

**СИНТЕЗ ХРОМОВОГО ДУБИТЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГО - И ПОЛИСАХАРИДОВ****В.И. Чурсин, А.О. Зайцева**

Вячеслав Иванович Чурсин \*, Алена Олеговна Зайцева

Кафедра технологии кожи и меха, Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), ул. Садовническая, 33, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 115035

E-mail: mars8848@rambler.ru\*, aloxazaytseva@icloud.com

*Исследованы условия синтеза хромового дубителя при восстановлении бихромата натрия олиго – и полисахаридами. В основе синтеза дубителя лежит восстановление шестивалентного хрома Cr (VI) в виде бихромата натрия восстановителями из класса растительных олиго- и полисахаридов при различной последовательности их введения в реакционную смесь в присутствии серной кислоты. Ведение серной кислоты осуществляли постепенно во избежание перегрева и разбрызгивания реакционной смеси, поскольку реакция восстановления сопровождается значительным тепловым эффектом. В качестве восстановителей использованы глюкоза, мальтодекстрин и пектин. Свойства полученных продуктов оценивали методами спектрофотометрии, кондуктометрии, а также аналитическими методами. Показано, что использование нативного пектина приводит к получению желеобразной массы вследствие координации функциональных групп галактуроновой кислоты, входящей в состав пектина, с атомами хрома. Предварительная обработка пектина раствором лимонной кислоты и оптимизация условий синтеза позволила получить хромовый дубитель, не содержащий в своем составе невосстановленный хром. Рассмотрено влияние олигосахаридов на свойства хромовых дубителей, в том числе на их способность к растворению. Показано, что при восстановлении бихромата натрия мальтодекстрином в ходе реакции образуются продукты неполного окисления олигосахарида, обуславливающие эффект маскирования хромового комплекса и повышение устойчивости дубителя к действию щелочных реагентов, используемых для повышения основности в процессе дубления. Получены экспериментальные образцы хромового дубителя в сухом виде и изучены их кожевенно-технологические характеристики. Результаты технологических испытаний подтвердили теоретические положения, в соответствии с которыми высокая гидротермическая устойчивость кожевенного полуфабриката, практически полное истощение обрабатываемого раствора и требуемые физико-механические показатели готовой кожи, достигаются за счет внедрения во внутреннюю сферу хромового комплекса продуктов неполного окисления олигосахаридов.*

**Ключевые слова:** соединения хрома, комплексообразование, лиганды, дубление, фруктоза, сахароза, пектин, мальтодекстрин, синтез

**SYNTHESIS OF CHROME TANNING AGENT IN PRESENCE OF OLIGO - AND POLYSACCHARIDES****V.I. Chursin, A.O. Zaitseva**

Vyacheslav I. Chursin \*, Alena O. Zaitseva

Department of Leather and Fur Technology, Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Sadovnicheskaya st., 33, bld. 1, Moscow, 115035, Russia

E-mail: mars8848@rambler.ru\*, aloxazaytseva@icloud.com

*The conditions for the synthesis of chrome tanning agent during the reduction of sodium dichromate with oligo - and polysaccharides have been investigated. The synthesis of the tanning agent is based on the reduction of hexavalent chromium Cr (VI) in the form of sodium dichromate with reducing agents from the class of vegetable oligo- and polysaccharides with a different se-*

*quence of their introduction into the reaction mixture in the presence of sulfuric acid. The introduction of sulfuric acid was carried out gradually to avoid overheating and splashing of the reaction mixture, since the reduction reaction is accompanied by a significant thermal effect. Glucose, maltodextrin and pectin were used as reducing agents. The properties of the obtained products were evaluated by spectrophotometry, conductometry, and analytical methods. It has been shown that the use of native pectin leads to the formation of a gel like mass due to the coordination of the functional groups of galacturonic acid, which is part of the pectin, with chromium atoms. Pretreatment of pectin with a citric acid solution and optimization of synthesis conditions made it possible to obtain a chromium tanning agent that does not contain unreduced chromium. The influence of oligosaccharides on the properties of chromium tanning agents, including their ability to dissolve, is considered. It is shown that the reduction of sodium dichromate with maltodextrin during the reaction results in the formation of incomplete oxidation products of the oligosaccharide, which cause the masking effect of the chromium complex and increase in the resistance of the tanning agent to the action of alkaline reagents used to increase in the basicity during tanning. Experimental samples of chrome tanning agent in dry form were obtained and their leatherprocessing characteristics were studied. The results of technological tests have confirmed the theoretical propositions, according to which the high hydrothermal stability of the leather semifinished product, the almost complete depletion of the processing solution and the required physical and mechanical properties of the finished leather are achieved by introducing the products of incomplete oxidation of oligosaccharides into the inner sphere of the chromium complex.*

