

## О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В СИСТЕМЕ «СУЛЬФАТ ХРОМА (III) – СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ – СУЛЬФАТ ТИТАНИЛА – ВОДА»

© 2017

*М.А. Трошина*, кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Химия, химические процессы и технологии»  
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

**Ключевые слова:** гетерополиядерные дубители; метод Остромысленского – Жоба; растворимость четверной системы; метод изомолярной растворимости.

**Аннотация:** Применение гетерополиядерных комплексных соединений для процесса дубления кож является альтернативой традиционно используемым хромовым дубителям. Оно позволяет решить ряд вопросов кожевенных предприятий: улучшить качество выпускаемой продукции, расширить ее ассортимент, а также обеспечить принцип малоотходных производств с использованием экологически безвредных химических материалов и снизить процент заболеваемости раком дыхательных путей сотрудников.

В статье представлены данные по исследованию комплексообразования в четверной системе «сульфат хрома (III) – сульфат алюминия – сульфат титанила – вода» двумя методами: Остромысленского – Жоба и изотермической растворимости.

Методом Остромысленского – Жоба были проведены спектрофотометрические исследования растворов, содержащих ионы хрома (III), титанила и алюминия, при одновременном присутствии катионов двух и трех металлов. Спектры поглощения снимали в области длин волн 300–700 нм через 1 час после приготовления растворов. По зависимостям коэффициента светопоглощения от мольной доли сульфата алюминия при разных длинах волн установлена возможность образования хромтитаналюминиевых комплексных соединений. Однако данный метод не дал однозначного ответа о существовании в растворах комплексных частиц определенного состава и в определенном количестве.

Дальнейшими исследованиями по методу изотермической растворимости определена область кристаллизации тройных гетерополиядерных комплексных соединений, содержащих хром (III), титан и алюминий. Для проведения эксперимента к насыщенным эвтоническим и перитоническим растворам исходных тройных систем добавляли третью соль до образования новой твердой фазы. Полученные растворы термостатировались при температуре 25° С. Их состав определяли методом сечений Мерцлина по графическим зависимостям «состав – показатель преломления». На установление равновесия между твердой и жидкой фазами указывало постоянство показателя преломления.

Метод изотермической растворимости позволил выявить предполагаемые валовые составы хромтитаналюминиевых комплексов, рассчитанные по диаграмме растворимости.

### ВВЕДЕНИЕ

Улучшения эксплуатационных характеристик кож, расширения их ассортимента с одновременной интенсификацией производства возможно добиться, в частности, посредством внедрения в технологические процессы новых химических материалов. Это бы способствовало, помимо удовлетворения растущей потребности населения в высококачественных изделиях из кожи, также и подъему качества продукции кожевенной промышленности.

Наиболее распространенным дубящим веществом, используемым в производстве кож, является хромовый дубитель. Кож, полученные с его применением, обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Однако употребление в процессе дубления хромовых соединений приводит к ухудшению экологической ситуации на кожевенных предприятиях [1–4]. Поэтому в последнее время все больше внимания уделяется процессу дубления и, следовательно, разработке новых дубящих веществ на основе соединений хрома (III) совместно с соединениями алюминия, циркония (IV), титана (IV) и железа (III).

Перспективность применения комплексных дубителей в производстве кож продемонстрировали работы, выполненные в этом направлении. Особенно результативно показали себя титансодержащие гетерокомплекс-

сы, в которых значительно увеличивается устойчивость и эффективность дубящих соединений титана [5–14].

Недостаточные исследования в области комплексообразования, не позволяющие определить условия стабильного поведения комплексных соединений в процессе дубления кож, затрудняют широкое внедрение гетерокомплексов в практику. Следствием этого является повсеместное применение кожевенными предприятиями традиционных хромовых дубителей, хотя снизить себестоимость дубителя и частично решить экологические вопросы могло бы использование более выгодных экономически и более чистых экологически комплексных дубящих веществ.

