

67
М. 69

А. Н. МИХАЙЛОВ

**ХИМИЯ
ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ
И ПРОЦЕССОВ
ДУБЛЕНИЯ**

ГИЗЛЕГПРОМ · 1953

А. И. МИХАЙЛОВ
Профессор, доктор технических наук

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ КОЖИ

ХИМИЯ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ
И ПРОЦЕССОВ ДУБЛЕНИЯ

Допущено

*Главным управлением высшего образования
Министерства культуры СССР 15 апреля 1953 г. в качестве
учебного пособия для вузов легкой промышленности*



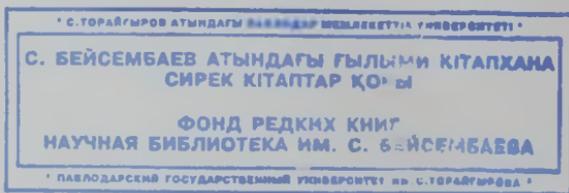
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ ТОВАРОВ
ШИРОКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ СССР
Москва · 1953

675.024+547.98(075.8)

Книга посвящена рассмотрению проблем химии кожевенного производства, связанных с процессами дубления. Она является продолжением труда «Физико-химические основы технологии кожи», опубликованного в 1949 г.

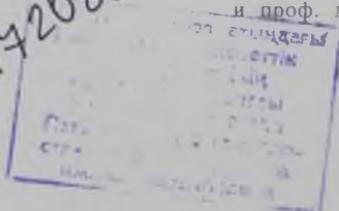
После общих сведений об эффекте дубления, изложенных в начале книги, в ней описано строение основных солей хрома, танидов, их заменителей и других соединений, обладающих дубящими свойствами. Рассмотрен механизм взаимодействия всех этих веществ с коллагеном, а также приводятся данные относительно современных методов дубления, используемых в кожевнном производстве.

Книга является учебным пособием для студентов вузов легкой промышленности.



Рецензенты: акад. П. А. Рсбиндер
и проф. докт. техн. наук Н. В. Чернов

472085



ОТ АВТОРА

Настоящая книга является продолжением труда «Физико-химические основы технологии кожи», опубликованного в 1949 г. Она посвящена обобщению и систематическому изложению одного из важнейших разделов технологии кожи — химии дубящих веществ и процессов дубления.

Целью книги является ознакомление студентов и аспирантов высших учебных заведений легкой промышленности, а также специалистов по кожевенному и дубильноэкстрактному производству с новейшими достижениями в этой области. Их использование в практической работе и углубленное изучение особенно важно в настоящее время в связи с тем, что большие и ответственные задачи, поставленные XIX съездом КПСС перед советской промышленностью, решаются на базе высшей техники, на основе достижений передовой науки.

Значительная часть исследований, описанных в книге, выполнена в нашей стране, в частности в Центральном научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности (ЦНИКП), который был основан в 1928 г. — 25 лет тому назад.

Практическим результатом теоретических и прикладных работ по изучению дубящих веществ и процессов дубления, проведенных ЦНИКП в сотрудничестве с другими научными организациями и новаторами производства, явилось обеспечение советской кожевенной промышленности растительными дубильными экстрактами и их заменителями, коренное усовершенствование методов дубления жестких кож и юфти, а также широкое развитие почти отсутствовавшего в дореволюционной России производства хромовых кож.

Поскольку проблемы, рассматриваемые в книге, интересуют работников многих смежных областей химии и химической технологии, автор стремился как можно реже прибегать к использованию узкоспециальных терминов.

Автор не считал возможным перегружать книгу полной библиографией работ в рассматриваемой области. В списках литературы упоминаются лишь наиболее существенные источники. Там, где это возможно, ссылки на отдельные оригинальные статьи заменены указанием обзоров или монографий.

За поддержку и помощь в двадцатипятилетней работе в ЦНИКП над вопросами, рассматриваемыми в этой книге, автор глубоко признателен дирекции института и его научному коллективу.

За многочисленные ценные указания при просмотре рукописи или ее отдельных частей автор приносит свою благодарность академику П. А. Ребиндеру и профессорам Н. В. Чернову и Д. Н. Курсанову.

Июнь 1953 года.

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ ПРОЯВЛЕНИЯХ

I. ВАЖНЕЙШИЕ ПРИЗНАКИ ПРОЦЕССА ДУБЛЕНИЯ И ТИПЫ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

Кожей называется продукт переработки дермы кожного покрова животных, сохранивший волокнистую структуру, но обладающий физическими и химическими свойствами, измененными в целях использования его для изготовления различных изделий [1].

Многочисленные и очень разнообразные типы выделанной кожи могут быть разбиты на две группы: 1) выдубленные кожи и 2) кожи, не подвергнутые дублению. К последней группе относятся лишь два вида кожевенного фабриката: пергамент и сыромять, имеющие ограниченное распространение.

Пергаментом называется ороговелый полупрозрачный материал, образующийся в результате высушивания голья. Из этого вида кожи вырабатывают гонки для ткацких станков и некоторые другие изделия, для которых соприкосновение с водой в процессе эксплуатации исключено. Характерной особенностью пергамента является то, что он сильно набухает в воде, а во влажном состоянии теряет прочность и гнивет. При высушивании набухших в воде изделий из такого фабриката они сильно деформируются.

При выработке сыромяти, которая используется главным образом для изготовления шорно-седельных изделий, в голье вводятся твердые жиры. Однако и эта обработка не защищает коллагена дермы от набухания в воде и сопутствующих этому набуханию процессов, хотя несколько их замедляет.

Ни пергамент, ни сыромять не обладают теми ценными свойствами, которые определяют значение кожи как важнейшего материала для изготовления обуви и многих других изделий.

Для приобретения этих свойств голье должно быть подвергнуто дальнейшей обработке — дублению и ряду дополнительных операций, обычно называемых отделочными. К их числу относится обработка жирами, а также различные варианты разминки, прессования и др.

Важнейшей обработкой, коренным образом изменяющей свойства голья и определяющей поведение кожи в процессах отделки, при

выработке кожаных изделий, а также при их эксплуатации, является дубление, рассмотрению которого посвящена настоящая книга.

По химическому строению разнообразные вещества, обладающие способностью превращать голяе в выдубленную кожу, можно разбить на следующие три типа: 1) неорганические соединения, 2) органические соединения жирного ряда, 3) органические соединения ароматического ряда.

