819 r - 12.44$	$\log \beta_{11} = -0.06926 r - 2.252$
$\log \beta_{11} = 1.171 Z_{\text{eff}} - 22.82$	$\log \beta_{11} = 0.1333 Z_{\text{eff}} - 4.840$	$\log \beta_{11} = 0.5833 Z_{\text{eff}} - 15.74$
$\log \beta_{22} = -0.2811 r + 12.45$	$\log \beta_{22} = 0.1319 r - 27.13$	$\log \beta_{22} = -0.1513 r - 0.1109$
$\log \beta_{22} = 4.162 Z_{\text{eff}} - 63.13$	$\log \beta_{22} = -1.133 Z_{\text{eff}} - 1.107$	$\log \beta_{22} = 1.250 Z_{\text{eff}} - 29.28$
$\log \beta_{31} = 0.4296 \log \beta_{22} - 2.584$	$\log \beta_{31} = 1.503 \log \beta_{22} + 1.316(3)$	$\log \beta_{31} = 0.6343 \log \beta_{22} - 17.77(4)$
$\log \beta_{41} = 0.9410 \log \beta_{22} - 25.67(5)$		

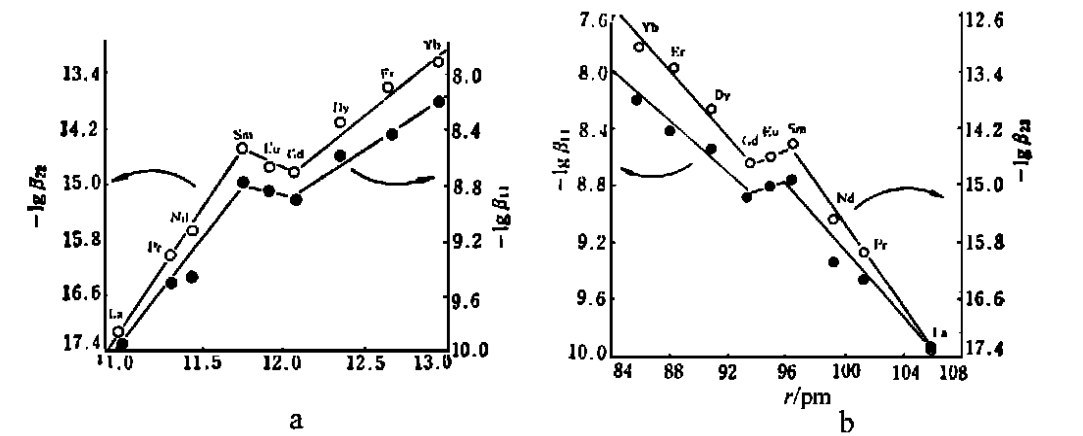


图 5 $\log \beta_{11}$ 和 $\log \beta_{22}$ 分别对 Z_{eff} 、 r 作图

Fig. 5 Plotting of $\log \beta_{11}$ and $\log \beta_{22}$ against (a) Z_{eff} (b) r respectively

整的认识,使数据系统化。

4 结束语

制革在我国已有悠久的历史,铬和稀土分别为鞣革液的重要成份,目前制革工业是我国的支柱产业和创汇大户。新鞣革液的产生,鞣革液组成与鞣革性能等与金属离子水解聚合有密切关系,我国皮革工业的发展和现代化急需基础研究的配合,正如鞣革专家张铭让教授在《中国皮革》杂志上“硝酸铬鞣液组成研究”一文中对我们工作的评价时指出:“他们虽没有直接研究铬鞣液,但对了解硝酸铬鞣液有启发和指导作用”,皮革界的同仁们^[19]还根据我们稀土的研究结果,利用稀土在溶液的状态及稳定性阐明稀土的鞣革可能性和鞣性不好只适合作助鞣剂的原因。在1999年出版的“鞣革化学”^[20]教科书和“稀土”专著^[21]中也引用了我们的研究成果。从戴安邦教授第一篇有关多碱化学的论文发表以来,迄今已达半个多世纪,