**Key words:** chromium compounds, complexation, ligands, tanning, fructose, sucrose, pectin, maltodextrin, synthesis

**Для цитирования:**

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

**For citation:**

Chursin V.I., Zaitseva A.O. Synthesis of chrome tanning agent in presence of oligo- and polysaccharides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 63–70

## ВВЕДЕНИЕ

Дубление кожи и меха с использованием минеральных солей, в том числе дубящих соединений хрома, получило наиболее широкое распространение в производстве кожи и меха. Применение хромовых дубителей позволяет получить наполненную мягкую прочную кожу с высокими колористическими характеристиками, которые обеспечиваются использованием широкого ассортимента кислотных красителей, что обуславливает их преимущество по сравнению с другими дубящими соединениями. Технология хромового дубления за более чем столетний период её использования, несмотря на ужесточение экологических требований к сточным водам, остается востребованной на большинстве кожевенных предприятий, как в России, так и за рубежом.

В то же время следует подчеркнуть, что в процессе хромового дубления обработка соединений хрома не превышает 75-80% [1-4]. Процесс синтеза хромовых дубителей предполагает восстановление токсичных соединений шестивалентного

хрома Cr(VI) до образования комплексных соединений Cr(III), при этом предлагаются различные исходные хромсодержащие продукты, вариативные условия реакции и применение восстановителей различной природы [5-8]. Поэтому предметом исследований во всем мире является совершенствование технологии хромового дубления и разработка новых композиционных хромсодержащих дубителей, позволяющих повысить степень обработки соединений хрома [2, 3, 5, 8]. Так, в работе [5] показано, что при восстановлении дихромата натрия в присутствии растительных компонентов можно получить хромовый дубитель с высокими кожевенно-технологическими характеристиками и устойчивостью к окислению.

Промышленная технология получения хромовых дубителей основана на восстановлении шестивалентных соединений хрома Cr(VI) с использованием таких восстановителей как патока, глюкоза, диоксид серы. Полисахариды, получаемые на основе переработки возобновляемого растительного сырья, являются биоразлагаемыми, безопасными и доступными природными полимерами, и

могут быть использованы в качестве эффективных восстановителей соединений Cr(VI). Процесс синтеза дубителя включает несколько стадий, на которых образуются промежуточные продукты восстановления хрома различной степени окисления, также участвующие в реакции, и продукты неполного окисления сахаров. На свойства хромового дубителя значительное влияние оказывают температура, концентрация реагентов, природа восстановителей и ряд других факторов, например, последовательность и скорость введения в реакционную смесь кислоты или восстановителя [8].

В работе [2] показано, что при введении серной кислоты в раствор, содержащий дихромат натрия и восстановитель, сахара окисляются с образованием гликолевой, глиоксалевого кислот и альдегидных производных. В то время как при добавлении восстановителя в раствор дихромата и кислоты происходит практически полное окисление сахаров с выделением углекислого газа. В первом случае, образующиеся при окислении сахаров промежуточные продукты могут образовывать с атомом хрома комплексные соединения путем замещения во внутренней сфере комплекса аква- или сульфогрупп. Дубящие соединения хрома, полученные в присутствии различных восстановителей, различаются по степени полимеризации, заряду комплекса, степени маскирования, что предполагает возможность регулировать стабильность комплексов хрома и сродство к функциональным группам коллагена, и тем самым изменять его реакционную способность [5-8].

Таким образом, исследования, направленные на поиск наиболее эффективных восстановителей при синтезе хромовых дубителей, обусловлены стремлением получить дубящие соединения с новыми свойствами за счет неполного окисления восстановителей сложного состава.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследованы условия получения хромового дубителя в присутствии восстановителей на основе олиго- и полисахаридов, являющихся продуктами растительного происхождения, сырьевые запасы которых постоянно возобновляются. В качестве объектов исследования выбраны фруктоза, сахароза, мальтодекстрин и пектин.