В настоящее время известно очень много неорганических веществ, обладающих дубящими свойствами [2]. Среди них наибольшее значение имеют основные соли трехвалентного хрома. Кожи, выдубленные при помощи этих соединений, называются кожами хромового дубления или хромовыми.

Помимо основных солей трехвалентного хрома для дубления могут быть использованы основные соли алюминия, железа (окисного), титана, циркония и ряда других металлов. Установлено также дубящее действие различных поликислот, например кремневой, фосфорно-вольфрамовой, фосфорно-молибденовой и др. Эти кислоты в кожевенном производстве практически не используются.

Простейшим органическим веществом жирного ряда, обладающим дубящими свойствами, является формальдегид. В практике кожевенного производства это вещество используется сравнительно редко — для получения белой кожи. Значительно чаще формальдегид применяется для дубления белковых пластмасс и пленок, а также для фиксации различных анатомических препаратов.

Распространенными дубящими органическими соединениями жирного ряда являются высококонцепредельные жиры, например ворвани, а также выделяемые из них жирные кислоты. Кожа, образующаяся в результате дубления голяе ворванью, называется замшей.

Помимо непредельных жиров и формальдегида, известны и другие органические вещества жирного ряда, обладающие дубящими свойствами, но не используемые в производственном масштабе. К числу таких соединений можно отнести некоторые альдегиды и изоцианаты.

Органические соединения ароматического ряда применяются для дубления значительно чаще, чем соединения жирного ряда. Уже с древнейших времен известны дубящие свойства танидов. Вещества этого типа образуются в процессе жизнедеятельности растений и откладываются в различных их частях — в коре, древесине, корнях, листьях, плодах и т. д. Например, молодые дубы содержат значительное количество танидов в коре, а зрелые дубы — преимущественно в древесине. Ель и ива содержат таниды в коре. Кустарники сумах и скумпия содержат таниды в листьях. Части растений, содержащие таниды в количествах, допускающих их промышленное использование, именуется растительными дубильными материалами [3].

По химическому строению таннины неоднородны, однако все они являются многоядерными ароматическими соединениями фенольного характера [4, 5].

В связи с тем, что во многих странах имеется недостаточное количество растительных дубильных материалов, за последние десятилетия и особенно после 1940 года получили распространение заменители таннидов. Все практически используемые в настоящее время заменители таннидов относятся к сульфоароматическим кислотам. Одним из представителей дубителей этого типа является сульфитцеллюлозный экстракт, важнейшей составной частью которого является лигносульфоная кислота. Это вещество образуется в результате взаимодействия лигнина с солями сернистой кислоты в процессе выделения целлюлозы из древесины (так называемой сульфитной варки целлюлозы) [6].

Помимо сульфитцеллюлозного экстракта в качестве заменителей таннидов используются и продукты сульфирования фенолов и углеводов ароматического ряда. Эти соединения обладают дубящими свойствами в том случае, если в их молекуле содержится несколько бензольных ядер, связанных между собой каким-либо мостиком, например метиленовым ($-\text{CH}_2-$) и др. [7]. Дубящие вещества этого типа очень разнообразны. Они называются обычно синтанами или сульфосинтанами. Кожи, выдубленные растительными таннидами, синтанами и сульфитцеллюлозными экстрактами, или смесями этих веществ, обычно имеют красноватый оттенок. Поэтому такие кожи именуются краснодубными.

Помимо перечисленных выше важнейших типов дубящих веществ ароматического характера, имеются еще некоторые ароматические соединения, обладающие интенсивными дубящими свойствами, но практически не используемые ввиду их дороговизны. К таким веществам относится бензохинон, а также растворимые в воде продукты конденсации одноядерных полифенолов (резорцина, пирокатехина и др.) с альдегидами [8].

Совершенно бесспорно, что реакции между белками дермы и дубителями, которые, как показано выше, имеют столь различное химическое строение, не могут быть идентичными или даже однотипными. Поэтому ответить на вопрос о том, является ли выдубленной кожей продукт взаимодействия коллагена дермы с тем или иным соединением, путем изучения реакции этого взаимодействия, нельзя. Этот вопрос может быть разрешен лишь в результате исследования изменений свойств голя, которые происходят при дублении.

Особенно много внимания систематическому изучению различных проявлений эффекта дубления уделяется в Советском Союзе. Основоположником работ в этой области является Г. Г. Поварнин, первые сообщения которого по этому вопросу были опубликованы вскоре после Великой Октябрьской революции. Многочисленные сведения относительно различных проявлений эффекта дубления

были накоплены за последние десятилетия в трудах учеников Г. Г. Поварнина и других советских специалистов в области технологии кожи (Н. В. Чернова, Г. А. Арбузова, М. П. Котова, С. И. Соколова и др.).

В результате этих исследований установлено, что вследствие взаимодействия дермы с дубителями самого различного химического строения основные свойства коллагена всегда изменяются в одном и том же направлении, хотя и с различной интенсивностью.

Наиболее характерными являются следующие изменения свойств кожевенного полуфабриката в результате взаимодействия с веществами, обладающими дубящими свойствами:

1. Уменьшение деформируемости обводненного коллагена под действием сил, вызывающих растяжение, сжатие, изгиб и др.

2. Уменьшение усадки объема, площади и толщины выдубленной кожи при ее сушке по сравнению с гольем.

3. Увеличение пористости выдубленной и высушенной кожи по сравнению с высушенным гольем (пергаментом).

4. Уменьшение склеиваемости поверхности элементов микроструктуры выдубленной кожи (пучков, волокон, фибрилл) по сравнению с гольем.

5. Уменьшение степени набухания дермы в воде.

6. Увеличение прочности выдубленной кожи в обводненном состоянии по сравнению с прочностью обводненного голья.

7. Повышение термостойкости коллагена.

8. Повышение стойкости коллагена к действию химических реагентов.

9. Повышение ферментативной устойчивости коллагена.

10. Уменьшение общей упорядоченности тонкой структуры коллагена, характеризуемое посредством рентгеновского структурного анализа.

При решении вопроса, можно ли рассматривать ту или иную обработку дермы как дубление, необходимо учитывать, что этот процесс характеризуется не отдельными, перечисленными выше признаками, а их совокупностью.

Так, например, установлено, что нагревание безводного коллагена уменьшает степень его набухания в воде [9]. Метилирование белков защищает их от разрушения протеолитическими ферментами [10]. Ни метилированные, ни прогретые препараты коллагена нельзя назвать выдубленной кожей, так как у них отсутствует большая часть перечисленных выше признаков [11]. С другой стороны, известны случаи, когда у выдубленной кожи отсутствуют отдельные свойства, обычно приобретаемые полуфабрикатами в результате дубления. Например, фосфорно-вольфрамовая кислота, которая по совокупности изменений свойств дермы, происходящих при ее взаимодействии с коллагеном, может быть причислена к дубящим веществам, не повышает термостойкости коллагена [12].