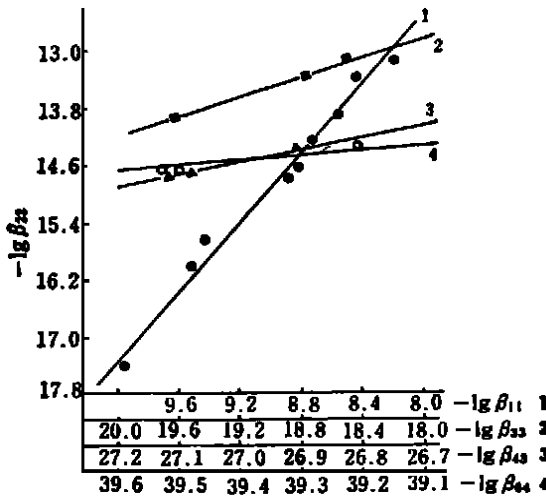


图 6 $\log \beta_{22}$ 对其它的 $\log \beta$ 作图

Fig. 6 Plotting of $\log \beta_{22}$ against other $\log \beta$

	9.6	9.2	8.8	8.4	8.0	$-\lg \beta_{11}$	1
	20.0	19.6	19.2	18.8	18.4	$-\lg \beta_{33}$	2
	27.2	27.1	27.0	26.9	26.8	$-\lg \beta_{43}$	3
	39.6	39.5	39.4	39.3	39.2	$-\lg \beta_{44}$	4

其研究成果对原子能材料, 鞣革等方面起了指导作用, 多碱化学并未因时光流逝而失去它的作用, 它仍是化学的重要基础理论之一。在许多研究工作中, 人们往往忽视了它的作用而得不到应有的结果, 例如我们在合成超氧歧化酶模拟物中, 利用配体抑制水解的原理得到了前人未能得到的咪唑桥联的铜锌超氧歧化酶模拟物^[21], 又如我们设法避免铜的水解而得到了至今未报道的稀土-过渡金属杂核穴合物。在许多重要的技术领域, 如超细微粒的化学制备, 近代鞣革技术的发展等^[21], 都仍然离不开多碱化学。他“科研育人两丰收”的思想由此得到体现, 他卓越的教学、科研思想、严谨的治学态度与世长存。在多年跟随他的日子里, 他对我的教导既循循善诱又严格要求, 一切、一切至今犹历历在目, 使我终生难忘。在他逝世一周年的日子里, 谨以此文表达我对他的深深怀念。

参 考 文 献

- [1] Thomas A. W., Tai A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, **54**, 841.
- [2] DAI An Pang(戴安邦) *J. Chinese Chem. Soc.*, **1940**, **7**, 129.
- [3] DAI An Pang(戴安邦), WU Your Li(吴佑礼) *Acta Universitatis Nankinensis, Scientiarum Naturalium*, **1957**, (2), 1.
- [4] (a) Thompson L. C. *UCRL-11410*, **1964**.
(b) Baes C. F., Meser R. E. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley: New York, **1976**.
- [5] DAI An Pang(戴安邦), LU Geng Fa(吕根法), ZHOU Dai(周岱) *Yuanzhi Xue Jishu*, **1962**, (7), 516.
- [6] Dunsmore H. S., Sillen L. G. *Acta Chem. Scand.*, **1963**, **17**, 2657.
- [7] (a) Sillen L. G. *Pure Appl. Chem.*, **1968**, **17**, 55.
(b) Sillen L. G. *Acta Chem. Scand.*, **1954**, **8**, 299.
- [8] LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁益), DAI An Bang(戴安邦) *Acta Chimica Sinica*, **1982**, **40**, 129, 186.
- [9] (a) LUO Qir Hui(罗勤慧), REN Jian Guo(任建国), SHEN Meng Chang(沈孟长), DAI An Bang(戴安邦) *Chem. J. Chinese Univer.*, **1983**, **4**, 407.
(b) LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁益), DAI An Bang(戴安邦) *Chem. J. Chinese Univer.*, **1985**, **6**, 7.
- [10] LUO Qir Hui(罗勤慧), REN Jian Guo(任建国), SHEN Meng Chang(沈孟长), DAI An Bang(戴安邦) *Acta Chimica Sinica*, **1983**, **41**, 118.
- [11] LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁益), REN Jian Guo(任建国), DAI An Bang(戴安邦) *Scientia Sinica*, **1986**, (B), 785.
- [12] DAI An bang(戴安邦) et al *Telecommunication Science and Technology supplement*, **1978**, **56**, 12.
- [13] (a) LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁益), TU Qir Yun(屠庆云), DAI An Bang(戴安邦) *Acta Chimica Sinica*, **1985**, **43**, 1138.
(b) LUO Qir Hui(罗勤慧), REN Jian Guo(任建国), SHEN Meng Chang(沈孟长) et al *Acta Chimica Sinica*, **1986**, **44**, 906.
- [14] (a) LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁益), BAO Xir Lu(鲍新努), DAI An Bang(戴安邦) *Talanta*, **1990**, **37**, 357.
(b) LUO Qir Hui(罗勤慧), ZHU Shou Rong(朱守荣), SHEN Meng Chang(沈孟长) et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1873.
(c) FENG Chang Jian(冯长健), LUO Qir Hui(罗勤慧) *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, **75**, 1.