Исходя из сказанного выше, целью работы является изучение условий образования трехкомпонентных хромтитаналюминиевых комплексных соединений в водных сульфатных растворах с применением методов спектрофотометрии и изотермической растворимости.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{TiOSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$

Исследование образования комплексов в сульфатных растворах хрома (III), титанила и алюминия проводили при одновременном нахождении в растворе ионов как двух, так и трех металлов методом спектрофотометрии.

Для выявления количества и природы частиц в растворе был использован метод Остромысленского – Жоба, который также называют методом изомолярных отношений. Подтверждение полученных результатов осуществляли расчетным методом определения количества частиц в растворе, основанном на нахождении ранга матрицы [15].

Для анализа готовили 0,05 М растворы сульфатов хрома (III), титанила и алюминия. Их смешивали по два компонента в антибатных соотношениях от 1:9 до 9:1, сохраняя неизменным общий объем приготовленных растворов, в результате чего число молей обеих составляющих в общем объеме раствора оставалось одинаковым. Ионную силу приготовленных растворов изомолярных серий поддерживали равной 0,01, а постоянство pH регулировали индифферентным электролитом, в качестве которого выступал сульфат натрия.

Измерение коэффициента светопоглощения проводили через час после приготовления растворов на спектральном вычислительном комплексе КСВУ-23. Для этого использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см. Спектры поглощения фиксировали в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм, что объясняется сильным поглощением ионов титана и алюминия и, следовательно, невозможностью проведения исследования в только ультрафиолетовой области (в интервале длин волн 200–400 нм).

Для установления состава и области кристаллизации образующихся гетерокомплексов применили широко использующийся для этих целей метод изотермической растворимости [16]. По полученным диаграммам можно судить, происходит ли комплексобразование в насыщенных растворах между компонентами или же наблюдается отсутствие какого-либо химического взаимодействия.

Исследование растворимости в четверной системе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{TiOSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$  выполняли по методу невариантных точек. Для этого к насыщенным эвтоническим и перитоническим растворам тройных систем  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{TiOSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TiOSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$  добавляли третью соль до образования новой твердой фазы. Полученные смеси подвергались термостатированию в термостате U15C при температуре  $25^\circ\text{C}$  с точностью до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Состав насыщенных растворов, в которые входят три компонента и растворитель, определяли методом сечений Мерцлина [17]. Этот метод характеризуется определением зависимости какого-либо физического свойства от концентрации третьей соли при постоянной температуре и построением графиков «состав – свойство». Составу насыщенных растворов соответствуют точки излома функциональных кривых. В качестве измеряемого физического свойства был выбран показатель преломления. Его определяли на рефрактометре УРЛ. Постоянство показателя преломления свидетельствовало об установлении равновесия между твердой и жидкой фазами. На это требовалось 7–10 суток.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод Остромысленского – Жоба позволяет установить изомолярные концентрации взаимодействующих веществ, соответствующие максимальному выходу об-

разующегося комплексного соединения. Максимально возможной концентрации гетерокомплекса отвечает экстремальная точка на кривой зависимости выхода комплекса от состава раствора [15].

Полученные электронные спектры поглощения изомолярных растворов позволили установить характеристики коэффициента светопоглощения от длины волны, а также построить зависимости Жоба при длинах волн, равных 225, 250, 275 и 300 нм. Ход изомолярных кривых свидетельствует об образовании в растворах, где находятся ионы двух металлов, нескольких поглощающих комплексов. Наличие нескольких максимумов, возможно, указывает на процессы гидролиза, ассоциации ионов, полимеризации, что и усложняет вид кривых. Например, в растворах, в которых одновременно находились сульфаты хрома и алюминия, были обнаружены хромалюминиевые комплексы состава: Cr:Al=1:1; 3:1; 1:4. Полученные результаты хорошо согласуются с работой [18]. Для растворов, содержащих ионы хрома (III) и титанила, по зависимостям Жоба установлены комплексы состава Cr:Ti=1:4; 1:2; 2:1, а для титаналюминиевых растворов найдены соединения со следующим содержанием титана и алюминия: Ti:Al=1:1; 1:2; 1:4 соответственно.