Помимо проявлений эффекта дубления, важным признаком этого

процесса является его необратимость [13]. В результате обработки голья в растворе обезвоживающих солей (например, сульфатов), в пикельных смесях или в водоотнимающих жидкостях (спирте и ацетоне) оно приобретает многие свойства, характерные для выдубленной кожи. Деформируемость этого голья в мокром состоянии сильно уменьшается. После высушивания оно сохраняет пористость и т. д. Такая обработка голья носит название псевдодубления [14]. Основное отличие псевдодубления от истинного дубления в том, что это последнее необратимо. В результате обработки водой выдубленная кожа никогда не превращается в голье. Хотя путем интенсивных химических воздействий, специфичных для каждого вида

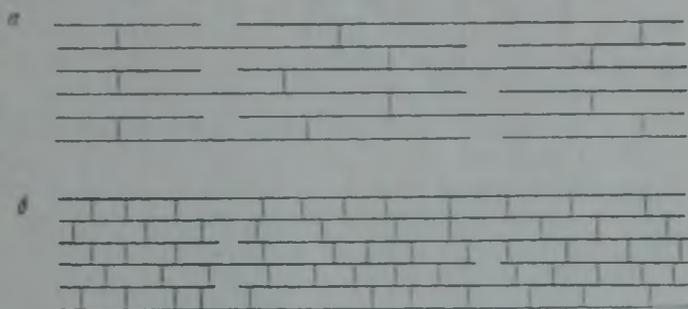


Рис. 1. Схема дополнительного скрепления структуры коллагена частицами дубителя. Межмолекулярные мостики в структуре коллагена:
а — исходного; б — после дубления

дубления, можно удалить из дермы большее или меньшее количество дубителя, полного раздубливания можно достичь лишь в единичных случаях [15]. В то же время, если поместить в воду голье, подвергнутое псевдодублению, эффект этого последнего полностью исчезает.

Основной причиной перечисленных выше типичных изменений свойств дермы, характеризующих эффект дубления, является скрепление частицами дубящего вещества смежных белковых молекул в тонкой структуре набухшего в воде коллагена. Это схематически изображено на рис. 1.

Образование связей (мостиков) между смежными частицами легче всего обнаружить при дублении таких белковых систем, в которых отсутствуют прочные межмолекулярные связи, препятствующие растворению коллагена в воде [14]. В золях глобулярных белков, а также в золях и студнях желатины прочные межмолекулярные связи отсутствуют. В результате взаимодействия с дубителями в белковых золях происходит либо укрупнение частиц, либо застудневание всей системы, которое свидетельствует о появлении трехмерной структурной сетки. Увеличение частиц, происходящее в результате взаимодействия яичного альбумина с формаль-

дегидом, было доказано путем осмометрического определения молекулярного веса [16].

Типичные данные приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Влияние обработки формальдегидом на молекулярный вес частиц в растворе яичного альбумина (концентрация белка 10%, pH 7,5)

Концентрация формальдегида в %	Молекулярный вес	Увеличение в %
0	38 000	—
1	104 000	274
5	120 000	315
10	107 000	282

В некоторых случаях, например при добавлении к белковым золям танидов, молекулярное скрепление, которое приводит к укрупнению частиц, проявляется в образовании осадков [5].

Очень характерным следствием возникновения мостиков, соединяющих отдельные частицы в золях желатины, является застудневание этих зольей. Те связи, которые возникают между белковыми частицами при застудневании зольей желатины, не подвергнутой дублению, обладают малой прочностью и при повышении температуры легко нарушаются.

Если же к золю желатины добавлены дубители, не вызывающие образования осадка, например бензохинон, формальдегид, основная соль трехвалентного хрома, скорость застудневания резко возрастает, а образовавшийся студень плавится лишь при значительно более высокой температуре [17, 18, 19].

Количество дубящего вещества, необходимое для того, чтобы вызвать такой эффект, обычно бывает очень незначительным. Так, П. И. Зубов, Э. Н. Журкина и В. А. Каргин установили, что для образования неплавких студней желатины достаточно добавить 1% бензохинона от веса белка [17].

А. С. Шпитальный, Е. А. Емельянова, С. В. Фаерман показали, что количество формальдегида, достаточное для образования неплавкого студня желатины, зависит от его концентрации [18]. Эти данные приведены ниже, в табл. 2.

Таблица 2

Количество формальдегида, достаточное для образования неплавких желатиновых студней

Концентрация раствора желатины в %	15	10	5	3	2
Минимальное количество HCHO в % от веса желатины	0,5	1	1,5	4	Около 20

В результате дубления, помимо уменьшения плавкости желатиновых студней, происходит значительное изменение их механических свойств. Образование дополнительных мостиков между элементами структуры студня уменьшает их подвижность. Это проявляется в увеличении жесткости студня, т. е. в увеличении модуля упругости, который рассчитывается по обычной формуле учения о сопротивлении материалов:

$$E = \frac{PL}{lF}, \quad (1,1)$$

где: E — модуль упругости, P — сила, вызывающая деформацию, $\frac{l}{L}$ — изменение длины образца в результате деформации, F — поперечное сечение образца.

В табл. 3 приводятся данные относительно изменения модуля упругости студней желатины, обработанных концентрированным раствором формальдегида [20].

Таблица 3

Влияние обработки формальдегидом на модуль упругости студней желатины

Момент измерения	Модуль упругости в Г/см ² при концентрации студня в %	
	8	10
До дубления	283	366
После дубления в течение:		
103 час.	2314	2402
183 "	2556	2982

С. Е. Бреслер, Д. Л. Талмуд и М. Ф. Юдин показали, что в результате дубления формальдегидом возрастает также модуль упругости монослоев глобулярного белка на водной поверхности [21].

Если на поверхность достаточно концентрированного желатинового студня налить раствор таннина или другого растительного дубильного вещества, в плоскости его соприкосновения с белком образуется тонкая пленка, обладающая значительной механической прочностью [5, 22]. Эта пленка плавится при более высокой температуре, чем остальной студень. Единственное возможное объяснение механизма образования такой пленки — это возникновение таннидных мостиков между частицами поверхностного слоя студня желатины.

