

沉淀草木之美——媒染背后的配位化学

李明*, 李昭胤, 刘梦竹, 罗邵响

长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130021

摘要: 配位作用, 是化学中一个重要的概念, 是一种分子、原子、离子之间的相互作用, 基于这种作用力形成的化合物称为配合物, 从千年前的古法染布技艺到当今化学工业与生活中, 配位化学都起着重要的作用, 而大众对于配位化学的认知程度有限。本科普实验借鉴我国传统媒染工艺, 选用植物色素(茜素、苏木素等)对植物纤维染色, 展现“媒染”背后的配位化学。通过该色素与媒染剂中的金属离子络合呈现配合物的丰富颜色; 通过对比实验展示有、无配位作用的染色、固色效果, 体现配位化学的重要作用; 并基于我国非物质文化遗产手工艺——扎染, 呈现出自创扎染作品, 让人们感受化学之美的同时也切身感受匠人智慧和中国手工艺的魅力。同时, 结合生活实际, 设计居家实验方案(以洋葱皮煮水制作染料), 便于大众居家实验, 体现出实验的可推广性。设计适合幼儿及小学生、初高中生、大学生及公众的科普活动。本科普实验将化学、艺术与文化紧密结合, 呈现效果具有可观赏性, 且过程绿色安全、无毒无害。

关键词: 媒染; 配位化学; 扎染; 梯度科普

中图分类号: G64; O6

Unveiling the Artistry of Mordant Dyeing: The Coordination Chemistry Beneath

Ming Li*, Zhaoyin Li, Mengzhu Liu, Shaoxiang Luo

College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130021, China.

Abstract: Coordination chemistry, fundamental to understanding molecular interactions, has played a pivotal role in various fields from ancient dyeing techniques to modern industrial applications. However, public awareness of coordination chemistry remains limited. This interdisciplinary experiment integrates traditional mordant dyeing techniques with coordination chemistry to elucidate the rich colors and complexities behind dyeing processes. Utilizing plant pigments like alizarin and hematoxylin, the experiment showcases the formation of complex compounds through metal ion coordination, emphasizing the pivotal role of coordination chemistry in dyeing and fixation effects. Inspired by China's intangible cultural heritage, tie-dyeing, the experiment further demonstrates the fusion of chemistry, art, and culture through the creation of tie-dye works, showcasing both the beauty of chemistry and the craftsmanship of traditional Chinese handicrafts. Additionally, a home experiment plan utilizing onion skin to produce dyes promotes hands-on experimentation and highlights the experiment's accessibility and applicability to diverse audiences. This comprehensive science popularization initiative caters to young children, students at different educational levels, and the general public, promoting a deeper understanding of chemistry while emphasizing sustainability and safety.

Key Words: Mordant; Coordination chemistry; Tie-dyeing; Gradient popularization of science

配位相互作用，是化学中一个重要的概念，是一种分子、原子、离子之间的相互作用，基于这种作用力形成的化合物称为配合物，是由一个或几个中心原子或中心离子与围绕着它们并与它们结合的一定数量的离子或分子(配体)所组成的^[1]。在我们的生活中，配位化学起着重要的作用，有许多配合物与我们的生存息息相关，比如叶绿素是镁的配合物，人体生长和代谢必需的维生素B12是钴的配合物(图1)，人体中血红蛋白是一种铁的配合物，其运载氧的能力源自于其中铁与氧的配位作用。从人们无意识地应用配位相互作用(如古法染布技艺)发展到现在，配位化学已广泛应用于陶瓷、超导、磁性材料等许多具有高科技含量的领域^[2]。

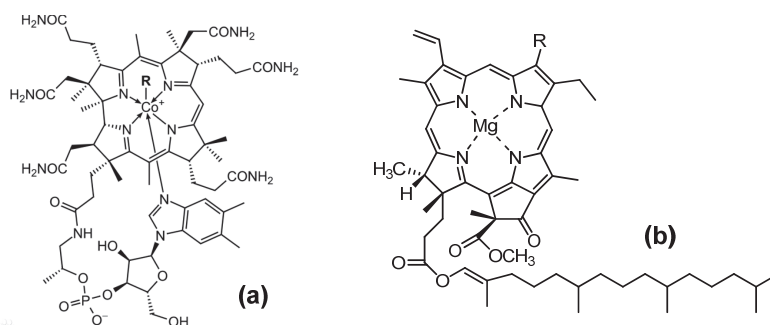


图1 维生素B12 (a)和叶绿素结构的示意图(b)