Проведенные исследования комплексобразования в сульфатных растворах хорошо согласуются с выполненными ранее работами по изучению тройных систем в твердом состоянии [10; 19]. Однако, как показали результаты эксперимента, в растворах образуется большее количество гетерокомплексов, чем их можно синтезировать в твердом состоянии.

Говорить однозначно об образовании комплексных соединений именно в том количестве, которое было установлено графически, не позволяет сложный ход изомолярных кривых. В растворах могут находиться гетерокомплексы и других составов. Наиболее надежным следует считать число частиц, которое определено анализом ранга матрицы светопоглощения. В этом случае матрица преобразуется с помощью ряда элементарных операций до эквивалентной преобразованной матрицы. В такой матрице самые большие элементы располагаются на главной диагонали, а все элементы ниже ее принимаются равными нулю. По аналогичной схеме преобразуется и матрица ошибок, которая составлена из величин ожидаемых ошибок. Величина ожидаемой ошибки для спектрофотометра КСВУ-23 принята равной 0,025 единиц светопоглощения. После проведенных преобразований сравнивают элементы главных диагоналей матрицы светопоглощения и матрицы ошибок. При этом используется критерий, который заключается в том, что элемент матрицы светопоглощения можно считать отличным от нуля, если он в три раза больше, чем соответствующий элемент матрицы ошибок. Количество таких элементов и дает искомое число поглощающих частиц. Для проведения расчета была использована программа для ЭВМ TRIANG, которая приведена в [20].

Таким образом, расчетным методом определения ранга матрицы установлено следующее количество поглощающих комплексов: в хромалюминиевых растворах – 5, в хромтитановых растворах – 5 и в титаналюминиевых растворах – 3. Результаты, полученные в ходе проведенного исследования, показали, что число

комплексных частиц, образующихся в растворах, установленное расчетным путем, несколько выше, чем установленное графически. Совпадение результатов наблюдается только в системе  $TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$ . Причины, объясняющих данное несоответствие, может быть несколько: это и протекание в растворах побочных процессов, и многоядерность образующихся комплексов, и взаимовлияние комплексов друг на друга. Но наиболее верными следует считать расчетные данные [20].

Для установления числа и состава комплексов в водных растворах между ионами трех металлов (хрома (III), титана (IV) и алюминия) спектрофотометрическим методом смешивали в антибатных соотношениях растворы хромтитанового комплекса (Cr:Ti=1:2) и сульфата алюминия. Концентрация каждого компонента составляла 0,05 моль/л, а ионная сила растворов – 0,01.

Светопоглощение хромтитаналюминиевых растворов в зависимости от длины волны и соотношения компонентов представлено в таблице 1. На рис. 1 показаны изомолярные кривые этих же растворов. Анализ зависимостей Жоба указывает на образование в исследуемой системе четырех гетерополиядерных комплексных соединений. Предположительный состав этих соединений следующий: Cr:Ti:Al=2:4:1, 1:2:1, 1:2:2 и 1:2:4.

Число поглощающих частиц, найденное определением ранга матрицы, равно 6 (таблица 2).

Несоответствие между результатами, полученными графическим и расчетным методами, как для тройных, так и для четверных систем, возможно, объясняется склонностью к полимеризации титана и ассоциации комплексов. Это не дает с полной уверенностью говорить о существовании в растворах комплексных частиц определенного состава и в определенном количестве. Поэтому исследование комплексообразования между сульфатами хрома (III), титанила и алюминия было продолжено с использованием метода изотермической растворимости, который дает более наглядное представление о процессе комплексообразования в насыщенных растворах дубителей.

Построение диаграммы растворимости выполняли с использованием простого и удобного в применении метода Енеке – Буке, называемого также способом трехгранной призмы. Согласно данному методу количество растворителя (в данном случае воды) относят к постоянному количеству суммы трех солей, взятому за 100 %. Состав солей указывают на основании трехгранной призмы, которым является плоскость равнобедренного треугольника, а водный угол удален в бесконечность перпендикулярно основанию [21].

