

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ КОМБИНИРОВАННЫХ ХРОМЦИНКОВЫХ ДУБИТЕЛЕЙ

И.Е. Новиков, В.И. Чурсин

Илья Евгеньевич Новиков*, Вячеслав Иванович Чурсин (ORCID 0000-0002-0068-3441)

Кафедра технологии кожи и меха, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, ул. Садовническая, 33, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: nic777@inbox.ru*, mars8848@rambler.ru

В работе методом восстановления бихромата калия в кислой среде в присутствии солей цинка получены комбинированные дубители Цихром С (с сульфатом цинка) и Цихром А (с ацетатом цинка). В качестве восстановителя использована глюкоза. Полноту восстановления шестивалентного хрома определяли по реакции с дифенилкарбазидом. Соотношения компонентов при синтезе дубителей выбраны по результатам исследования комплексообразования в растворах хромового дубителя и солей цинка, выполненного ранее. Полученные дубители высушивали до порошкообразного состояния и анализировали содержание в них оксида хрома и оксида цинка. Растворимость сухих дубителей в воде определяли по значениям рН и электропроводности. Методами дериватографии и колоночной ионообменной хроматографии исследованы свойства и фракционный состав комбинированных дубителей. Термические испытания подтвердили присутствие в составе дубителей хрома и цинка, а также позволили определить влияние аниона цинковой соли на процесс разложения комбинированных дубителей. С использованием метода ионообменной хроматографии, дополненным спектрофотометрией при характерных для соединений хрома длинах волн 420 и 580 нм, установлен фракционный состав синтезированных дубителей. Показано, что во всех дубителях присутствуют шесть фракций, отличающихся величиной заряда комплекса и соотношением атомов хрома и цинка. Установлено отсутствие атомов цинка в катионных комплексах с зарядом 4+ и 5+ и представлены структурные формулы таких соединений. Рассчитано процентное содержание каждой фракции в дубителе и показано влияние соли цинка на соотношение между нейтральными, анионными и катионными комплексами. Представлены спектральные характеристики отдельных фракций дубителей. Дана оценка перспективности использования комбинированных хромцинковых дубителей в кожевенной технологии и влияния фракционного состава на их проникающую и дубящую способность.

Ключевые слова: хромовый дубитель, соли цинка, спектрофотометрия, дериватография, ионообменная хроматография, комплексные гетероядерные соединения

STUDY OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF COMBINED CHROME-ZINC TANNING AGENTS

I.E. Novikov, V.I. Chursin

Ilya E. Novikov*, Vyacheslav I. Chursin (ORCID 0000-0002-0068-3441)

Department of Leather and Fur Technology, A.N. Kosygin Russian State University, Sadovnicheskaya st., 33, build. 1, Moscow, 117997, Russia

E-mail: nic777@inbox.ru*, mars8848@rambler.ru

In this work, the combined tanning agents Cichrome C (with zinc sulfate) and Cichrome A (with zinc acetate) were obtained by the reduction of potassium dichromate in an acidic medium in the presence of zinc salts. Glucose was used as a reducing agent. The completeness of the reduction

of hexavalent chromium was determined by reaction with diphenylcarbazide. The ratios of components in the synthesis of tanning agents were selected based on the results of a study of complex formation in solutions of chromium tanning agent and zinc salts, performed earlier. The resulting tanning agents were dried to a powder state and the content of chromium oxide and zinc oxide in them was analyzed. The solubility of dry tanning agents in water was determined by pH and electrical conductivity values. The properties and fractional composition of combined tanning agents were studied using derivatography and column ion-exchange chromatography methods. Thermal tests confirmed the presence of chromium and zinc in the tanning agents, and also made it possible to determine the effect of the zinc salt anion on the decomposition process of the combined tanning agents. Using the method of ion exchange chromatography, supplemented by spectrophotometry at wavelengths of 420 and 580 nm characteristic of chromium compounds, the fractional composition of the synthesized tanning agents was established. It has been shown that all tanning agents contain six fractions, differing in the amount of charge of the complex and the ratio of chromium and zinc atoms. The absence of zinc atoms in cationic complexes with a charge of 4+ and 5+ has been established, and the structural formulas of such compounds are presented. The percentage content of each fraction in the tanning agent was calculated and the effect of zinc salt on the ratio between neutral, anionic and cationic complexes was shown. The spectral characteristics of individual tanning agent fractions are presented. The prospects for using combined chromium-zinc tanning agents in leather technology and the influence of the fractional composition on their penetrating and tanning ability are assessed.

Key words: chromium tanning agent, zinc salts, spectrophotometry, derivatography, ion-exchange chromatography, complex heteronuclear compounds

Для цитирования:

Новиков И.Е., Чурсин В.И. Исследование состава и свойств комбинированных хромцинковых дубителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 37–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6934.