媒染，是固着染料、提高天然染料上染效果的一种有效手段。其基本原理是：金属离子通过配位作用桥连染料与植物纤维，将颜色固着于织物上^[3]。利用媒染剂进行染色的方法大约在周朝时就已出现，《天工开物·潘石》中记载“然煎水极沸，投矾化之，以之染物，则固结肤膜之间，外水永不入……”，我国的染色技术，传到西方以后，使外国学者感到十分惊讶，他们把这种染色技术称之为“中国术”。但配位相互作用对于非化学专业的人来说，了解认知程度非常有限。

因此，本实验设计借鉴媒染过程、效果以及我国传统媒染技艺向大众展现配位相互作用。以金属类媒染剂(如十二水合硫酸铝钾、六水合氯化铁、五水合硫酸铜等)为桥梁，利用天然染料(如茜素^[4]、苏木素^[5])中酚羟基氧、植物纤维(如棉)上的羟基氧与金属离子配位作用，将染料固着在植物纤维织物上，并通过醋酸洗涤体现有无配位相互作用对于上染、固色效果的影响。实验以茜素、苏木素等低毒性的天然染料为实验原料——便于各年龄段科普对象动手操作。实验以形象直观的上染颜色差别及固色差异，体现配位相互作用力的存在及应用意义——增强科普对象感性认识；不同金属媒染剂与染料配位可形成色彩缤纷的配合物溶液——展现化学之美；科普展示将提供完全居家实验的方案——扩宽科普范围；借鉴我国非物质文化遗产手工艺——扎染，鼓励科普对象自主设计并动手染制工艺品——以此感受化学之趣，同时更深入体会到配位化学对于人们生活的重要作用。

1 实验部分

1.1 实验原理

天然染料茜素、苏木素的主要成分是一种单宁类物质，棉纤维主要成分是纤维素，结构如图2所示，同样富含酚羟基，其富含的羟基便于与媒染剂中的金属离子络合。

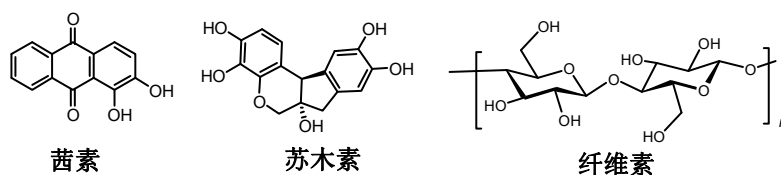


图2 染料茜素、苏木素及棉纤维主要成分结构示意图

媒染原理是金属离子作为中心离子与染料及纤维上的配位基—OH形成配位化合物，使染料、金属和纤维间发生交联^[6]，如图3所示。

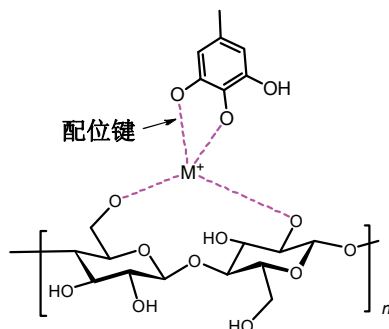


图3 棉纤维-金属-染料作用机理

1.2 试剂或材料

本实验所用试剂见表1。

表1 实验所用试剂

主要试剂	规格	生产厂家
茜素	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
苏木素	95%	上海麦克林生化科技股份有限公司
冰醋酸	≥ 99.5%	西陇科学试剂
十二水合硫酸铝钾(明矾)	分析纯	西陇科学试剂
六水合氯化铁	分析纯	西陇科学试剂
五水合硫酸铜	分析纯	西陇科学试剂