Мальтодекстрин представляет собой продукт ферментативного и кислотного гидролиза крахмала с короткой полимерной цепью. Пектин представляет собой метиловый эфир пектиновой кислоты, состоящий из длинных цепей звеньев D-галактуроновой кислоты в структуре линейного

блок-сополимера. Остатки D-галактуроновой кислоты связаны друг с другом альфа-(1,4) -гликозидными связями [9, 10]. Присутствие карбоксильных и гидроксильных групп делает эти природные сахара пригодными для восстановления Cr(VI). Процесс восстановления шестивалентного хрома низкомолекулярными соединениями хорошо известен [2, 5-8], однако сведений об использовании полисахаридов для этой цели в литературных источниках не обнаружено.

В качестве исходного компонента для синтеза хромового дубителя использовали бихромат натрия технический (ГОСТ 2651-78) компании "Химпэк". Синтез хромового дубителя из раствора бихромата натрия осуществляли путем введения в него раствора полисахарида, с последующим добавлением в реакционную смесь серной кислоты. Синтез проводили в химическом стакане из термостойкого стекла объемом 250 см<sup>3</sup>, размещенном на платформе магнитной мешалке Primelab PL-R, при скорости 700 об/мин.

Спектральные характеристики растворов и продуктов синтеза снимали на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5400В в стеклянной кювете стандарта КФК толщиной 10 мм. Значение pH исследуемых растворов измеряли на иономере 150МИ с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Температуру реакционной смеси контролировали с помощью цифрового термометра с выносным датчиком Hi 98509 Checktemp I фирмы Hanna Instruments.

Содержание оксида хрома в продуктах синтеза определяли тиосульфатным методом [11], содержание невосстановленного хрома оценивали по качественной реакции по методике [12, 13]. Растворимость сухих образцов порошкообразного дубителя определяли по изменению электропроводности растворов с использованием кондуктометра COM-100 (HM-Digital).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что реакция восстановления бихромата натрия в кислой среде является экзотермической и протекает с интенсивным тепловым эффектом. Повышение температуры реакционной системы при синтезе хромовых дубителей отмечено в ряде работ [5, 11, 14].

На рис. 1 представлены данные, характеризующие изменение температуры в процессе синтеза дубителя в зависимости от расхода пектина. Реакция проходит достаточно интенсивно и максимум температуры (90 °C) достигается через 5 мин после введения серной кислоты.

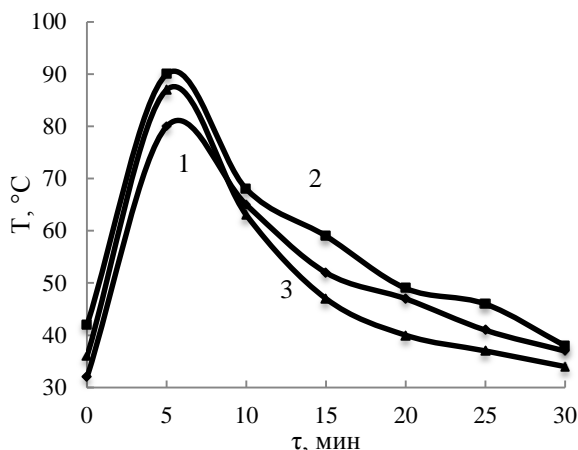


Рис. 1. Зависимость температуры (Т) реакционной смеси от времени (τ, мин) при восстановлении бихромата натрия пектином с расходом (г): 8 - (1), 12 - (2), 16- (3)  
 Fig. 1. Dependence of the temperature (Т) of the reaction mixture on time (τ, min) during the reduction of sodium dichromate with pectin with a flow rate (g): 8 - (1), 12 - (2), 16- (3)

Как следует из представленных данных, при расходе пектина более 12 г температура синтеза несколько снижается, вероятно, за счет снижения коэффициента теплопередачи в более вязкой системе. При высоком содержании пектина в реакционной смеси начинает интенсивно протекать реакция желатинизации, в результате которой образуется жесткая пространственная структура (рис. 2), обусловленная присутствием в составе пектина фрагментов галактурановой кислоты, которая способна образовывать с атомами хрома ионные и координационные связи [15-18].