For citation:

Novikov I.E., Chursin V.I. Study of the composition and properties of combined chrome-zinc tanning agents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 4. P. 37–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6934.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание исследователей и практиков к разработке комбинированных дубителей связано с необходимостью улучшения экологической обстановки на промышленных предприятиях за счет снижения использования соединений хрома. Присутствие в обрабатываемых растворах и сточных водах кожевенных предприятий соединений трехвалентного хрома (Cr^{3+}), из которых, при определенных условиях, могут образовываться и соли шестивалентного хрома (Cr^{6+}), относящиеся к канцерогенным соединениям, требует значительных технологических и финансовых затрат на их очистку [1, 2]. В ряде работ по созданию комбинированных дубителей, наряду с дубящими соединениями хрома предложено использовать неорганические дубители, такие как соли алюминия, титана и циркония, так и органические дубители [3, 4].

В работе [5] показано, что комбинированное цинк-алюминиевое дубление или цинк-растительное дубление позволяет получать кожу с температурой сваривания более 90 °С. Цинк относится

к нетоксичным соединениям – допустимое содержание цинка в сточных водах в 2 раза выше, чем Cr^{3+} , и в 20 раз выше, чем Cr^{6+} [5]. Способность цинка к образованию комплексов известна и описана в литературе [6]. Таким образом, разработку и использование комбинированного дубителя на основе солей цинка и дубящих соединений хрома следует признать наиболее перспективным направлением исследований. Этот подход интересен тем, что при его реализации, наряду с минимизацией загрязнения сточных вод соединениями хрома, можно сохранить уникальные качественные характеристики, присущие козам хромового дубления (мягкость, эластичность, термостабильность, способность к окрашиванию).

Получать комбинированные дубители можно методом смешения растворов исходных компонентов или путем восстановления солей шестивалентного хрома в присутствии солей комплексообразующих металлов. Реакция восстановления бихромата натрия при использовании сахаров протекает с выделением тепла, включает несколько стадий,

на которых образуются промежуточные соединения хрома различной валентности [7]. На свойства полученного дубителя влияют температура реакции, соотношение реагентов, последовательность и скорость введения кислоты и восстановителя, поскольку процесс идет при низких значениях pH [8]. Возможность получения комбинированных дубителей на основе бихромата натрия, сульфата цинка и силиката натрия, маскированных адипиновой и фталевой кислотами, показана в работе [9], однако состав и свойства их не приведены.

Ранее нами были изучены закономерности и механизм взаимодействия в водных растворах хромового дубителя и солей цинка, в том числе в присутствии маскирующих добавок [10]. Соотношение компонентов в полученных гетероядерных комплексах в зависимости от соли цинка, установленное методом изомольных серий, для сульфата цинка составило 1:1, для ацетата цинка 4:1. Получение комбинированных дубителей на основе солей хрома и цинка и исследование их свойств и состава является основной целью настоящей работы, поскольку это во многом определяет условия их практического использования и свойства готовой кожи. В литературе данных по этому вопросу не обнаружено.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследований использовали бихромат калия (ТУ 2214-001-239325568-04) производства АО «Русский хром 1915», сульфат цинка семиводный «Ч» (ГОСТ 4174-77), ацетат цинка двухводный «Ч» производства ООО "НПФ Невский химик" (ГОСТ 5823-78). Содержание цинка в растворе определяли трилонометрически в присутствии индикатора метилового оранжевого [6]. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера 150МИ. Получение комбинированных дубителей осуществляли по следующей методике: рассчитанные количества бихромата калия, сульфата или ацетата цинка, предварительно растворенные в горячей воде, помещали в термостойкий химический стакан емкостью 500 мл и перемешивали на магнитной мешалке. К этой смеси медленно приливали расчетное количество концентрированной серной кислоты и перемешивали в течение 15 мин. Расчетное количество раствора глюкозы вводили небольшими порциями во избежание перегрева и разбрызгивания смеси. Синтез проводили в вытяжном шкафу на кипящей водяной бане до полного восстановления хрома (VI), которое определяли по стандартной методике с дифенилкарбазидом (ГОСТ Р ИСО 17075-2008).