1.3 仪器和表征方法

本实验所用仪器见表2。

表2 实验所用仪器

仪器	仪器型号	制造商
数显加热型磁力搅拌器	MS-H280-Pro	北京大龙DLAB
紫外分光光度计	Cary series UV-VIS-NIR Spectrophotometer	美国Aglient

1.4 实验步骤及现象

1.4.1 染料溶液的配制

(1) 茜素、苏木素染液。

用分析天平称取0.0200 g茜素，0.0100 g苏木素分别放入150 mL锥形瓶中，加入100.0 mL水置于加热器中在80–100 °C水浴加热并搅拌，使二者完全溶解，配制溶液颜色如图4所示。

(2) 洋葱皮染液。

取100.0 g黄洋葱外皮，加入1 L水煮沸约30 min，倾倒出洋葱水即得到洋葱皮染液，如图4所示。

1.4.2 媒染溶液的配制

用分析天平分别称取4.0000 g明矾、六水合氯化铁、五水合硫酸铜放入150 mL锥形瓶中，分别加入100.0 mL水，在80–100 °C水浴中加热并搅拌至其完全溶解，配制媒染溶液颜色如图4所示。



图4 制得茜素、苏木素、洋葱皮染料溶液及媒染溶液

电子版为彩图，下同

1.4.3 不同金属离子与染料配位颜色变化演示实验

分别取10.00 mL茜素染液、苏木素染液和洋葱皮染液于试管中，分别向试管中滴加硫酸铝钾溶液、硫酸铜溶液、氯化铁溶液。观察滴加溶液过程中颜色变化。发现如茜素粉紫色溶液加入硫酸铝钾后，呈西瓜红色，同时产生沉淀。其他媒染剂与染液混合结果如图5所示。

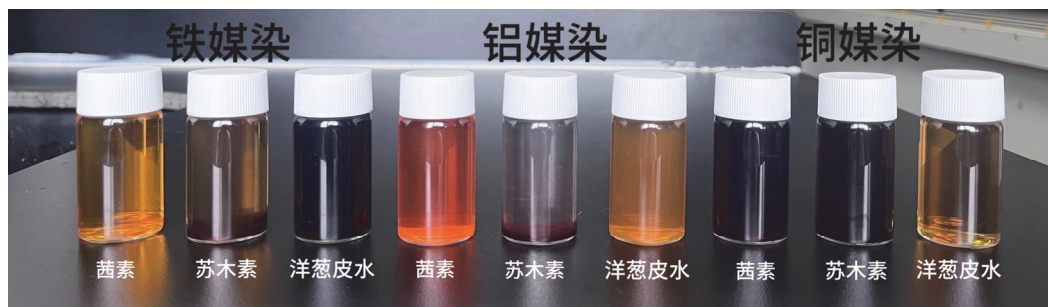


图5 染料与不同金属离子络合后溶液

1.4.4 媒染剂固色效果演示实验

(1) 未加媒染剂。

取40.00 mL茜素染液、苏木素染液和洋葱皮水染液，分别放入100 mL烧杯中，向三个烧杯中放入洁净脱浆的棉布条，再将三个烧杯放至磁力热搅拌台上，使染液与棉布条充分接触(在加热过程中要不断搅拌，防止受色不均)，在80–100 °C下恒温15 min后将棉布条取出，可以观察到，茜素染过的棉布为淡紫色，苏木染液染过的棉布为蓝色，洋葱皮水染过的棉布为淡橙色。经水洗去其表面浮色，再用纯醋酸洗后出现明显褪色现象(图6)。