Приведенные выше примеры, количество которых может быть умножено, являются бесспорными и вполне достаточными доказательствами эффекта молекулярного скрепления при взаимодействии дубителей с белковыми золями и студнями.

Наличие такого же эффекта при дублении коллагена не вызывает никаких сомнений. В этом случае мостики, образованные

частицами дубителя между белковыми цепями, добавляются к межмолекулярным связям, характерным для структуры обводненного коллагена, не подвергнутого дублению.

Прямым следствием образования дополнительных межмолекулярных мостиков в структуре коллагена являются: уменьшение его деформируемости при механических воздействиях и при сушке, уменьшение степени набухания, повышение термостойкости, а также другие типичные проявления эффекта дубления, перечисленные выше.

Исходя из представлений о первостепенном значении, которое имеет эффект молекулярного скрепления при превращении голяя в выдубленную кожу, могут быть сформулированы общие свойства, типичные для всех дубящих веществ, несмотря на разнообразие их строения. Их молекулы должны обладать способностью к образованию достаточно прочных связей с несколькими или хотя бы с двумя функциональными группами в структуре белка. Соединения, фиксируемые коллагеном только в одной точке, дубящими свойствами не обладают.

Представление о молекулярном скреплении, которое в белковых структурах осуществляется путем их обработки дубящими веществами, возникло в результате развития учения о высокомолекулярных соединениях [23, 24]. Аналогичный эффект констатирован в многочисленных других случаях. Следствием молекулярного скрепления молекул каучука мостиками серы является резкое изменение свойств в результате его вулканизации [25]. Образование пленок, не обладающих липкостью, при окислении олифы также является результатом молекулярного скрепления кислородными мостиками смежных углеводородных цепей глицеридов жирных кислот льняного масла [26].

Установлен целый ряд случаев молекулярного скрепления структуры целлюлозы и ее производных [27, 28]. Очень многочисленны примеры образования высокомолекулярных синтетических смол путем скрепления органических молекул сравнительно простого строения. Именно таким путем образуются фенол-формальдегидные и глифталевые смолы, аминопласты и др. [29].

Результатом молекулярного скрепления во всех перечисленных выше случаях, так же как и результатом дубления, является резкое изменение всего комплекса свойств исходных веществ, подвергаемых обработке.

2. ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМА ДЕРМЫ ПУТЕМ ДУБЛЕНИЯ КАК СЛЕДСТВИЕ УМЕНЬШЕНИЯ ЕЕ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ ПРИ СЖАТИИ В ОБВОДНЕННОМ СОСТОЯНИИ

Важнейшим результатом образования дополнительных мостиков между молекулярными цепями коллагена в результате дубления является фиксация взаимного расположения элементов его струк-

туры и уменьшение деформируемости. Как было показано в предыдущем разделе, аналогичное уменьшение деформируемости и фиксация взаимного расположения частиц происходят при дублении студней желатинны. Наглядным доказательством фиксации взаимного расположения молекул в результате молекулярного скрепления при дублении коллагена является хорошо известное практикам-кожевникам образование «заминов». Они появляются на полуфабрикате в том случае, если голье перед погружением в неподвижный дубящий раствор не было расправлено. Складки, которые были на таком голье до дубления, сохраняются на выдубленной коже. Уничтожить эти замины в процессе отделки полуфабриката практически невозможно.

Ввиду того, что для разъяснения сущности изменений дермы в результате дубления особое значение имеют данные относительно влияния этого процесса на деформацию при сжатии, этот эффект должен быть рассмотрен прежде, чем остальные.

Во время сушки голя и выдубленной кожи протекают различные процессы, которые приводят к дополнительным изменениям свойств дермы. Поэтому особенно наглядным является сопоставление сжимаемости образцов голя и выдубленной кожи в обводненном состоянии.

Автор этой книги установил, что в результате дубления сжимаемость обводненной дермы всегда уменьшается [30, 31]. Особенно подробно это явление было изучено Г. И. Кутяниным [32].

Сжатую подвергались обводненные образцы при давлении $1,2 \text{ кг/см}^2$ в течение 1 мин.

Соответствующие данные приводятся в табл. 4, где приняты следующие обозначения:

ϵ — общая деформация; ϵ_0 — деформация сразу после разгрузки; ϵ_1 — деформация через 1 час после разгрузки; l_0 — начальная толщина образца до сжатия в мм; Δl — уменьшение толщины образца при сжатии в мм.

Таблица 4

Изменение обратимости деформации сжатия обводненной дермы в результате дубления

Характеристика образцов	Общая деформация $\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	Деформация в % от общей		
		мгновенно исчезающая упругая $\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon} \cdot 100$	остающаяся через 1 час после разгрузки $\frac{\epsilon_1}{\epsilon} \cdot 100$	упругое последствие $\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon} \cdot 100$
Голье	49,6	43,3	14,1	42,6
Кожа, выдубленная:				
танидами	11,4	62,3	20,2	17,5
формальдегидом	38,3	84,3	2,9	12,3
основными солями хрома	29,5	90,2	3,7	6,1

Данные табл. 4 показывают, что во всех случаях дубления деформируемость обводненной дермы уменьшается. В то же время данные относительно той части деформации, которая сохраняется через 1 час после разгрузки, свидетельствуют о том, что выдубленная кожа приближается к исходному состоянию быстрее, чем голье.

П. И. Зубов, Э. Н. Журкина и В. А. Каргин показали, что равновесное состояние в студнях устанавливается тем быстрее, чем меньше расстояние между мостиками, которые связывают молекулы, образующие студень [17]. Таким образом, приведенные выше данные

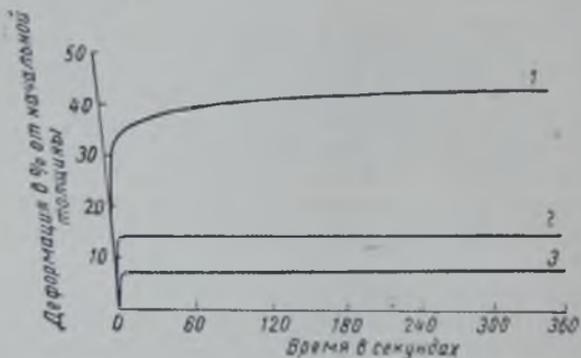


Рис. 2. Кинетика деформации обводненных образцов голье и кожи под давлением:

1 — недубленая кожа; 2 — кожа, выдубленная основными солями хрома; 3 — кожа, выдубленная танинами

относительно влияния дубления на упругое последствие в деформированной коже подтверждают образование дополнительных межмолекулярных мостиков. О том же свидетельствуют кривые (рис. 2), заимствованные из работы Г. И. Кутянина, характеризующие скорость возрастания деформации в коже, подвергнутой постоянному давлению.