- [15] LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), REN Jiarr Guo(任建国), DING Yi(丁 益), DAI An Bang(戴安邦) *Chem. J. Chinese Univer.*, **1988**, **12**, 1211.
- [16] LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), Bao Xir Lu(鲍新努), Ding Yi(丁益), Dai An Bang(戴安邦) *Chinese J. Chem.*, **1989**, 412.
- [17] (a) LUO Qir Hui(罗勤慧), SHEN Meng Chang(沈孟长), DING Yi(丁 益) *J. Nanjing Univer. (Natural Sciences)*, **1983**.
- (b) LUO Qir Hui(罗勤慧), CHEN Zhong Dui(陈忠对) et al *Acta Chimica Sinica*, **1983**, **41**, 1115.
- (c) LUO QIN Hui(罗勤慧), DING Yi(丁 益), SHEN Meng Chang(沈孟长) *Chem. J. Chinese Univer.*, **1985**, **6**, 201.
- (d) LUO Qir Hui(罗勤慧), DING Yi(丁 益), SHEN Meng Chang(沈孟长) *J. Chinese Rare Earth Society*, **1988**, **6**, 73.
- [18] LI Guo Ying(李国英), CHENG Jin(程 劲), ZHANG Ming Rang(张铭让) *China Leather*, **1993**, **22**, 21.
- [19] ZHANG Ming Rang(张铭让), LI Guo Ying(李国英), LIN Wei(林 炜) et al *China Leather*, **1996**, **25**, 6.
- [20] ZHANG Ming Rang(张铭让) *Tanning Chemistry*, Beijing: china Light Industry Press, **1998**, P. 21,
- [21] XU Guang Xian(徐光宪) *Rare Earths*, 2nd Ed., Beijing: metallurgical Industry Press, **1995**, Chapter 29p. 652.
- [22] LU Q., LUO Q. H., DAI A. B., ZHOU Z. Y., HU G. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1429.
- [23] Covington A. D. *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, **26**, 111.

Studies on Poly Basic Chemistry —for the First Anniversary of my Dear Tutor Porf. DAI An Bang

LUO Qir Hui

(Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratoyr of Coordination Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

This is a look back and summary of studies on poly-basic chemistry by Prof. DAI An Bang and his students. The paper describes his early works, the hydrolytic polymerization of Cr^{3+} in the absence and presence of fumaric and maleic acid, and hydrolytic polymerization of rare earth ions. The studies are useful for the practical areas. such as nuclear chemistry, tanning and adhesion of plastics with metals.

Keywords: poly base metal ions hydrolytic polymerization