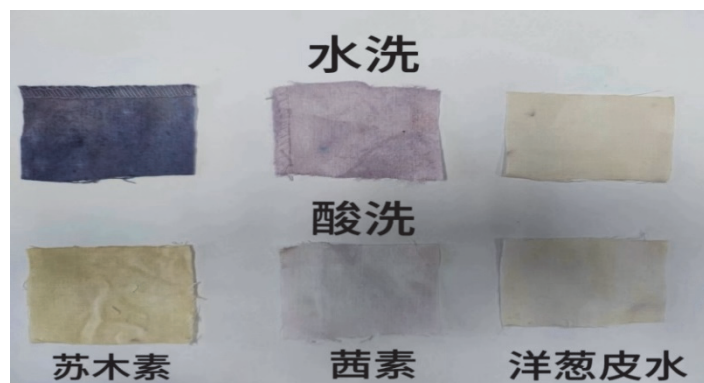


图6 未加媒染剂经水洗和醋酸洗后效果

(2) 加入铝媒染剂。

重复上述实验过程。在加热前，向三个烧杯中分别加入6.00 mL铝媒染剂溶液，再将三个烧杯放至磁力热搅拌台上，在80–100 °C下恒温15 min后将棉布条拿出，可以观察到，在铝媒染剂的影响下，茜素染液染过的棉布为红色，苏木素染液染过的棉布为紫色，洋葱皮水染过的棉布为黄褐色。如图7所示，经水洗去其表面浮色，再用纯醋酸洗后没有出现明显褪色现象，这种固色现象，说明金属离子在染料和织物之间形成配位键，媒染剂在棉纤维与染料之间起到了良好的媒介作用。



图7 加入铝媒染剂后经水洗和醋酸洗后效果

1.4.5 扎染作品

扎染原材料：木质筷子或冰糕棍，橡皮筋，PE手套，棉布，夹子。

以苏木素为例，用分析天平称取0.0400 g苏木素溶于800.0 mL水中，向其中加入24.00 mL质量分数为4%的铝媒染剂，将固定好的棉布放入大烧杯中，棉布固定方法及染布过程如图8所示，使之在磁力热搅拌台上在80–100 °C共热20 min。取出，经洗涤去除浮色，晾干即形成扎染作品(图8)。各采取不同扎法，最终形成不同图案。



图8 苏木素扎染成果

1.4.6 采用紫外-可见光谱表征上染率及不同配合物颜色

该部分实验，可作为有实验条件的高中、非化学专业的大学生作为参考。采用紫外-可见光谱表征茜素、苏木素与不同金属离子络合后水溶液的颜色变化情况。如图9所示，茜素、苏木素和洋葱皮水纯溶液的最大吸收波长以及茜素、苏木素和洋葱皮水分别与铝、铁、铜媒染剂的配合物，它们的水溶液最大吸收波长(λ_{\max})分别为542、484、404、520、434、411、312、372、292、419、292、306 nm。

通过对比,可以发现相同色素与不同金属形成配合物溶液最大吸收波长各不相同,相同金属离子与不同色素配位形成的配合物溶液最大吸收波长也存在较大差异,这种颜色上的差异,是由于形成配合物化学结构上的差异引起的。