Таблица 1. Данные по светопоглощению для изомолярной серии хромтитаналюминиевых растворов

№	Мольная доля		Коэффициент светопоглощения при длине волны, нм								
	ХТК	$Al_2(SO_4)_3$	200	225	250	275	300	325	350	375	400
1	0,1	0,9	6,807	8,723	9,981	10,14	4,803	1,278	0,610	0,307	0,264
2	0,2	0,8	7,536	8,843	10,540	10,21	5,255	1,496	0,691	0,384	0,377
3	0,3	0,7	7,412	9,586	10,310	10,50	6,854	2,003	0,762	0,281	0,273
4	0,4	0,6	5,707	7,643	8,758	8,906	6,337	2,328	0,976	0,484	0,480
5	0,5	0,5	5,811	7,738	8,849	9,814	7,186	2,745	1,149	0,472	0,464
6	0,6	0,4	5,904	7,829	8,835	9,006	7,925	1,967	1,198	0,502	0,581
7	0,7	0,3	5,873	7,903	8,942	9,087	8,478	2,392	1,427	0,414	0,492
8	0,8	0,2	6,017	7,900	9,019	9,174	8,279	3,304	1,434	0,597	0,450
9	0,9	0,1	6,284	8,093	9,186	9,385	8,923	3,857	1,708	0,714	0,569

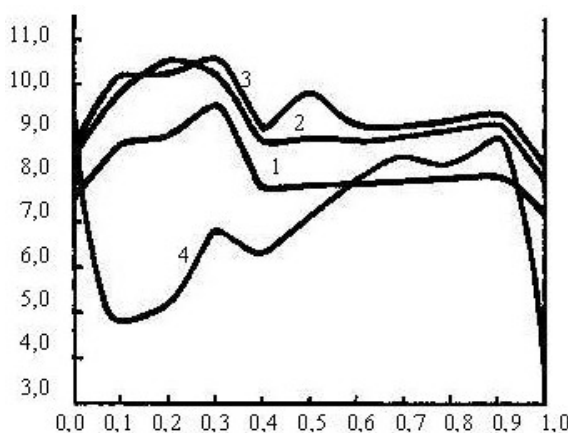


Рис. 1. Зависимость Жоба для четверной системы  $Cr_2(SO_4)_3 - TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$ : ось абсцисс – мольная доля сульфата алюминия; ось ординат – коэффициент светопоглощения. Обозначение кривых: 225 нм (1); 250 нм (2); 275 нм (3); 300 нм (4)

Таблица 2. Элементы главных диагоналей преобразованных матриц светопоглощения и ошибок для хромтитаналюминиевых комплексов

№	Матрица	Элементы главных диагоналей								
		10,54	-0,331	0,982	-0,199	12,35	-1,120	0,108	0,198	0,417
1	светопоглощения									
2	ошибок	0,025	0,043	0,048	0,044	0,041	0,034	0,034	0,033	0,034

Центральную проекцию получили при помощи лучей, проведенных из вершин воды пространственных диаграмм на плоскость равносторонних треугольников.

Температура исследования была выбрана равной 25° С, что основано на ряде соображений. Во-первых, при увеличении температуры повышается взаимная растворимость сульфатов хрома (III), титанила и алюминия, а при ее снижении значительно увеличивается длительность эксперимента ввиду медленности установления равновесия между твердой и жидкой фазами из-за понижения растворимости исходных компонентов. Во-вторых, рост температуры способствует увеличению степени гидролиза соединений титана, а это может привести к переходу их в осадок до вступления в процесс комплексобразования.

В качестве исходных данных для исследования системы «сульфат хрома (III) – сульфат титанила – сульфат алюминия – вода» были выбраны области кристаллизации хромалюминиевого, хромтитанового и алюмотитанового гетерополиядерных комплексов. Исходными компонентами выступали кристаллогидраты сульфатов хрома (III), титанила и алюминия.

Полученные данные по растворимости четверной системы  $Cr_2(SO_4)_3 - TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$  представлены на рис. 2.