Данные табл. 4 и рис. 2 свидетельствуют о том, что различные дубители влияют на деформацию кожи при сжатии, а также на обратимость этого процесса, в неодинаковой степени. Это различие объясняется, во-первых, различным расположением белковых функциональных групп, участвующих во взаимодействии с дубителями, и, во-вторых, количеством веществ, введенных в голье во время дубления.

Если в фиксации дубящих соединений участвуют пептидные группы белка, то есть участки его главных молекулярных цепей, деформируемость при сжатии уменьшается сильнее, чем в том случае, когда дубитель реагирует с белковыми группами боковых цепей (например, с аминоклупами остатков лизина, гуанидиновыми груп-

пами аргинина, карбоксилами остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот и др.).

П. А. Ребиндер с сотрудниками, а также А. П. Писаренко показали, что эффект дополнительного обратимого структурирования, аналогичный по своим физическим проявлениям реакциям вулканизации, дублению и др., производит даже непрочное адсорбционное взаимодействие макромолекул студня с поверхностью частиц дисперсных наполнителей, если эти последние вводятся в систему в значительном количестве [33, 34, 35]. С этой точки зрения чрезвычайно показательны данные относительно влияния сыпучих наполнителей на механические свойства желатиновых студней [36].

Совершенно очевидно, что при введении в структуру коллагена больших количеств дубящих веществ, помимо увеличения числа мостиков между смежными белковыми молекулами, дополнительно проявляется эффект обратимого структурирования путем наполнения.

Сжимаемость набухших в воде образцов голя и кожи была изучена также другими авторами, которые применяли очень большое давление, приводящее в конечном итоге к разрушению дермы [37, 38]. При определении деформируемости голя и кожи в таких жестких условиях возникает целый ряд осложнений, рассматриваемых далее.

Данные, полученные Н. Д. Закатовой, свидетельствуют о том, что на деформируемость дермы при давлении 500 кг/см^2 и выше очень сильно влияет удаление воды гидратации, то есть уменьшение влагосодержания до значений ниже 45—50 г на 100 г сухого вещества дермы [14]. Дальнейшее повышение влажности, то есть внедрение воды набухания, на деформируемости дермы при больших давлениях, а также на пределе прочности при сжатии почти не отражается.

Дубление дермы приводит не только к уменьшению ее сжимаемости под действием внешних нагрузок, но и к уменьшению усадки под действием внутренних напряжений, возникающих в процессе сушки. Это обстоятельство имеет особенно большое значение и должно быть рассмотрено подробнее.

При удалении летучего компонента из растворов твердых тел путем сушки объем конденсированной фазы и количество испаренной жидкости связаны зависимостью, которая мало отличается от прямолинейной. Например, при испарении из 1 л раствора 500 см^3 летучего компонента объем конденсированной фазы уменьшается примерно на 50%.

Аналогичным образом изменяется при упаривании объем растворов и студней высокомолекулярных соединений, например каучука в бензине, желатины в воде и др.

В отличие от растворов и простейших студней, пропитанные жидкостью кирпичи или другие твердые пористые тела, жесткий каркас которых обладает очень высоким модулем упругости, почти

полностью сохраняют после высушивания свои размеры и суммарный объем (то есть сумму объемов конденсированной фазы и пронизывающих ее пор). При сушке таких жестких пористых тел в результате удаления жидкости обнажаются устья капилляров, в которых поверхность соприкосновения жидкой и газообразной фаз имеет форму вогнутого мениска. Вследствие такого искривления поверхности жидкости она находится под несколько уменьшенным давлением, а стенки, которые ее ограничивают, испытывают соответствующее внешнее давление, сжимающее их [39, 40, 41].

Величина этого давления (π) по закону Лапласа зависит от диаметра капилляра D и поверхностного натяжения жидкости σ [42]:

$$\pi = \frac{4\sigma}{D}. \quad (1, 2)$$

Если пустоты пористого тела заполнены водой, находящейся в равновесии с водяным паром, справедливо равенство [41]:

$$\pi = 1300 \ln \frac{1}{W}, \quad (1, 3)$$

где W — относительная влажность окружающей атмосферы, выраженная в виде дроби, в знаменателе которой — давление пара, соответствующее гигроскопической точке, а в числителе — фактическое давление водяного пара в среде, окружающей капилляр.

Приведенные выше уравнения показывают, что при условии

$$W \rightarrow 1, \quad \pi \rightarrow 0$$

капиллярное давление в узких капиллярах имеет очень большую величину, например:

Диаметр капилляра	Капиллярное давление в кг/см^2
10 μ	0,16
1 μ	1,6
100 $\text{м}\mu$	16,0
10 $\text{м}\mu$	160,0
5,5 $\text{м}\mu$	320,0

Представим себе изотропное твердое тело с постоянным и равномерным распределением пор, частично заполненных водой, хорошо смачивающей стенки капилляров. В плоском сечении такого тела долю A всей площади занимает материал, образующий стенки пор, доля B падает на общую площадь капилляров, заполненных жидкостью, и доля V — на общую площадь пустот, не заполненных водой; $A + B + V = 1$. Если тело соответствует изложенным выше условиям, те же величины A , B , V характеризуют соотношение объемов твердого вещества, пор, заполненных водой, и пустот из которых жидкость удалена.

Вследствие капиллярного давления стенки плоского сечения взаимно притягиваются. Равнодействующая этого притяжения (Φ кг/см²) равна:

$$\Phi = \pi B. \quad (1, 4)$$

Если тело изотропно, через единицу площади любого плоского сечения передается та же сила Φ , стремящаяся сблизить материал, расположенный по обе стороны сечения.

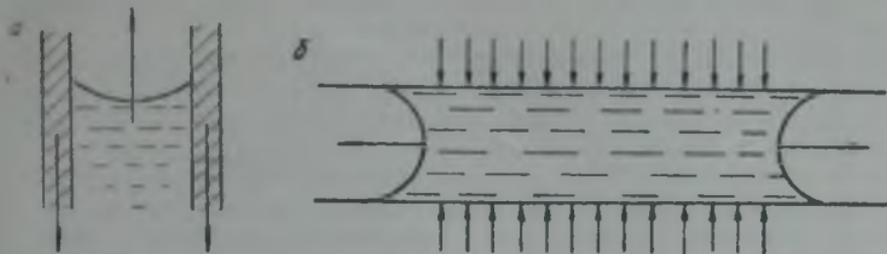


Рис. 3 Схема деформации стенок капилляра силами капиллярного давления: а — продольное сжатие; б — сближение стенок

Следовательно, капиллярное давление производит эффект, аналогичный равномерному внешнему давлению Φ , действующему снаружи внутрь на всю поверхность тела. Таким образом, Φ — это давление, вызывающее усадку тела. Деформацию δ , которую оно производит, можно выразить следующим образом:

$$\delta = \frac{\Phi}{E} = \frac{2\sigma B}{DE}. \quad (1, 5)$$

где E — модуль упругости при всестороннем сжатии.