Расчетные количества компонентов для синтеза дубителя Цихром С составили (г): бихромат натрия 36,3; сульфат цинка 75,0; серная кислота 33; глюкоза 11. Расчетные количества компонентов для синтеза дубителя Цихром А составили (г): бихромат натрия 68,4; ацетат цинка 35,0; серная кислота 63; глюкоза 21. Порошкообразные хромцинкавые дубители получали высушиванием продуктов синтеза при температуре 60-65 °С. Дериватографический анализ образцов проводили на термоанализаторе SDT Q 600 в интервале температур 40-900 °С и скорости нагрева 10 °С/мин. Масса образцов составляла 10-15 мг. Исследование состава комбинированных дубителей методом ионообменной хроматографии проводили согласно методике [11]. В качестве катионита использовалась многофункциональная сильнокислотная смола КУ-2-8, помещенная, после предварительной активации, в хроматографические колонки с внутренним диаметром 2,0 см и высотой 50 см. Элюирование осуществляли последовательно: водой; 0,5 моль/л NaClO₄; 1,0 моль/л NaClO₄; 2,0 моль/л NaClO₄; 1,0 моль/л HCl; 2,0 моль/л HCl; и концентрированной HCl. Полученные фракции исследовали на спектрофотометре UV1900 UV-Vis при длине волны 420 нм и 580 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [10] исследовано влияние соотношения соединений хрома и солей цинка на процесс комплексообразования и определены экстремальные точки на зависимости выхода комплекса от состава раствора. Эти точки соответствуют максимально возможной концентрации смешанного комплекса, а ее положение связано со стехиометрическим соотношением компонентов. Методом изомольных серий по результатам спектрофотометрии установлено, что максимальный выход гетероядерных комплексов при смешении растворов хромового дубителя и солей цинка наблюдается при соотношении компонентов соответственно (1:1) для сульфата цинка и (4:1) для ацетата цинка. При синтезе комбинированных дубителей восстановлением бихромата натрия в присутствии солей цинка были приняты эти соотношения компонентов, пересчитанные на содержание оксида хрома и оксидов цинка в исходных соединениях. Хромцинкавые дубители, полученные с использованием сульфата цинка, обозначили как Цихром С, а на основе ацетата цинка – Цихром А.

Поскольку в производственных условиях для дубления используются сухие хромовые дубители, полученные в результате синтеза продукты

были высушены до порошкообразного состояния. В высушенных образцах дубителей определены основные показатели по ТУ2141-033-54138686-2003, в сравнении с промышленно выпускаемым хромовым дубителем СХД (АО «Русский хром 1915») (табл. 1).

Из данных химического анализа дубителей (табл.1) можно сделать вывод, что общее содержание оксидов металлов в дубителях составляет порядка 48-49%, а содержание оксида хрома на 5-6% выше, по сравнению с промышленным дубителем. Более низкие значения основности синтезированных дубителей, вероятно, обусловлены замещением гидроксильных групп во внутренней сфере

гетероядерного комплекса на соответственно сульфо- и ацетатные лиганды.

Одним из важнейших свойств, определяющих практическое использование комбинированных дубителей, является их способность растворяться в воде. При растворении порошкообразных дубителей в водной среде кристаллическая решетка твердого вещества разрушается, и комплексы диссоциируют с образованием комплексного иона и ионов внешней сферы. Изменение состава внутренней сферы гетероядерного комплекса протекает во времени, при этом внутрисферные лиганды переходят в раствор в течение определенного времени.

Таблица 1

Основные характеристики комбинированных дубителей
Table 1. The main characteristics of combined tanning agents

Дубитель	Содержание оксида хрома, масс. %	Содержание оксида цинка, масс %	Значение pH 5%-го раствора	Основность, %
Цихром С	30,01	18,25	2,7	27,2
Цихром А	31,38	17,5	2,8	34,05
СХД	25,0	-	2,5	38,27

На рис. 1 представлены данные по изменению значений pH и электропроводности в процессе растворения гетероядерных хромцинкавых комплексов.

При исследовании кинетики растворения сухих дубителей в воде в первый период времени отмечается резкое снижение pH и рост значений электропроводности, при этом максимальные значения этих показателей достигаются в течение 8-10 мин (рис. 1). При растворении в воде гетероядерные комплексы подвергаются электролитической диссоциации, которая протекает поэтапно [12]. На первом этапе в раствор переходят внешнесферные ионы, и только затем лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплекса и более прочно связанные с атомами комплексообразователей. В результате гидратации комплексов и изменения их состава за счет выхода внутрисферных лигандов во внешнюю сферу комплекса и далее в раствор, значение pH раствора снижается, а электропроводность увеличивается в соответствии с ионной силой сульфо- и ацетатных групп (рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о хорошей растворимости гетероядерных комбинированных дубителей, что является одним из основных условий, обеспечивающих диффузию дубителя в структуру дермы.

Исследование температурных характеристик полученных смесовых дубителей также пред-

ставляет несомненный интерес, поскольку позволяет проследить изменение массы и обнаружить эффекты, соответствующие определенным температурам, на основании чего можно сделать выводы о различиях в химическом составе гетероядерных дубителей, полученных в присутствии сульфата и ацетата цинка.

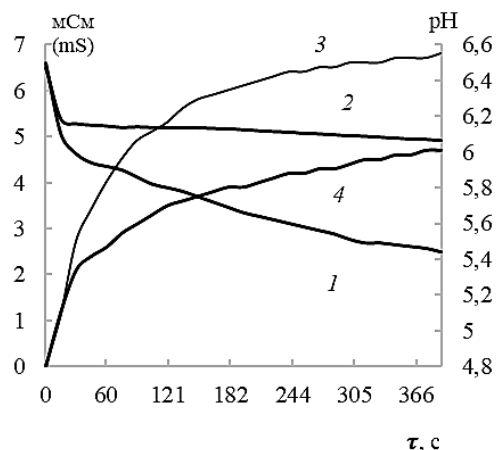


Рис. 1. Кинетика растворения комбинированных дубителей по изменению pH (1,2) и электропроводности (3,4) растворов Цихрома С (1,3) и Цихрома А (2,4)

Fig. 1. Kinetics of dissolution of combined tanning agents according to changes in pH (1.2) and electrical conductivity (3.4) of solutions of Cychrome C (1.3) and Cychrome A (2.4)

Результаты, полученные методом дериватографии, представлены на рис. 2 и 3.