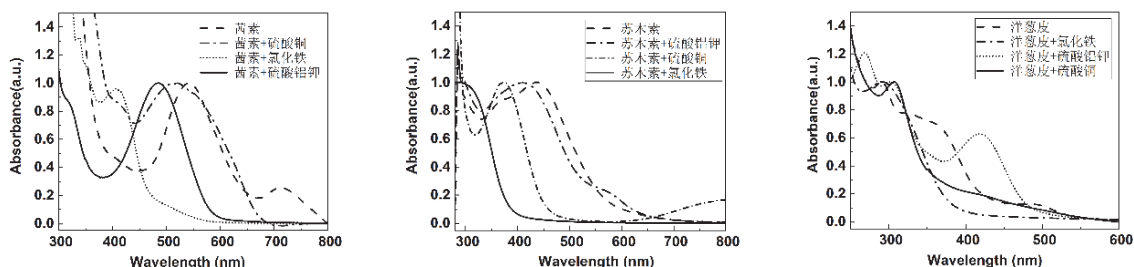


图9 茜素、苏木素和洋葱皮水与不同金属离子络合后水溶液的紫外-可见吸收光谱图

染料溶液上染,即为溶液中染料分子被棉织物吸附,因此,当取走棉织物后染料溶液中染料浓度分子浓度降低(图10)。染料溶液中主要的发色分子为染料分子或染料分子与金属离子(媒染剂)形成的配合物,根据朗伯-比尔定律($A = \epsilon bc$),吸光度与浓度成正比,因此可采用紫外分光光度计表征上染效果,即上染率。此处以茜素为例,分别测试有、无媒染剂,同浓度染料溶液浸染相同面积的棉织物相同时间后的染料溶液吸光度变化,通过 $(A_0 - A)/A_0$ 计算上染率。计算得茜素上染率为18.0%,而茜素加入媒染剂后的上染率达到37.1%,由此可见,加入媒染剂后的上染率明显提升。

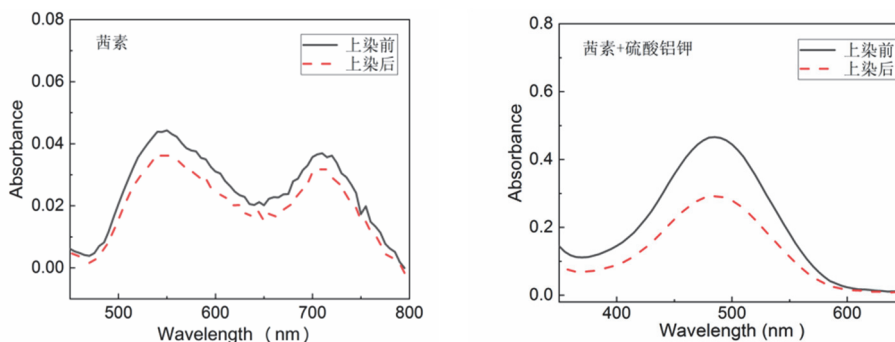


图10 茜素及茜素添加硫酸铝钾样品上染前后水溶液的紫外-可见吸收光谱图

2 科普展示和互动方案

2.1 科普地点及对象

本科普实验对展示地点要求低,实验操作简便。

主要步骤:配制染料溶液,将布料放入染料中加热15–30 min取出,清水冲洗、晾干即可。用时较短,而且颜色变化明显。

主要地点:实验操作过程涉及称量、加热,除紫外光谱测试表征步骤外无特殊实验场景需求,科普实验可在室内、室外进行。

主要对象:对生活抱有好奇,期待新知识和科学乐趣的人群皆可参与。我们将受众划分为幼儿与小學生、大众群体、初高中生群体以及大学生群体四类,设计不同方案,分层次科普媒染相关原理,力求科普范围最大化。

2.2 科普内容

2.2.1 幼儿与小學生

幼儿和小學生对化学知识涉猎不多,因此我们可以在广场上、学校里以展示现象为主:

- 1) 通过现场滴加溶液的形式展示不同媒染剂与不同染料结合形成配合物过程的颜色变化(现象如图5);
- 2) 展示对比有无媒染剂对于棉布的染色效果差异(图11);
- 3) 在有家长、老师的协助下,小学生可亲手滴加溶液,观察颜色变化过程,并可自主设计颜色搭配进行染布、扎染作品,让他们亲身感受化学之美与化学之趣。

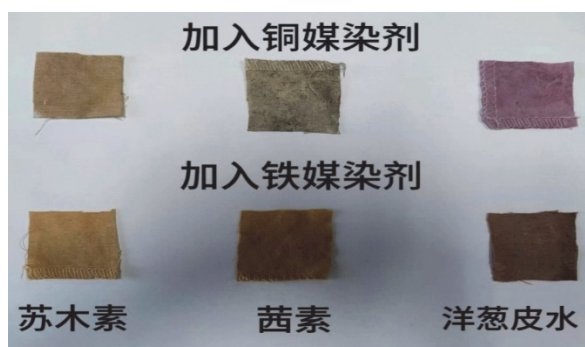


图11 铜、铁媒染剂与苏木素、洋葱水和茜素上染棉纤维的效果对比图

2.2.2 大众群体

制作居家实验视频:我们在向此类群体展示颜色变化的同时,介绍推广居家自制染液的方法、结合实验现象提出配位化学概念。例如生活中的黄洋葱皮,用其煮水便可得到简易染液,加入明矾上染纤维,亦可对比有无媒染剂的上染效果(如图6、图7洋葱皮染色效果差异),体现配位化学重要作用。