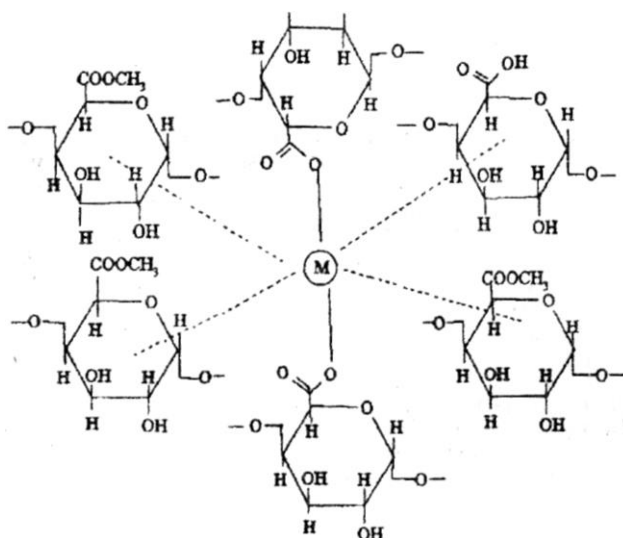


Рис. 2. Пространственная структура, образующаяся в системе пектин-бихромат натрия  
 Fig. 2. Spatial structure formed in the pectin-sodium dichromate system

В результате этого атом хрома не может участвовать в процессе комплексообразования с сульфогруппами, что затрудняет получение комбинированного дубителя. При образовании геля дальнейшее проведение реакции восстановления становится невозможным. Из этого следует, что синтез дубителя необходимо проводить при более низких концентрациях пектина в реакционной системе.

С целью исключения желатинизации реакционной смеси для снижения молекулярной массы пектина, его предварительно подвергали кислотному гидролизу с использованием серной и лимонной кислоты. Выбор лимонной кислоты основан на литературных данных [9], в соответствии с которыми при таком гидролизе наблюдается наиболее высокий выход растворимого пектина.

На диаграмме (рис. 3) представлены обобщенные данные по всем экспериментальным синтезам, отражающие влияние расхода пектина на содержание оксида хрома в продуктах реакции.

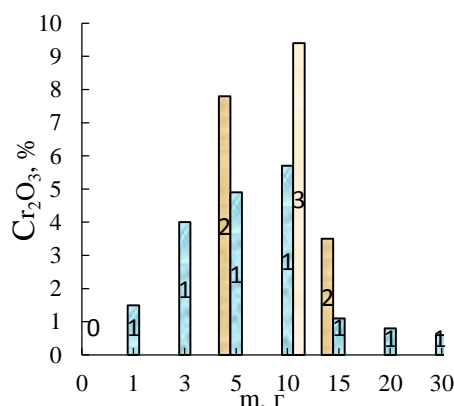


Рис. 3. Влияние расхода пектина (m) и его предварительной обработки на содержание оксида хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в дубителе: исходный пектин (1), пектин, гидролизованный серной кислотой (2), лимонной кислотой (3)  
 Fig. 3. Influence of the consumption of pectin (m) and its pretreatment on the content of chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the tanning agent: initial pectin (1), pectin hydrolyzed with sulfuric acid (2), citric acid (3)

Из представленных данных следует, что оптимальным вариантом синтеза, обеспечивающим получение хромового дубителя с максимальным содержанием оксида хрома и не содержащим соединения шестивалентного хрома, является восстановление бихромата натрия пектином, предварительно обработанным лимонной кислотой.

Характерным признаком образования Cr(III) в процессе восстановления является появление в спектре полос поглощения при 580 нм и при 420 нм. Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что полоса при 350 нм, характерная для Cr(VI)

и имеющаяся на спектре продукта, полученного при восстановлении бихромата исходным пектином, отсутствует на спектре продукта, полученного с использованием гидролизованного пектина.

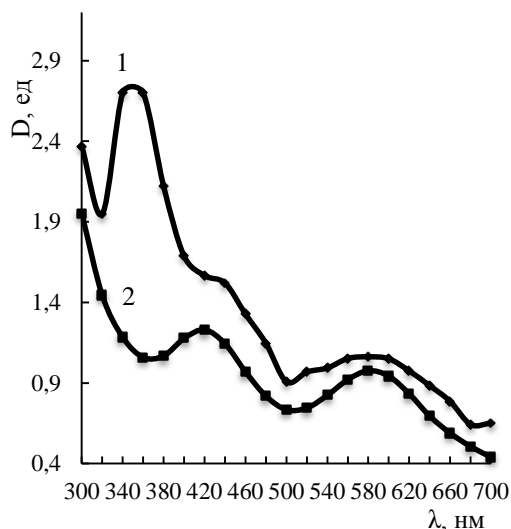
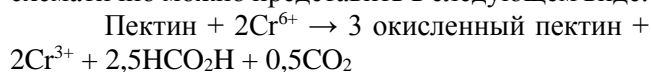


Рис. 4. Спектр дубителя, полученного при восстановлении бихромата натрия пектином (1) и пектином, гидролизованным лимонной кислотой (2)