На рис. 2 проекциями эвтонических точек исходных тройных систем являются точки  $e_1-e_6$ , проекциями тройных эвтонических точек выступают точки  $E_1-E_6$ , а точки 1–11 – это проекции тройных переходных точек. Пограничные линии  $e_1E_1$  и  $e_2E_2$ , исходящие со стороны  $Al_2(SO_4)_3 - TiOSO_4$ , являются геометрическим местом эвтонических точек тройной системы «сульфат

алюминия – сульфат титанила – вода», а линии  $e_3E_3$ ,  $e_4E_4$  и  $e_5E_5$ ,  $e_6E_6$  – геометрическим местом эвтоник систем «сульфат хрома (III) – сульфат алюминия – вода» и «сульфат хрома (III) – сульфат титанила – вода» соответственно. Искомой проекцией поверхности кристаллизации тройных хромтитаналюминиевых соединений выступает пограничная линия  $E_1E_2E_3E_4E_5E_6$ , проходящая также через точки 1–11 [22].

Полученные результаты указывают, что поверхность растворимости четверной системы  $Cr_2(SO_4)_3 - TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$  разбита на 7 полей. Поля 1, 2, 3 являются полями кристаллизации исходных солей сульфата алюминия, сульфата хрома (III) и сульфата титанила соответственно. Равновесию в гетерогенной системе, состоящей из кристаллов хромалюминиевого комплекса и насыщенного раствора сульфата титанила, соответствует поле 4, а равновесию в системах между насыщенными растворами и кристаллами хромтитанового и алюмотитанового комплексов – поля 5 и 6 соответственно. Поле 7 является искомой областью кристаллизации тройных гетерополиядерных комплексных соединений, в состав которых входят хром (III), титан (IV) и алюминий.

Составы хромтитаналюминиевых комплексных соединений, которые рассчитаны по диаграмме растворимости и соответствуют точкам L, N, Y (рис. 2), следующие:  
 точка L –  $1,5Cr_2(SO_4)_3 \cdot 1,5TiOSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 40H_2O$ ;  
 точка N –  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2,5TiOSO_4 \cdot 1,5Al_2(SO_4)_3 \cdot 45H_2O$ ;  
 точка Y –  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 4TiOSO_4 \cdot 1,5Al_2(SO_4)_3 \cdot 47H_2O$ .

Дальнейшими исследованиями предполагается провести синтез соединений вышеуказанных составов, а также изучить их состав и физико-химические свойства.

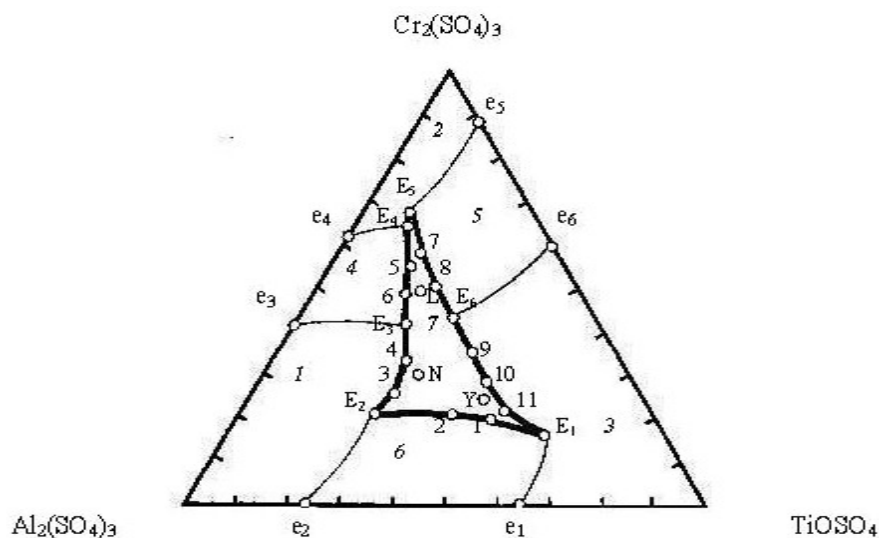


Рис. 2. Центральная проекция диаграммы растворимости четверной системы  $Cr_2(SO_4)_3 - TiOSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$  при 25° С

**ВЫВОДЫ**

1. Методом Остромысленского – Жоба установлена возможность комплексобразования в четверной системе  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{TiOSO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Однако склонность к полимеризации титана и ассоциация его комплексов привели к несоответствию между графическими и расчетными результатами.