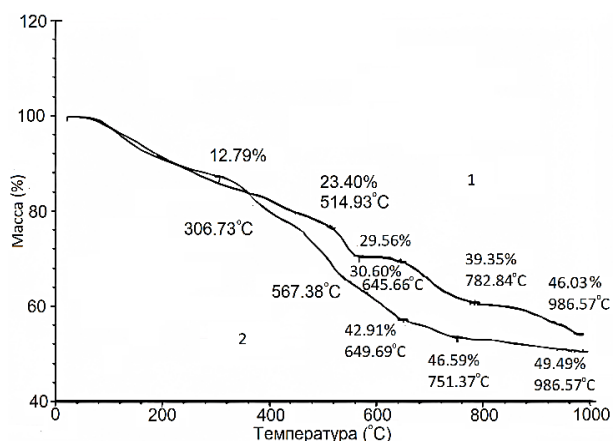


Рис. 2. Кривые ТГ комбинированных дубителей Цихром С (1) и Цихром А (2)

Fig. 2. TG curves of combined tanning agents Zychrome C (1) and Zychrome A (2)

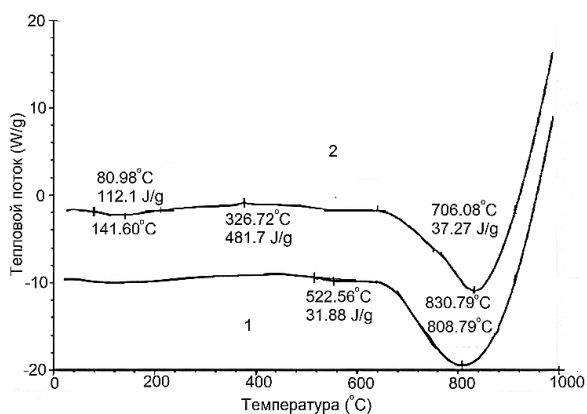


Рис. 3. Кривые ДТА комбинированных дубителей Цихром С (1) и Цихром А (2)

Fig. 3. DTA curves of combined tanning agents Zychrome C (1) and Zychrome A (2)

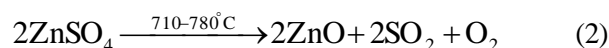
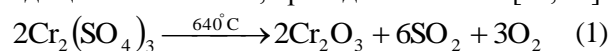
Согласно зависимостям изменения массы образцов, приведенным на рис. 2, основные различия для синтезированных дубителей наблюдаются при достижении температуры 300 °С и выше. До этого термограммы практически не различаются, а потеря массы обусловлена дегидратацией образцов, то есть удалением адсорбционной и кристаллизационной влаги [13, 14].

Термический распад дубителей, по данным термограмм, протекает в несколько стадий, на что указывают изменение массы дубителей и эффекты, обнаруживаемые на кривой ДТА. Однако характер зависимостей для Цихрома С и Цихрома А существенно различается, что связано с разрывом координационных связей лигандов с атомами хрома и цинка. Так, процесс термической деструкции образца Цихрома А характеризуется экзотермическим эффектом с максимумом при 326 °С и потерей массы, обусловленной разложением ацетатных

лигандов, входящих в состав гетероядерного комплекса, и образованием газообразных продуктов [14].

Ступенчатый характер зависимости ТГА для дубителя Цихром С можно объяснить разрывом координационных связей сульфат-ионов с атомами цинка и хрома, различающихся по степени сродства к этим атомам [15, 16]. Эти процессы происходят в интервале температур 520-640 °С и сопровождаются незначительным эндотермическим эффектом, фиксируемым как для Цихрома С, так и для Цихрома А, поскольку и в этом комбинированном дубителе присутствуют только сульфогруппы.

На заключительной стадии деструкции образцов наблюдается потеря массы, связанная с разложением сернокислых солей до диоксида хрома и оксида цинка по схемам, приведенным ниже [13, 15]:



На кривых ДТА исследуемых образцов эти процессы проявляются в виде ярко выраженных эндотермических эффектов. Причем для дубителя Цихром С эндотермический пик более широкий с максимумом при 808 °С, а для Цихрома А – узкий с максимумом при 830 °С, что связано с меньшим содержанием сульфогрупп в этом дубителе, и, вероятно, с более высокой температурой разложения сульфата цинка.