Чтобы пористое тело не деформировалось при высушивании, оно должно обладать очень высоким модулем упругости. Если это условие не соблюдено, при испарении влаги поры под действием капиллярного давления будут изгибаться и стенки их сжиматься (рис. 3). В результате произойдет усадка, то есть уменьшение суммарного объема тела. В некоторых случаях, например при высушивании желатиновых студней, обладающих низким модулем E , ультрапоры между частицами белка в процессе сушки полностью исчезают.

Однако если обезвоживать студень желатины путем обработки ацетоном, его можно превратить в пористое тело [43]. В результате обработки обезвоживающей жидкостью часть белковых молекул сближается на расстояния, достаточные для образования водородных связей между ними. Такие группы частиц желатины образуют каркас, обладающий повышенным модулем и пронизанный порами, в объеме которых белок отсутствует. При испарении жидкости из этих пор уменьшение их объема происходит в соответствии с рас-

2085

смотренными выше закономерностями. Суммарный объем такого пористого студня будет превышать объем его конденсированной фазы. Это объясняется тем, что модуль упругости желатинового студня в результате обезвоживания ацетоном увеличивается. Кроме того, поверхностное натяжение ацетона ниже, чем воды.

Таким образом, обезвоживание ацетоном привело к дифференциации межмолекулярных промежутков в структуре студня. Одни из них уменьшились, другие, наоборот, увеличились и превратились в поры.

Дифференциации межмолекулярных промежутков способствует наличие в студне биологической структуры. К числу студней, содержащих промежутки, дифференцированные уже в процессе образования в живом организме, относится коллаген дермы.

При его обезвоживании органическими растворителями дополнительная дифференциация, то есть образование пор, происходит главным образом в плоскостях, разделяющих элементы микроструктуры.

Это обстоятельство широко используется при гистологическом исследовании дермы и других тканей организма.

При высушивании необработанного коллагена или голья на воздухе происходит почти такая же гомогенизация, как и при воздушной сушке желатины и других простейших студней.

Чтобы устранить гомогенизацию дермы при высыхании, необходимо произвести обработку обезвоживающими органическими жидкостями, обработку пикелем, обезвоживающими солями или дубящими веществами.

Все эти воздействия приводят к увеличению жесткости белкового каркаса, то есть в большей или меньшей степени предотвращают сужение пор при удалении жидкости путем ее испарения. Вместе с тем ни дубление, ни обезвоживание путем пикелевания, ни обработка солями третьей группы, спиртом или ацетоном не могут предотвратить происходящее при сушке сближение молекул коллагена, расположенных в промежутках между порами.

Поэтому дерма, высушенная после упомянутых выше обработок, превращается в материал, в структуре которого зоны, состоящие из компактного твердого вещества, перемежаются с пустотами, заполненными воздухом и влагой капиллярной конденсации. Таким образом, в целом изменение объема голья и выдубленной кожи является суммарным результатом изменений, протекающих в двух зонах, как это показано в табл. 5.

Уменьшение усадки кожевенного полуфабриката в процессе его сушки, обусловленное дублением или иными обработками, осуществляется формированием объема.

Изучение закономерности формирования объема кожи путем дубления оказалось очень плодотворным. Эти исследования возникли и получили широкое развитие в Советском Союзе.

Таблица 5

Изменения объема коллагена при сушке

Зоны структуры	Характер изменения объема при сушке	Влияние дубления
Элементы микроструктуры дермы, окруженные порами Поры	По типу раствора или студня желатины В соответствии с рассмотренными выше закономерностями, определяющими деформацию под действием капиллярного давления	Объемы сухого компактного белка и дубящего вещества суммируются В результате структурирования объем пор в выдубленной коже в процессе сушки уменьшается в меньшей степени, чем в голье

Г. И. Кутянин и А. Н. Михайлов показали, что между деформируемостью кож разного вида дубления и формированием их объема при сушке существует прямая зависимость [44]. В этих опытах сравнимые образцы голья из кожного покрова телянка были обработаны различными дубящими веществами. Для характеристики деформируемости голья и выдубленной, набухшей в воде кожи определялось изменение толщины образцов под действием нагрузки. Для характеристики усадки образцов их объем после сушки сопоставляется с объемом исходного набухшего в воде голья.

Полученные результаты приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Связь между сжимаемостью голья и выдубленной кожи и изменением объема после высушивания

Характеристика образцов	Деформация при сжатии под давлением 1,2 кг/см ² в %	Объем после сушки в % от объема набухшего в воде голья
Голье	50,6	25,6
Кожи, выдубленные:		
формальдегидом	41,6	52,5
основной солью хрома	16,4	68,0
танинами древесины дуба	12,1	100,2

Эти данные показывают, что жесткость структуры дермы, характеризующаяся величиной общей деформации, в результате обработки различными дубителями возрастает в неодинаковой степени в соответствии с изменениями формирования объема кожи.

Несмотря на то, что степень усадки при высушивании дермы соответствует ее деформируемости, нельзя считать, что повышение жесткости структуры коллагена в результате дубления является единственной причиной формирования объема кожи. Дополнительной причиной формирования объема кожи путем дубления является

уменьшение склеиваемости элементов микроструктуры дермы, которое происходит при дублинии. Даже если сблизить стенки межструктурных капилляров выдубленной кожи перед ее сушкой путем прессования, пористость легко восстанавливается механической разминкой. Эффект механической разминки выдубленного и высушенного полуфабриката широко используется в отделочных операциях в производстве мягкой кожи для увеличения ее пористости. Аналогичное воздействие на пергамент (высушенное голье) к образованию пористости не приводит вследствие прочного склеивания элементов его микроструктуры и тонкой структуры. Явление прочной склейки сблизившихся стенок внутрисклеиваемых пор в процессе сушки голье, так же как и слипание двух кусков желатинового студня, можно рассматривать как процесс аутогезии (самослипания), то есть как прочное слипание поверхностей одинаковых тел, препятствующее их разъединению по месту контакта [45].