2. Исследование комплексобразования между сульфатами хрома (III), титанила и алюминия методом изотермической растворимости позволило установить область кристаллизации хромтитаналюминиевых комплексных соединений, которые образуются при следующих содержаниях исходных компонентов: сульфат хрома (III) – 27–68 %, сульфат титанила – 10–61 %, сульфат алюминия – 22–53 %.

3. Сложные валовые составы хромтитаналюминиевых комплексных гетерополиядерных соединений и изменчивость их от соотношения хрома, титана и алюминия в растворе указывают на то, что в химическое взаимодействие между собой вступают полиядерные комплексы этих металлов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Воздействие на организм человека опасных и вредных экологических факторов. Метрологические аспекты. Т. 1 / под ред. Л.К. Исаева. М.: ПАИМС, 1997. 510 с.
2. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1987. 464 с.
3. Экология и безопасность. Т. 2. Экологическая безопасность. Ч. 1 / под ред. Н.Г. Рыбальского. М.: ВНИИПИ, 1993. 300 с.
4. Вредные вещества в промышленности. Ч. 2. Неорганические элементорганические соединения. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1954. 627 с.
5. Сидорин В.Ф., Шкаранда И.Т., Романь А.С. Комплексобразование в системах, содержащих соединения хрома, титана, циркония и алюминия // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 1983. Т. 2. № 2. С. 88–91.
6. Санников Ю.И. Гидролиз перхлоратов хрома (III) и алюминия // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 2. № 10. С. 2651–2659.
7. Шименович Б.С., Михайлов А.Н., Богданов Н.В. Образование комплексных соединений в растворах, содержащих хром (III) и алюминий. Сообщение 1 // Кожевенно-обувная промышленность. 1989. № 2. С. 54–57.
8. Шименович Б.С., Михайлов А.Н., Богданов Н.В. Образование комплексных соединений в растворах, содержащих хром (III) и алюминий. Сообщение 2 // Кожевенно-обувная промышленность. 1989. № 5. С. 40–43.
9. Бейсеуов К.Б. Новое в минеральном дублении кож. М.: Легпромбытиздат, 1993. 128 с.
10. Сахы М. Научные основы малоотходных технологий получения и применения экологически безвредных полиядерных комплексных соединений : дис. ... д-ра техн. наук. Тараз, 1999. 288 с.
11. Сабралиева Ж.И., Сахиев М.С. Исследование комплексобразования в тройной системе «Сульфат ти-

танила – сульфат хрома – вода» // Наука и образование Южного Казахстана. 1998. № 3. С. 41–45.

12. Сахиев М.С., Мадиев У.К. Исследование образования алюмотитанового комплекса в водном растворе при 25°С // Наука и образование Южного Казахстана. 1998. № 3. С. 52–54.
13. Романь А.С., Романенко О.В., Конопелькина Л.В. Исследование дубящих свойств хромтитановых экстрактов. Сообщение 1 // Известия вузов. Технология легкой и пищевой промышленности. 1973. № 6. С. 65–67.
14. Романь А.С., Романенко О.В., Конопелькина Л.В. Исследование дубящих свойств хромтитановых экстрактов. Сообщение 2 // Известия вузов. Технология легкой и пищевой промышленности. 1974. № 1. С. 53–57.
15. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968. 384 с.
16. Турарова Н.Я. О возможности определения состава комплекса по диаграмме состояния гетерогенной системы типа AX – BX – растворитель // Координационная химия. 1984. №3. С. 1165–1173.
17. Никурашина Л.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовский гос. ун-т., 1969. 121 с.
18. Бимурзаева З.Е. Синтез, исследование физико-химических свойств и дубящего действия алюмохромциркониевых и железохромциркониевых комплексов : дис. ... канд. техн. наук. Тараз, 1999. 131 с.
19. Жарлыкапова Р.Б. Синтез, исследование строения и дубящего действия гетерополиядерных комплексов, используемых в кожевенной промышленности : дис. ... канд. техн. наук. М., 1991. 129 с.
20. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
21. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 462 с.
22. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 334 с.