По данным [16] сульфат цинка теряет сульфогруппу при температуре 260 °С. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что потеря массы синтезированных дубителей происходит при температуре выше 520 °С, что позволяет сделать вывод о составе дубителя, в том числе о присутствии сульфогруппы во внутренней сфере гетероядерного комплекса. В целом, если принимать во внимание термическую устойчивость солей хрома и солей цинка в форме сульфатов и ацетатов [13-17], то, как следует из приведенных данных, термические характеристики комбинированных дубителей намного превосходят характеристики исходных солей, что подтверждает факт образования гетероядерных гетеролигандных хром-цинковых комплексов.

В работах [11, 18] показано, что для исследования состава хромовых дубителей и их растворов можно использовать ионообменную хроматографию. Предпринимались попытки разделить и выделить различные по заряду комплексы, присутствующие в хромовых дубителях в зависимости от метода их получения, поскольку существуют теоретические положения и практические данные о раз-

личной дубящей способности катионных, нейтральных и анионных комплексов хрома [19]. В связи с тем, что информации о составе комбинированных дубителей в специальной литературе не обнаружено, нами проведены исследования фракционного состава смесовых комбинированных дубителей методом ионообменной колоночной хроматографии. Методика и условия проведения хроматографического анализа изложена выше. Результаты анализа смесовых дубителей представлены на рис. 4.

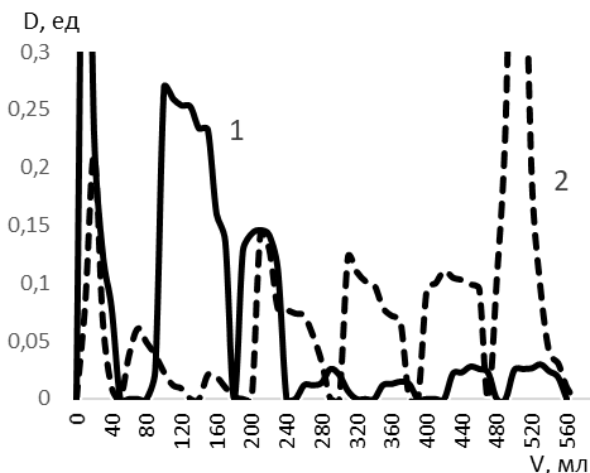


Рис. 4. Хроматограммы смесовых дубителей: Цихром С (1), Цихром А (2)
 Fig. 4. Chromatograms of mixed tanning agents: Zychrome C (1), Zychrome A (2)

В соответствии с результатами, представленными на хроматограммах (рис. 4), можно сделать вывод, что в растворах исследованных дубителей присутствуют шесть фракций. Согласно данным, приведенным в литературных источниках [11, 18-20], пики на хроматограммах можно идентифицировать с анионными, нейтральными и положительно заряженными гетероядерными комплексами, отличающимися величиной заряда, поскольку каждая последующая фракция извлекается из колонки элюэнтном с большей ионной силой. Процентное содержание каждого из комплексов рассчитывали, исходя из площади конкретного пика и общей площади хроматограммы. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Анализ представленных в табл. 2 данных свидетельствует о существенной разнице между промышленным дубителем СХД, и комбинированными дубителями Цихром С и Цихром А. Прежде всего, это значительная доля анионных и нейтральных комплексов в дубителе Цихром С, составляющая в сумме более 70%, в то время как доля этих комплексов в стандартном хромовом дубителе составляет порядка 30%.

Таблица 2

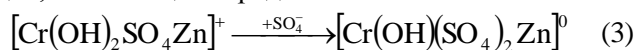
Содержание отдельных фракций (%) в комбинированных дубителях

Table 2. The content of individual fractions (%) in combined tanning agents

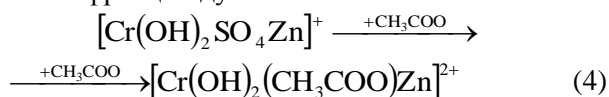
Заряд комплекса	Цихром С	Цихром А	СХД
Анионный	28,38	9,25	27,34
Нейтральный	43,00	0,82	2,83
+	16,22	2,33	6,62
++	2,87	14,61	8,8
+++	2,01	14,10	9,53
++++	3,42	14,70	8,83
+++++	4,06	36,76	35,97

Как было показано ранее при исследовании состава комплексов методом спектроскопии [10], в растворах хромового дубителя и солей хрома наблюдается образование гетероядерных хромцинковых комплексов.

Можно предположить, что значительное количество нейтральных и анионных комплексов обусловлено присутствием в гетероядерных комплексах большего количества сульфатных лигандов, снижающих заряд комплекса.