Если подвергнуть дублинию не голье, а куски студня желатины, поверхности этих кусков также перестают склеиваться. В результате дублиния в голье, так же как и в поверхностных слоях склеиваемого студня желатины, происходят следующие изменения, обуславливающие уменьшение склеиваемости:

а) уменьшение подвижности структуры, которая необходима для обеспечения полного контакта при аутогезии поверхностей;

б) образование дополнительных мостиков между смежными частицами в каждом из поверхностных слоев до их соприкосновения;

в) экранирование центров межмолекулярного взаимодействия белковых поверхностей частицами дубителей.

Для того, чтобы взаимодействие между поверхностями, возникшее в результате аутогезии, было прочным, необходимо, чтобы была обеспечена максимальная площадь полного контакта, который образуется в том случае, если частицы граничных слоев склеиваемых тел обладают достаточной подвижностью [46]. Действительно, как указывает Н. Н. Любавин, повышение температуры студня желатины или столярного клея, которое увеличивает подвижность частиц его поверхности, приводит к упрочнению склейки [47]. Хорошо известно также, что поверхности прижатых друг к другу кусков резины слипаются много меньше, чем поверхности кусков смеси каучука и серы, превращающейся в резину в результате вулканизации. В этом случае потеря склеиваемости, как и при дублинии, является результатом молекулярного скрепления.

Для образования прочной склейки между двумя поверхностями высокомолекулярных веществ необходимо, чтобы в плоскости слипания произошло переплетение участков или концов молекулярных цепей тел, вступивших в контакт. Для этого находящиеся в тепловом движении концы или серединные участки молекулярных цепей, расположенные на поверхности одного куска вещества, должны проникнуть в поверхностный слой прилегающего вещества [48].

Частицы желатиновых студней, а также структуры коллагена, обладают необходимой для этого подвижностью только при условии достаточного обводнения. После дубления, как и после сушки, склеиваемость желатиновых и коллагеновых поверхностей исчезает в результате уменьшения подвижности структуры, а также потому, что выступающие, способные к переплетению участки молекул скрепляются со смежными частицами собственной поверхности. После такого замыкания «на себя» склеивания не происходит даже в том случае, если выдубленные коллагеновые или желатиновые поверхности при сушке тесно соприкасаются.

Центрами межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена являются различные гидрофильные группы его структуры: пептидные, карбоксильные, гидроксильные, а также группы основного характера [14]. В водной среде большая их часть гидратирована. Их способность к образованию межмолекулярных связей используется на взаимодействие с водой.

В процессе сушки эта вода отщепляется. Взамен, за счет тех же сил средства, образуются межмолекулярные (преимущественно водородные) связи между элементами структуры белка. Это происходит между молекулярными цепями в толще элементов структуры, а также на их поверхностях. В этом последнем случае образование межмолекулярных связей можно рассматривать как склейку.

В процессе взаимодействия с кожей различные дубящие вещества реагируют с теми же гидрофильными центрами структуры коллагена, как и вода. В отличие от молекул воды, частицы дубящих веществ не удаляются в процессе сушки. Следовательно, силы межмолекулярного взаимодействия, необходимые для образования склейки, в этом случае остаются насыщенными, и склеивания не происходит. При этом надо также учитывать, что частицы очень многих дубящих веществ имеют большие размеры и поэтому могут препятствовать контакту не связанных с ними центров межмолекулярного взаимодействия в структуре белка. Значение изменений склеиваемости внутренней поверхности дермы в результате дубления подчеркивает П. А. Ребиндер [49]. Экспериментальное исследование влияния дубления на склеиваемость белковых поверхностей было произведено А. Н. Михайловым и С. М. Когенман [50]. Опыты произведены над полосками фотопленки. Светочувствительная серебряная соль была удалена из желатины обработкой тиосульфатом, после чего пленки были подвергнуты промывке водой и опущены в раствор различных дубящих веществ. Перед высушиванием желатиновые поверхности пленок складывались попарно. Сушка производилась под прессом из пористого материала. Прочность склейки высушенных таким образом пленок испытывалась на динамометре.

Наиболее характерные результаты этих опытов приводятся в табл. 7.

Влияние дубления на прочность склейки желатиновых пленок

Характеристика пленок	Прочность склейки в кг/см ²	Потеря прочности склейки в %
Непродубленные пленки	15,39	—
Пленки, обработанные:		
солью хрома с основностью: 0%	11,25	26,9
15%	9,75	36,6
40%	0	100
различными танидами	0	100
формальдегидом	0	100
синтаном из антрацена	6,76	55,1
сульфитцеллюлозным экстрактом	Упрочнение склейки	

Результаты, приведенные в табл. 7, подтверждают, что все подвергнутые испытанию вещества, кроме сульфитцеллюлозного экстракта, уменьшают склеиваемость белковых поверхностей.

Таким образом, можно считать установленным, что формирование объема кожи, помимо уменьшения ее деформируемости, обусловлено также тем, что поверхности пронизывающих ее межструктурных пор потеряли способность склеиваться.

Результаты количественного определения формирования объема кожи можно с успехом использовать для характеристики эффекта дубления и сравнения свойств различных дубящих веществ. В описанном выше исследовании Г. И. Кутянина и А. Н. Михайлова для этой цели было произведено определение одного из простейших показателей — относительной усадки объема при сушке. Для голья эта усадка составила 75%. При сушке кожи разного вида дубления она колеблется от 0 до 50% по отношению к объему исходного голья. Характеристика формирования объема дермы может быть произведена также и другими методами. Так как этот эффект связан с большей или меньшей фиксацией пористости, для его количественной оценки можно использовать результаты определения отношения объема пор к общему объему кожи [31, 51].

Изменение пористости кожи всегда связано с изменением ее суммарного удельного веса. Поэтому для характеристики формирования ее объема может быть использовано и это определение [5, 52].

В табл. 8 приводятся данные, характеризующие влияние дубления на пористость и суммарный удельный вес дермы опойка [50].

Широкое распространение для количественного выражения формирования объема дермы получило определение объемного выхода, которое предложил Я. П. Беркман [53]. Этим термином обозначается объем кожи, содержащий 100 г белка.