Fig. 4. The spectrum of the tanning agent obtained during the reduction of sodium bichromate with pectin (1) and pectin hydrolyzed with citric acid (2)

Содержание оксида хрома в этом продукте синтеза составило 9,4%, что соответствует расчетным значениям. Можно предположить, что остатки лимонной кислоты и образующиеся при окислении пектина промежуточные органические соединения, в том числе муравьиная кислота, увеличивают соотношение восстановитель/окислитель, тем самым способствуют сдвигу реакции в сторону полного восстановления соединений хрома. Эту реакцию схематично можно представить в следующем виде:



В действительности, как показано в работах [6, 17-19], окисление пектина бихроматом натрия состоит из нескольких стадий, на каждой из которых образуются соединения хрома различной степени окисления, также участвующие в процессе окисления.

На основании проведенных экспериментов была отработана методика синтеза хромового дубителя, которая включала растворение 20 масс. частей бихромата натрия в 50 мл воды при температуре 50-60 °С, введение в этот раствор 8 масс. ч. восстановителя. После полного растворения восстановителя следует постепенное добавление 20 масс. ч.

серной кислоты, во избежание перегрева и разбрызгивания реакционной смеси, поскольку реакция восстановления идет, как было показано ранее, со значительным выделением тепла.

В работе [19] показано, что при низких значениях рН (порядка 3,7) в процессе гидролиза полисахаридов может происходить инверсия сахарозы, которая присоединяет молекулу воды и расщепляется на равные количества глюкозы и фруктозы. Ион водорода кислоты действует при этом как катализатор гидролиза. В этой связи представлялось интересным исследовать процесс восстановления бихромата натрия в присутствии моно- и олигосахаридов.

Синтез дубителя проводили с использованием в качестве восстановителей фруктозы, сахарозы и мальтодекстрина по методике, изложенной выше. По сравнению с фруктозой и сахарозой для растворения мальтозы в растворе бихромата натрия необходимо более длительное время и интенсивное перемешивание [20]. На рис. 5 представлены спектры поглощения продуктов восстановления бихромата натрия в присутствии олигосахаридов, из анализа которых следует, что максимальный выход дубителя обеспечивается при использовании мальтодекстрина. Это подтверждается результатам и химического анализа. Определенное аналитически содержание оксида хрома в продукте реакции с использованием сахарозы и фруктозы составляет 10,1%, с использованием мальтодекстрина 11,6%, что соответствует расчетным значениям.

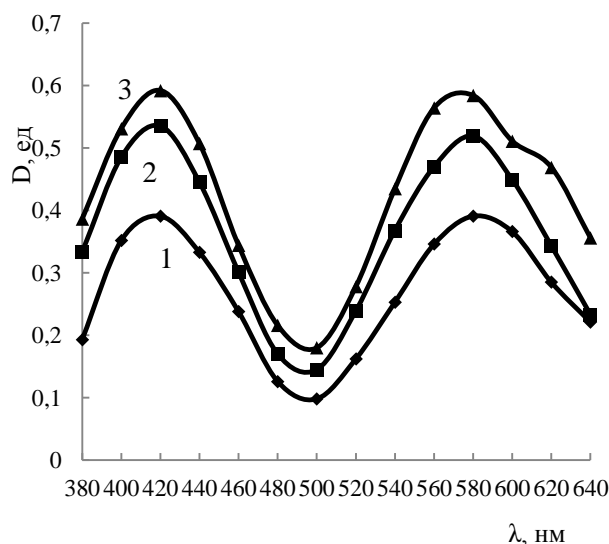


Рис. 5. Спектры продуктов восстановления бихромата натрия олигосахаридами: фруктозой (1), сахарозой (2), мальтодекстрином (3)

Fig. 5. Spectra of products of sodium dichromate reduction with oligosaccharides: fructose (1), sucrose (2), maltodextrin (3)

Поскольку выпускаемый промышленностью хромовый дубитель представляет собой сухой порошок, полученную в ходе эксперимента реакционную массу также высушивали при температуре 105-110 °С до стандартной влажности. Выход сухого порошкообразного дубителя из реакционной смеси составил в среднем 45-46%.