**REFERENCES**

1. Isaev I.K., ed. *Vozdeystvie na organism cheloveka opasnykh i vrednykh ekologicheskikh faktorov. Metrologicheskie aspekty* [Impact on a human body of dangerous and harmful ecological factors. Metrological aspects]. Moscow, PAIMSPubl., 1997. Vol. 1, 510 p.
2. Khomchenko G.P., Tsitovich I.K. *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic chemistry]. Moscow, Vysshayashkola Publ., 1987. 464 p.
3. Rybalsky N.G., ed. *Ekologiya i bezopasnost'. T. 2. Ekologicheskaya bezopasnost'* [Ecology and safety. T. 2. Ecological safety]. Moscow, VNIPI Publ., 1993. Part 1, 300 p.
4. *Vrednye veshchestva v promyshlennosti. Ch. 2. Neorganicheskie elementorganicheskie soedineniya* [Harmful substances in the industry. P. 2. Inorganic organometallic compounds]. Leningrad, Gosudarstvennoe nauchno-tekhnikeskoe izdatelstvo khimicheskoy literatury Publ., 1954. 627 p.

5. Sidorin V.F., Shkaranda I.T., Roman A.S. Complexing in the systems containing compounds of chrome, a titanium, zirconium and aluminum. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti*, 1983, vol. 2, no. 2, pp. 88–91.
6. Sannikov Yu.I. Hydrolysis of perchlorates of chrome (III) and aluminum. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1967, vol. 2, no. 10, pp. 2651–2659.
7. Shimenovich B.S., Mikhaylov A.N., Bogdanov N.V. Formation of complex compounds in the solutions containing chrome (III) and aluminum. Message 1. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'*, 1989, no. 2, pp. 54–57.
8. Shimenovich B.S., Mikhaylov A.N., Bogdanov N.V. Formation of complex compounds in the solutions containing chrome (III) and aluminum. Message 2. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'*, 1989, no. 5, pp. 40–43.
9. Beyseuov K.B. *Novoe v mineralnom dublenii kozh* [New in mineral tannage of skin]. Moscow, Legprombytizdat Publ., 1993. 128 p.
10. Sakhym. *Nauchnye osnovy malootkhodnykh tekhnologiy polucheniya i primeniya ekologicheskii bezvrednykh poliyadernykh kompleksnykh soedineniy*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Scientific bases of low-waste technologies of receiving and application of ecologically harmless polynuclear complex compounds]. Taraz, 1999. 288 p.
11. Sabraliyeva Zh.I., Sakhiyev M.S. Research of a complexing in threefold system “Titanylsulfate – chromesulfate – water”. *Nauka i obrazovanie Yuzhnogo Kazakhstana*, 1998, no. 3, pp. 41–45.
12. Sakhiev M.S., Madiyev U.K. Research an alyumotitanovy complex in an aqueous solution at 25° C. *Nauka i obrazovanie Yuzhnogo Kazakhstana*, 1998, no. 3, pp. 52–54.
13. Roman A.S., Romanenko O.V., Konopelkina L.V. Research of the tanning properties of chromtitanic extracts. Message 1. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoy i pishchevoy promyshlennosti*, 1973, no. 6, pp. 65–67.
14. Roman A.S., Romanenko O.V., Konopelkina L.V. Research of the tanning properties of chromtitanic extracts. Message 2. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiy aleggoy i pishchevoy promyshlennosti*, 1974, no. 1, pp. 53–57.
15. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza* [Practical guidance by photometric and spectrophotometric methods of the analysis]. Leningrad, Khimiya Publ., 1968. 384 p.
16. Turarova N.Ya. About a possibility of definition of structure of a complex on a constitution diagram of a heterogeneous system of the AH type – VH – solvent. *Koordinatsionnaya khimiya*, 1984, no. 3, pp. 1165–1173.
17. Nikurashina L.I., Mertslin R.V. *Metod secheniy. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnykh sistem* [Method of sections. Its annex to studying of a polyphase condition of multi-component systems]. Saratov, Saratovskiy gos. universitet Publ., 1969. 121 p.
18. Bimurzayeva Z.E. *Sintez, issledovanie fiziko-khimicheskikh svoystv i dubyashchego deystviya alyumokhromtsirkonievyykh i zhelezokhromtsirkonievyykh kompleksov*. Diss. kand. tekhn. nauk [Synthesis, research of physical and chemical properties and the tanning action the Alyumohromzirconium and the ironhromzirconium of complexes]. Taraz, 1999. 131 p.
19. Zharlykapova R.B. *Sintez, issledovanie stroeniya i dubyashchego deystviya geteropoliyadernykh kompleksov, ispolzuemykh v kozhevennoy promyshlennosti*. Diss. kand. tekhn. nauk [Synthesis, research of a structure and the tanning action of the heteropolynuclear complexes used in the tanning industry]. Moscow, 1991. 129 p.
20. Hartley F., Berges K., Olkok R. *Ravnovesie v rastvorakh* [Equilibriums in solutions]. Moscow, Mir Publ., 1983. 360 p.
21. Viktorov M.M. *Graficheskie raschety v tekhnologii neorganicheskikh veshchestv* [Graphic calculations in technology of mineral substances]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 462 p.
22. Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov U.Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Bases of the physical and chemical analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 334 p.