居家实验所需原材料及器皿:洋葱皮、明矾、养生壶、一次性筷子、一次性杯或碗(根据拟染布大小形状选择)、橡皮筋及夹子(扎染需要),洋葱皮用量、煮水后溶液颜色及染布效果如图12所示。

将实验场景推广至千家万户,鼓励大众动手制作,反映出化学取之于生活,并能用之于生活。



图12 洋葱皮染液居家自制及染布效果示意图

2.2.3 初高中生群体

初高中生对化学基本常识与知识已经有一定了解, 开设讲座介绍原理及开展科技实验活动, 理论与实践相结合介绍配位作用:

1) 开设讲座介绍配位作用基本原理及具体媒染原理及意义, 拓展介绍其他配位作用在生活中、生命体内的重要作用。

2) 介绍基于配位作用的媒染过程, 对比不加媒染剂和加媒染剂的染色效果与固色效果, 引导他们思考加了媒染剂后不褪色的原因。

3) 根据他们的喜好, 任意选择染料与媒染剂自由搭配, 激发学生们的想象力和创造力, 引导他们思考化学相关原理, 感受化学在人们生活中起到的重要作用及积极影响。

2.2.4 非化学专业大学生群体

非化学专业大学生群体的化学知识储备较多, 在介绍配位原理基础上, 将实验现象与仪器表征结果相联系, 深入思考配位作用相关基础知识, 将感性认识与表征量化相结合展现结构与性能的关系, 引导其透过现象关注本质, 建立科学思维。

1) 开设讲座, 介绍茜素、苏木素的结构特点, 与各种金属离子配位形成络合物的原理(无机化学相关知识点)及颜色变化原因(结构化学相关知识点)。

2) 利用紫外-可见分光光度计表征并计算有无媒染剂的染料上染率(仪器分析相关知识点)。

3) 对感兴趣的同学, 可引导其进一步地思考对于其他织物如动物纤维(羊毛、蚕丝)合成纤维(涤纶、腈纶)媒染是否仍能起到类似作用, 引导其设计相关实验验证自己想法——培养学生综合运用基础理论解决问题的能力。

3 结语

本科普实验以天然染料利用媒染作用上染纤维为展现形式, 介绍配位相互作用的基本原理; 不仅让参与者了解到古法媒染染布的原理, 还结合中国非遗手工艺——扎染, 让他们亲自动手染布, 形成DIY艺术作品。通过颜色变化增强视觉美感, 体会化学之美与化学之趣。进行梯度科普, 向不同知识层次的人群展现化学给人们生活带来积极影响的同时, 我们从实验室推广至日常生活中, 可居家实验, 选用如洋葱皮、养生壶等生活中常见物品即可完成实验, 达到实验目的, 让实验更贴近生活, 让人们更切身地体会化学对于人们生活的积极作用。

4 特点/特色/创新性声明

- 1) 基于配位作用呈现缤纷色彩, 结合非遗扎染艺术——展现化学之美、化学之趣;
- 2) 源于古且用于今的媒染固着——展现化学对于生活的重要作用;
- 3) 染料取之于自然——展现实验安全、绿色环保。

参 考 文 献

- [1] 孙为银. 配位化学. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 殷卫峰, 欧植泽, 高云燕, 刘丽华, 金咪咪, 郝平. 材料导报, 2010, 24 (9), 50.
- [3] 张弛, 崔永珠. 针织工业, 2009, No. 1, 75.
- [4] 杨东洁, 郑光洪. 丝绸, 2000, No. 12, 19.
- [5] 卢声. 纺织学报, 2013, 34 (10), 96.
- [6] 单国华, 赵涛, 贾丽霞, 肖远淑, 刘瑞, 刘慧敏, 薛宁宁, 柳疆梅, 张曼宁. 染整技术, 2018, 40 (7), 8.