В технологическом процессе дубления хромовый дубитель дозируют в сухом виде, поэтому интерес представляет исследование кинетики растворения синтезированных образцов дубителей в воде. О скорости растворения дубителей в воде судили по результатам определения значений рН водных растворов и электропроводности. Как было показано в работе [8], этот процесс сопровождается аквазацией и связанным с ней изменением состава хромовых комплексов, вследствие вытеснения сульфогрупп из внутренней сферы комплекса. Экспериментально установлено, что при растворении образцов хромовых дубителей, полученных при восстановлении олигосахаридами, значение рН раствора снижается до 3,5-3,7. Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением молекулярной массы олигосахаридов в ряду фруктоза – сахароза – мальтодекстрин электропроводность растворов полученных хромовых дубителей увеличивается, вероятно, за счет образования большего количества продуктов окисления.

Синтезированные дубители были использованы при дублении пикелеванного голя по традиционной технологии с расходом 8% от массы голя, считая на технический продукт. В ходе эксперимента контролировали значение рН дубящего раствора, температуру сваривания полуфабриката после повышения основности и после пролежки (таблица).

Результаты практического использования полученных образцов в технологии производства кож для верха обуви подтвердили перспективность предложенного метода получения хромовых дубителей.

Экспериментальные данные по содержанию оксида хрома в отработанном растворе и свойствам дубленого полуфабриката представлены в таблице, из которой следует, что лучшие результаты получены при обработке дубителем, синтезированным в присутствии мальтодекстрина. Характерным моментом для всех образцов полуфабриката является увеличение показателя гидротермической устойчивости в процессе пролежки, которое составляет от 9 до 12 °С. Этот эффект обусловлен маскирующим действием побочных продуктов

окисления олигосахаридов, образующихся в процессе синтеза дубителя, и встраивающихся во внутреннюю сферу хромового комплекса, как было показано в работе [5].

Таблица

**Кожевенно-технологические характеристики дубителей, синтезированных в присутствии олиго- и полисахаридов**

**Table. Leather and technological characteristics of tanning agents synthesized in the presence of oligo- and polysaccharides**

Показатель	Хромовый дубитель, полученный при восстановлении бихромата натрия:		
	фруктозой	сахарозой	мальтодекстрином
Температура сваривания, °С, после:			
- дубления	79	82	87
- пролежки	91	93	98
Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % в отработанной дубильной жидкости	4,3	3,5	1,1
Удлинение при разрыве, %	94	116	82
Предел прочности при разрыве, МПа	19,06	13,26	37,30

Все экспериментальные образцы обрабатывали по методике получения краста и определяли физико-механические свойства полуфабриката после сушки и кондиционирования. Установлено, что дубитель на основе мальтодекстрина, позволяет получить наполненный эластичный полуфабрикат с показателем предела прочности, в 2-3 раза превышающим аналогичные показатели других образцов, что можно объяснить наполняющим действием продуктов окисления олигосахарида, присутствующих в составе полученного хромового дубителя.

#### ВЫВОДЫ

Исследованы температурные эффекты при восстановлении бихромата натрия в присутствии пектина, и показано влияние расхода и вида восстановителя на свойства дубителя. Определены оптимальные соотношения компонентов при синтезе дубителя, позволяющие получать дубитель, не содержащий невосстановленный шестивалентный хром. Установлено, что наиболее высокий выход дубителя достигается при использовании в качестве восстановителей таких моно- и олигосахаридов, как сахароза, фруктоза и мальтодекстрин.

Синтезированы экспериментальные образцы дубителей в порошкообразной форме, изучены их основные кожевенно-технологические характеристики (содержание оксида хрома, значение pH, растворимость). Показано, что применение дубителя, полученного при восстановлении бихромата натрия в присутствии мальтодекстрина, в произ-

водстве кож для верха обуви позволяет получать наполненный эластичный полуфабрикат с высокими прочностными свойствами, с требуемой гидротермической устойчивостью при минимальном содержании оксида хрома в отработанной жидкости после дубления.