**ABOUT COMPLEX FORMATION**

**IN THE “CHROMIC SULFATE (III) – ALUMINUM SULFATE – TITANYL SULFATE – WATER” SYSTEM**

© 2017

*M.A. Troshina*, PhD (Engineering),  
assistant professor of Chair “Chemistry, chemical processes and technologies”  
*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

*Keywords:* heteropolynuclear tannin agents; Ostromyslenskiy-Zhoba method; quadruple system solubility; isomolar solubility method.

*Abstract:* The application of heteropolynuclear complex compounds for leather tanning process is the alternative of traditional chrome tanning agents and allows solving a number of issues of leather factories: to improve the quality of products, expand its product range, ensure the principle of low-waste production using environmentally sound chemical materials, and decrease the airway cancer rate of the employees.

The paper describes the study of complex formation in the “chromic sulfate (III) – aluminum sulfate – titanyl sulfate – water” quadruple system using two methods: Ostromyslenskiy-Zhoba method and the isothermal solubility method.

The author used Ostromyslenskiy-Zhoba method to carry out the spectrophotometric study of solutions containing ions of chrome (III), titanyl and aluminum in the simultaneous presence of cations of two and three metals. Absorption spectra were measured in the area of wavelengths of 300–700 nanometers in an hour after preparing a solution. Studying the dependencies of the light absorption coefficients on the aluminum sulfates molar fraction at various wavelengths, the author determined the feasibility of chrome-titan-aluminum complex compounds formation. However, this method did not give a straight answer on the existence of fixed composition and a certain amount of complex particles in solutions.

Further research using the isothermal solubility method defined the crystallization region of triple heteropolynuclear complex compounds containing chromium (III), titanium and aluminum. To carry out the experiment, the author added the third salt to saturated eutonic and peritonic solutions of initial triplex systems until the formation of new solid phase. The derived solutions were thermostated at the temperature of 25° C. Using Mertslin’s method of sections, the composition of solutions was defined according to the “composition – refraction index” characteristic curves. The refraction index constancy denoted the establishment of equilibrium between solid and fluid phases.

Isothermal solubility method allowed identifying the estimated bulk compositions of chrome-titan-aluminum complexes calculated using the solubility diagram.