В работе [20] приведены данные о влиянии различных факторов на заряд и структуру комплексных соединений хрома, которые позволяют интерпретировать результаты исследования фракционного состава дубителя Цихром А. Как следует из табл. 2, доля катионных комплексов в этом дубителе составляет порядка 90%, при этом отмечается увеличение доли фракций с более высоким зарядом. Согласно общим теоретическим представлениям [20], ацетатная группа характеризуется более высоким сродством к атомам хрома и цинка, чем сульфатная группа, поэтому она может внедряться во внутреннюю сферу гетероядерного комплекса, вытесняя сульфатную. Это, в свою очередь, приводит к увеличению положительного заряда катионных фракций дубителя по схеме:



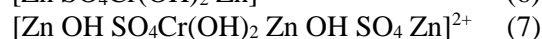
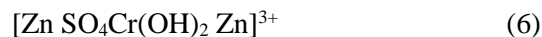
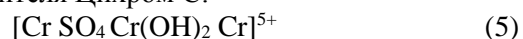
В дубителе Цихром А комплексы с зарядом +5 составляют 36,76%, что несколько выше, чем содержание этой фракции в промышленном дубителе СХД.

Известно, что наиболее реакционноспособными по отношению к коллагену являются катионные комплексы хрома, а лучшей проникающей способностью обладают анионные и нейтральные комплексы. Таким образом, результаты хроматографического анализа, позволившие определить

фракционный состав комбинированных дубителей, дают основание для интерпретации экспериментальных данных при исследовании процессов диффузии и связывания дубителей в реальных условиях процесса дубления.

В табл. 3 приведены результаты химического анализа содержания цинка и хрома в отдельных фракциях комбинированных дубителей, полученных методом ионообменной хроматографии. Как видно, для исследованных дубителей характерно отсутствие цинка в катионных комплексах с зарядом +4 и +5.

В качестве примера можно привести упрощенные структурные формулы катионных комплексов, образованных только атомами хрома [19, 20], и гетероядерных хромцинкавых комплексов в составе дубителя Цихром С:



Справедливость представленных формул подтверждается данными о содержании хрома и цинка в этих фракциях в соотношениях соответственно 1:2 и 1:3 (табл. 3).

Известно, что заряд комплексного соединения определяется количеством и составом внутрисферных лигандов, а также зарядом центрального атома [17, 20]. Присутствие в составе дубителя Цихром А ацетатных групп является причиной увеличения доли положительно заряженных фракций, причем преимущественно при соотношении хром:цинк, как 1:1. Этому способствует насыщение гетероядерного комплекса ацетатными лигандами за счет термодинамически более выгодного хелатирования катионов хрома и цинка анионами алифатической кислоты.

Таблица 3

Содержание хрома и цинка в отдельных фракциях комбинированных дубителей
Table 3. The content of chromium and zinc in individual fractions of combined tanning agents

Заряд комплекса	Цихром С		Цихром А	
	Содержание хрома, %	Содержание цинка, %	Содержание хрома, %	Содержание цинка, %
Анионный	0,03	0,02	0,02	0,01
Нейтральный	0,02	0,03	0,03	-
+	0,04	0,05	0,04	0,03
++	0,02	0,06	0,04	0,05
+++	0,02	0,04	0,03	0,04
++++	0,04	-	0,03	-
+++++	0,02	-	0,07	-

При рассмотрении спектральных характеристик отдельных фракций комбинированных дубителей установлено, что два характерных для дубящих солей хрома максимума при 420 и 580 нм в спектре поглощения комбинированных дубителей сохраняются, но претерпевают некоторые изменения. Как следует из данных, представленных в табл. 4, на примере дубителя Цихром С, полоса поглощения при 420 нм смещается в сторону более низких значений при переходе от анионных и нейтральных комплексов к катионным.

Эта тенденция отмечается также для дубителя Цихром А. Однако в последних фракциях дубителей с зарядом +4 и +5, не содержащих соли цинка, наблюдается некоторое увеличение максимума поглощения. При этом максимум поглощения в длинноволновой области спектра практически не меняется.

Приведенные в табл. 4 значения оптической плотности для катионных комплексов с заря-

дом +3 и выше в коротковолновой области повышаются, а в длинноволновой области снижаются для всех фракций. В специальной литературе [19, 20] увеличение соотношения D_1/D_2 связывают с увеличением заряда хромового комплекса вследствие образования многоядерных комплексных соединений хрома.

Таблица 4

Спектральные характеристики фракций дубителя Цихром С
Table 4. Spectral characteristics of tanning agent Zichrome C

Заряд комплекса	λ_1	D1	λ_2	D2	D1/D2
Анионный	407	0,156	573	0,112	1,39
Нейтральный	414	0,050	575	0,042	1,19
+	414	0,033	575	0,025	1,32
++	407	0,040	575	0,027	1,48
+++	334	0,442	575	0,017	26,00
++++	335	0,732	575	0,018	40,68
+++++	358	4,639	603	0,014	331,36

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты экспериментальных исследований комбинированных дубителей с привлечением современных физико-химических методов позволяют сделать следующие выводы:

- восстановление бихромата натрия в присутствии солей цинка позволяет получить комбинированные дубители, содержащие гетероядерные разнолигандные комплексы;

- определено влияние компонентного состава на термические характеристики комбинированных дубителей и показана роль лигандов в последовательной деструкции гетероядерных комплексов при нагреве;

- установлен фракционный состав комплексов, присутствующих в комбинированных дубителях и соотношение цинка и хрома в гетероядерных комплексах.