## ЛИТЕРАТУРА

## 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 Product.* 2011. V. 19. N 17–18. P. 2128–2132. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.07.018.
2. **Chandrasekaran B., Rao J.R., Sreeram K.J.** Chrome tanning: State-of-art on the material composition and characterisation. *J. Sci. Indust. Res.* 1999. V. 58(1). P. 1–10. DOI: 10.2307/777874.
3. **Чурсин В.И.** Технологические процессы и экология кожевенного производства: монография. М.: ФГБОУВО "РГУ им. А.Н. Косыгина". 2019. 161 с.
4. **Levina A., Lay P.A.** Mechanistic studies of relevance to the biological activities of chromium. *Coord. Chem. Rev.* 2005. N 6. P. 281–298. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.017.
5. **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.
6. **Sebastian E. Bellua, Juan C. Gonzalez, Silvia I. Garciaa, Sandra R. Signorellaa, Luis F. Salaa.** Kinetics and mechanism of oxidation of applepectin by Cr VI in aqueous acid medium. *J. Phys. Org. Chem.* 2008. V. 21. P. 1059–1067. DOI: 10.1002/poc.1281.
7. **Hassan A. Ewais, Mohamed K. Ismael, Ahmed A. Abdel-Khalek.** Kinetics and mechanism of the formation and oxidation of iminodiacetato–chromium(III) complex. *J. Saudi Chem. Soc.* 2009. V. 13. N 2. P. 219–225. DOI: 10.1016/j.jscs.2009.05.001.
8. **Ярутич А.П., Борзакова С.С., Богданов Н.В., Макаров-Землянский Я.Я.** Координационная химия сухих хромовых дубителей. *Кожев.-обув. пром-ть.* 2007. № 2. С. 34–35.
9. **Донченко Л.В., Нелина В.В., Карпович Н.С.** Влияние температуры на экстрагирование пектина. *Пищ. пром-ть.* 2008. № 6. С. 31–35.
10. **Оводов Ю.С.** Современные представления о пектиновых веществах. *Биоорган. химия.* 2009. Т. 5. № 3. С. 293–310. DOI: 10.1134/S1068162009030017.
11. **Черкашин И.В., Чурсин В.И.** Восстановление бихромата натрия в присутствии лигносульфонатов. *Дизайн и технологии.* 2012. № 31. С. 86–91
12. **Иванов В.М., Щербакова Я.И., Фигуровская В.Н.** Оптические и цветометрические характеристики растворов аналитических форм сульфата, хлорида и ацетата хрома. *Вестн. Москов. ун-та.* 2011. Т. 52. № 6. С. 413–418. DOI: 10.3103/S0027131411060034.
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 Product.* 2011. V. 19. N 17–18. P. 2128–2132. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.07.018.
2. **Chandrasekaran B., Rao J.R., Sreeram K.J.** Chrome tanning: State-of-art on the material composition and characterisation. *J. Sci. Indust. Res.* 1999. V. 58(1). P. 1–10. DOI: 10.2307/777874.
3. **Chursin V.I.** Technological processes and ecology of leather production. М.: ФГБОУВО "РГУ им. А.Н. Косыгина". 2019. 161 p. (in Russian).
4. **Levina A., Lay P.A.** Mechanistic studies of relevance to the biological activities of chromium. *Coord. Chem. Rev.* 2005. N 6. P. 281–298. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.02.017.
5. **Chursin V.I., Andrievskaya O.K.** Recovery of sodium bichromate in the presence of plant components. *CheChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2016. V. 59. N 11. P. 77–84 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165911.5378.
6. **Sebastian E. Bellua, Juan C. Gonzalez, Silvia I. Garciaa, Sandra R. Signorellaa, Luis F. Salaa.** Kinetics and mechanism of oxidation of applepectin by Cr VI in aqueous acid medium. *J. Phys. Org. Chem.* 2008. V. 21. P. 1059–1067. DOI: 10.1002/poc.1281.
7. **Hassan A. Ewais, Mohamed K. Ismael, Ahmed A. Abdel-Khalek.** Kinetics and mechanism of the formation and oxidation of iminodiacetato–chromium(III) complex. *J. Saudi Chem. Soc.* 2009. V. 13. N 2. P. 219–225. DOI: 10.1016/j.jscs.2009.05.001.
8. **Yarutich A.P., Borzakova S.S., Bogdanov N.V., Makarov-Zemlyansky Y.Y.** Coordination chemistry of dry chrome tanning agents. *Kozh. Obuv. Prom.* 2007. N 2. P. 34–35 (in Russian).
9. **Donchenko L.V., Nelina V.V., Karpovich N.S.** Influence of temperature on pectin extraction. *Pishch. Prom-t'.* 2008. N 6. P. 31–35 (in Russian).
10. **Ovodov Y.S.** Modern concepts of pectin substances. *Bioorgan. Khim.* 2009. V. 5. N 3. P. 293–310 (in Russian). DOI: 10.1134/S1068162009030017.
11. **Cherkashin I.V., Chursin V.I.** Reduction of sodium dichromate in the presence of lignosulfonates. *Dizain Tekhnol.* 2012. N 31. P. 86–91 (in Russian).
12. **Ivanov V.M., Shcherbakova Y.I., Figurovskaya V.N.** Optical and colorimetric characteristics of solutions of analytical forms of sulfate, chloride and chromium acetate. *Vestn. Moskov. Un-ta.* 2011. V. 52. N 6. P. 413–418 (in Russian). DOI: 10.3103/S0027131411060034.
13. **Danilkovich A.G., Chursin V.I.** Analytical control in the production of leather and fur. М.: Infra-M. 2016. 172 p. (in Russian)

13. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. М.: Инфра-М. 2016. 172 с.
14. Чурсин В.И., Оболенская К.В. Использование глиоксаля при получении композиционного хромового дубителя. *Журн. приклад. химии*. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1999-2003. DOI: 10.1134/S1070427211120123.
15. Кадырова Р.Г., Кабиров Г.Ф., Муллахметов Р.Р. Биологические свойства и синтез комплексных солей  $\alpha$ -аминокислот биогенных металлов. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2014. 108 с.
16. Корнев В.И., Микрюкова Г.А. Гомо- и гетерополимерные комплексы хрома III с комплексонами ряда карбоксиметиленаминов и гидроксикарбоновыми кислотами в водных растворах. *Вестн. Удмурт. Ун-та. Химия*. 2006. № 8. С. 163-180.
17. Frascaroli M.I., Signorella S., González J.C., Mangiameli M.F., García S., Rubin de Celis E., Piehl L., Sala L.F., Atria A.M. Oxidation of 2-amino-2-deoxy-d-glucopyranose by hypervalent chromium: Kinetics and mechanism. *Polyhedron*. 2011. V. 30. P. 1914-1921. DOI: 10.1016/j.poly.2011.04.028.
18. Зайко Г.М., Шапиро Ю.М. Хелатные комплексы в составе пектиновых препаратов и проблема очистки пектина. *Изв. вузов. Пищ. технол.* 2000. № 5-6. С. 24-25.
19. Bartholomäus R., Irwin J.A., Shi L., Smith S.M., Levina A., Lay P.A. Isolation, Characterization, and Nuclease Activity of Biologically Relevant Chromium(VI) Complexes with Monosaccharides and Model Diols. Likely Intermediates in Chromium-Induced Cancers. *Inorg. Chem.* 2013. V. 52 (8). P. 4282-4292. DOI: 10.1021/ic3022408.
20. Голубев В.Н., Шелухина Н.П. Пектин: пектин, химия, технология, применение. М.: Изд-во академии технологических наук РФ. 2005. 272 с.
14. Chursin V.I., Obolenskaya K.V. The use of glyoxal in the preparation of a composite chrome tanning agent. *Zhurn. Priklad. Khim.* 2011. V. 84. N 12. P. 1999-2003 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427211120123.
15. Kadyrova R.G., Kabirov G.F., Mullakhmetov R.R. Biological properties and synthesis of complex salts of  $\alpha$ -amino acids of biogenic metals. Kazan': Kazan. gos. Energ. Univ. 2014. 108 p. (in Russian).
16. Kornev V.I., Mikryukova G.A. Homo- and heteropolymeric complexes of chromium III with complexones of a number of carboxymethyleneamines and hydroxycarboxylic acids in aqueous solutions. *Vestn. Udmurt. Univ. Khimiya*. 2006. N 8. P. 163-180 (in Russian).
17. Frascaroli M.I., Signorella S., González J.C., Mangiameli M.F., García S., Rubin de Celis E., Piehl L., Sala L.F., Atria A.M. Oxidation of 2-amino-2-deoxy-d-glucopyranose by hypervalent chromium: Kinetics and mechanism. *Polyhedron*. 2011. V. 30. P. 1914-1921. DOI: 10.1016/j.poly.2011.04.028.
18. Zayko G.M., Shapiro Y.M. Chelate complexes in the composition of pectin preparations and the problem of pectin purification *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.* 2000. N 5-6. P. 24-25 (in Russian).
19. Bartholomäus R., Irwin J.A., Shi L., Smith S.M., Levina A., Lay P.A. Isolation, Characterization, and Nuclease Activity of Biologically Relevant Chromium(VI) Complexes with Monosaccharides and Model Diols. Likely Intermediates in Chromium-Induced Cancers. *Inorg. Chem.* 2013. V. 52 (8). P. 4282-4292. DOI: 10.1021/ic3022408.
20. Golubev V.N., Shelukhina N.P. Pectin: pectin, chemistry, technology, application. M.: Izd. akademii tekhnologicheskikh nauk RF. 2005. 272 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 11.12.2020  
Принята к опубликованию 16.03.2021

Received 11.12.2020  
Accepted 16.03.2021