Полученные экспериментальные данные являются научным обоснованием при разработке

технологических режимов применения хромцинка дубителей в производстве кожи с высокими экологическими характеристиками, за счет снижения содержания хрома в коже и отработанных растворах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность лаборатории физико-химии коллоидных систем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors are grateful to the Laboratory of Physical Chemistry of Colloidal Systems of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after V.I. A.N. Frumkin of the Russian Academy of Sciences.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Josep M. Morera, Esther Bartolí, Roberto Chico, Cristian Solé, Luisa F. Cabeza.** Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process reusing the tanning floats. *J. Cleaner Prod.* 2011. V. 19. N 17–18. P. 2128-2132. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.07.018.
2. **El-Khateeba M.A., El-Shahat H.A., Nashyb N.A., Abdel Ghany, Ahmed M. Awad.** Environmental impact elimination of chrome tanning effluent using electrocoagulation process assisted by chemical oxidation. *Desalin. Water Treat.* 2017. V. 65. N 3. P. 147–152. DOI: 10.5004/dwt.2017.20250.
3. **Badar M., Saeed M., Batool F.** Treatment Plant for Chromium Recovery From Tannery Waste Water. *IJEAB.* 2016. V. 1. N 3. P. 559-564. DOI: 10.22161/ijeab/1.3.38.
4. **Чурсин В.И.** Технологические процессы и экология кожевенного производства. М.: РГУ им. А.Н.Косыгина. 2019. 161 с.
5. **Madhan B., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U.** New chromium-zinc tanning agent: A viable option for less chrome technology. *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* 2002. V. 97. N 5. P. 189-196.
6. **Шачнева Е.Ю., Зухайраева А.С.** Основные методы определения цинка. *Астрахан. Вестн. эколог. образования.* 2015. № 2 (32). С. 122-124.
7. **Чурсин В.И., Зайцева А.О.** Синтез хромового дубителя в присутствии олиго- и полисахаридов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 63-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6350.
8. **Чурсин В.И., Андриевская О.К.** Восстановление бихромата натрия в присутствии растительных компонентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 77-84. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5378.
9. **Fernando A. Bertoni, Sebastian E. Bell, Juan C. González, Luis F. Sala.** Reduction of hypervalent chromium in acidic media by alginic acid. *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 114. N 12. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.065.

REFERENCES

1. **Josep M. Morera, Esther Bartolí, Roberto Chico, Cristian Solé, Luisa F. Cabeza.** Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process reusing the tanning floats. *J. Cleaner Prod.* 2011. V. 19. N 17–18. P. 2128-2132. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.07.018.
2. **El-Khateeba M.A., El-Shahat H.A., Nashyb N.A., Abdel Ghany, Ahmed M. Awad.** Environmental impact elimination of chrome tanning effluent using electrocoagulation process assisted by chemical oxidation. *Desalin. Water Treat.* 2017. V. 65. N 3. P. 147–152. DOI: 10.5004/dwt.2017.20250.
3. **Badar M., Saeed M., Batool F.** Treatment Plant for Chromium Recovery From Tannery Waste Water. *IJEAB.* 2016. V. 1. N 3. P. 559-564. DOI: 10.22161/ijeab/1.3.38.
4. **Chursin V.I.** Technological processes and ecology of leather production: monografiya. M. FGBOU VO "RGU im. A.N.Kosygina" 2019. 161 p. (in Russian)
5. **Madhan B., Fathima N.N., Rao J.R., Nair B.U.** New chromium-zinc tanning agent: A viable option for less chrome technology. *J. Am. Leath. Chem. Assoc.* 2002. V. 97. N 5. P. 189-196.
6. **Shachneva E.Yu., Zuhairava A.S.** Basic methods for the determination of zinc. *Astrakhan. Vestn. Ekolog. Obrazovaniya.* 2015. N 2. (32). P. 122-124 (in Russian).
7. **Chursin V.I., Zaitseva A.O.** Synthesis of chromium tanning agent in the presence of oligo- and polysaccharides. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 63-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6350.
8. **Chursin V.I., Andrievskaya O.K.** Recovery of sodium bichromate in the presence of plant components. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 11. P. 77-84 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165911.5378.
9. **Fernando A. Bertoni, Sebastian E. Bell, Juan C. González, Luis F. Sala.** Reduction of hypervalent chromium in acidic

10. **Новиков И.Е., Еремина Е.А., Чурсин В.И.** Исследование комплексообразования в системе соли цинка - хромовый дубитель. *Дизайн и технологии*. 2021. № 81 (123). С. 21-29.
11. **Zhang J., Chen W., Gaidau C.** Influence of microwave on chromium complex composition in tanning liquor. *J. Leath. Sci. Eng.* 2020. V. 2. N 10. P. 1-11. DOI: 10.1186/s42825-020-00024-1.
12. **Березин Н.Б., Чевела В.В., Межевич Ж.В., Иванова В.Ю.** Комплексообразование в системе цинк (II)-хром (III) -кобальт (II)-глицин-вода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 31-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6789.
13. **Ясинецкий В.В., Огородников В.А., Матвейчук Ю.В.** Изучение термического разложения гидроксосоединений цинка. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 20-24.
14. **Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А.** Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз. *Журн. Сибир. федерал. ун-та. Химия*. 2010. № 2. С. 153-173.
15. **Rego A.S.C., Navarro R.C.S., Brocchi E.A., Rodrigo F.M. Souza.** Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Zinc Sulfate Through a Global Optimization Method. *Metalurg. Mater. Transact. B.* 2022. V. 53. N 12. P. 4105-4113. DOI: 10.1007/s11663-022-02670-8.
16. **Saha J.K., Podder J.** Crystallization of zinc sulphate single crystals and its structural, thermal and optical characterization. *J. Bangladesh Acad. Sci.* 2011. V. 35. N 2. P. 203-210. DOI: 10.3329/jbas.v35i2.9426.
17. **Скорика Н.А., Алимова Р.Р.** Соединения хрома (III) с некоторыми органическими лигандами. *Журн. неорг. химии*. 2020. Т. 65. № 1. С. 16-24. DOI: 10.31857/S0044457X2001016X.
18. **Zhang J., Gao Y., Chen W.** Characteristics of chrome complexes in neutralizing effluent. *Leather Footwear J.* 2017. V. 17. N 1. P. 45-50. DOI: 10.24264/lfj.17.1.6.
19. **Rao J.R., Nair B.U., Ramasami T.** Isolation and characterization of a low affinity chromium (III) complex in chrome tanning solutions. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 1997. V. 81. P. 234-242.
20. **Chandrasekaram B., Rao J.R., Sreeram K.J., Nair B.U., Ramasami T.** Chrome tanning: State-of-art on the material composition and characterization. *J. Sci. Indust. Res.* 1999. V. 58. N 1. P. 1-10.
- media by alginic acid. *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 114. N 12. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.065.
10. **Novikov I.E., Eremina E.A., Chursin V.I.** Investigation of complex formation in the system of zinc salt - chromium tanning agent. *Dizayn Tekhnol.* 2021. N 81 (123). P. 21-29 (in Russian).
11. **Zhang J., Chen W., Gaidau C.** Influence of microwave on chromium complex composition in tanning liquor. *J. Leath. Sci. Eng.* 2020. V. 2. N 10. P. 1-11. DOI: 10.1186/s42825-020-00024-1.
12. **Berezin N.B., Chevela V.V., Mezhevich Z.V., Ivanova V.Y.** Complex formation in the zinc(II)-chromium(III)-cobalt(II)-glycine-water system. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 31-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6789.
13. **Yasinetsky V.V., Ogorodnikov V.A., Matveychuk Yu.V.** Study of thermal decomposition of hydroxo compounds of zinc. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 3. P. 20-24 (in Russian).
14. **Nikolaeva N.S., Ivanov V.V., Shubin A.A.** Synthesis of highly dispersed forms of zinc oxide: chemical precipitation and thermolysis. *Zhurn. Sibir. Fed. Univ. Khimiya*. 2010. N 2. P. 153-173 (in Russian).
15. **Rego A.S.C., Navarro R.C.S., Brocchi E.A., Rodrigo F.M. Souza.** Kinetic Modeling of the Thermal Decomposition of Zinc Sulfate Through a Global Optimization Method. *Metalurg. Mater. Transact. B.* 2022. V. 53. N 12. P. 4105-4113. DOI: 10.1007/s11663-022-02670-8.
16. **Saha J.K., Podder J.** Crystallization of zinc sulphate single crystals and its structural, thermal and optical characterization. *J. Bangladesh Acad. Sci.* 2011. V. 35. N 2. P. 203-210. DOI: 10.3329/jbas.v35i2.9426.
17. **Skorika N.A., Alimova R.R.** Chromium (III) compounds with some organic ligands. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2020. V. 65. N 1. P. 16-24 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044457X2001016X.
18. **Zhang J., Gao Y., Chen W.** Characteristics of chrome complexes in neutralizing effluent. *Leather Footwear J.* 2017. V. 17. N 1. P. 45-50. DOI: 10.24264/lfj.17.1.6.
19. **Rao J.R., Nair B.U., Ramasami T.** Isolation and characterization of a low affinity chromium (III) complex in chrome tanning solutions. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 1997. V. 81. P. 234-242.
20. **Chandrasekaram B., Rao J.R., Sreeram K.J., Nair B.U., Ramasami T.** Chrome tanning: State-of-art on the material composition and characterization. *J. Sci. Indust. Res.* 1999. V. 58. N 1. P. 1-10.

Поступила в редакцию 10.07.2023

Принята к опубликованию 11.01.2024

Received 10.07.2023

Accepted 11.01.2024