Таблица 8

Влияние дубления на пористость и суммарный удельный вес дермы опойка

Характеристика образцов	Пористость в %	Суммарный удельный вес
Высушенное голье	5,8	1,21
Кожа, выдубленная:		
экстрактом дубовой		
древесины	53,6	0,67
основной хромовой		
солью	40,0	0,87
сульфитцеллюлозным		
экстрактом	36,0	0,95

Расчет объемного выхода (R_v) производится по следующей формуле:

$$R_v = \frac{10000}{dB} \quad (1,6)$$

где: d — суммарный удельный вес образца, а B — количество белкового вещества, которое в нем содержится при той же влажности.

В табл. 9 приводятся данные относительно объемного выхода и суммарного удельного веса сравнимых образцов из дермы яловки, подвергнутых различной обработке.

Таблица 9

Влияние дубления на объемный выход и суммарный удельный вес дермы яловки

Характеристика образцов	Рыхлый участок дермы (пола)		Плотный участок дермы (огузок)	
	объемный выход	суммарный удельный вес	объемный выход	суммарный удельный вес
Высушенное голье	97	1,29	99	1,27
Кожа, выдубленная:				
экстрактом дубовой дре-				
весины	250	0,81	229	0,75
основными солями хрома	200	0,74	218	0,64
формальдегидом	136	0,93	193	0,63
синтаном из нафталина	126	1,22	188	0,80

Исходя из развиваемых в этой главе представлений о механизме усадки кожи при ее сушке, мы видим, что чрезвычайно характерным показателем увеличения жесткости коллагенового каркаса материала может служить изменение объема пор в процессе сушки полуфабриката.

По предложению Н. В. Чернова, для характеристики этих изменений используется коэффициент усадки пор, вычисляемый по формуле [54]:

$$K = \frac{R_v - AE}{x - AE}, \quad (1,7)$$

где: K — коэффициент усадки пор; R_v — объемный выход кожи; x — объемный выход исходного обводненного голя; E — объем компактного вещества образца кожи, содержащего 100 г белка; A — коэффициент уплотнения, характеризующий контракцию безводного продукта взаимодействия белка и дубящего вещества. Коэффициент A обычно близок к единице; единственным исключением являются кожи длительного танидного дубления.

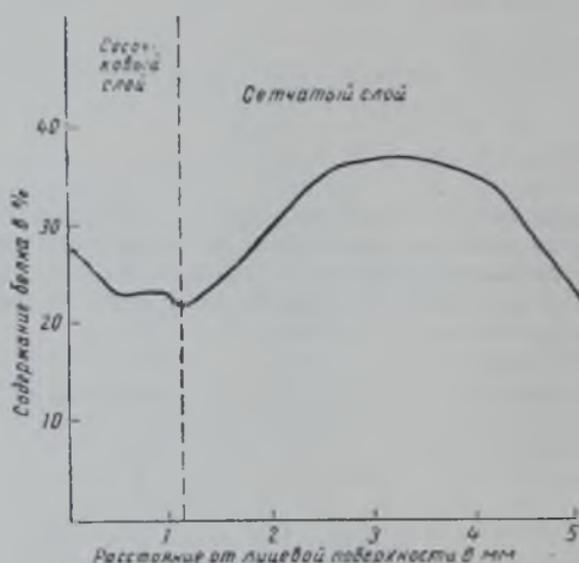


Рис. 4. Содержание белка в различных слоях набухшей в воде дермы

Определение формирования объема кожи при помощи любого из перечисленных выше методов осложняется ее неоднородностью. Даже в тех случаях, когда сравнимые образцы вырезаны из кожного покрова одного и того же животного, формирование объема кожи изменяется в зависимости от топографического участка, а также по слоям дермы.

Чем плотнее микроструктура дермы, то есть чем больше коллагеновых пучков содержится в единице ее объема, тем меньшее дополнительное молекулярное скрепление требуется, чтобы обеспечить формирование объема кожи. Поэтому в плотных топографи-

ческих участках кожного покрова различия в интенсивности дубящего действия проявляются сравнительно мало.

Данные, приведенные в табл. 9, показывают, что дубление всегда повышает формирование объема кожи, однако колебания величин объемного выхода в случае образцов из плотного голья, обработанного различными дубителями, не превышают 20%. В то же время величины объемного выхода образцов из рыхлых участков дермы, подвергнутых аналогичному дублению, изменяются от 126 до 250 см³/100 г. Поэтому исследование формирования объема кожи из рыхлой дермы дает особенно четкие результаты. Чаще всего для этой цели используются полы, а также дерма кожного покрова овцы.

Содержание белкового вещества в единице объема набухшей в воде дермы изменяется не только в зависимости от топографического участка кожного покрова, но и по его толще. Сосочковый слой дермы всегда рыхлее сетчатого. Это показано на рис. 4 [55]. Следствием большой рыхлости сосочкового слоя является худшее формирование объема полученной из него кожи [53, 56]. Об этом свидетельствуют данные табл. 10.

Таблица 10

Уменьшение объема и площади при сушке образцов кожи из разных слоев дермы яловок

Показатели	Слой дермы		
	сосочковый	сетчатый (средний)	сетчатый, прилегающий к подкожной клетчатке
Усадка объема в % от мокрой кожи, выдубленной:			
экстрактом древесины дуба . . .	51—69	20—26	40—66
основной хромовой солью . . .	57—64	24—36	42—50
синтаном из нафталина . . .	64—81	27—39	54—78
Площадь сухой кожи в % от площади голья после дубления:			
экстрактом древесины дуба . . .	60,3—46,1	108,6—106,0	99,9—64,1
основной хромовой солью . . .	51,7—39,2	96,5— 96,3	94,2—54,3
синтаном из нафталина . . .	46,0—36,5	95,1— 93,9	80,2—58,8

В работе В. Г. Скляра показаны колебания объемного выхода в зависимости от вида использованного сырья и метода его консервирования. Эти результаты показаны в табл. 11.

Данные, которые приведены в табл. 9, 10 и 11, подтверждают, что надежные результаты определения формирования объема кожи могут быть получены лишь в том случае, если обеспечена достаточная однородность сравнимых образцов по виду сырья, методам его подготовки к дублению и по топографическим участкам [57].

Таблица 11

Влияние вида сырья и метода консервирования на объемный выход кожи различного дубления

Вид сырья	Состояние сырья	Объемный выход в см ² 100 г после обработки		
		экстракт древесны дуба	основной хромовой солью	синтаном
Дерма овчины	Мокросоленое	686	268	212
	Сухое	601	244	204
Дерма опойка	Мокросоленое	504	253	244
	Сухое	451	220	206
Дерма выростка	Парное	426	216	198
	Мокросоленое	391	201	186
	Сухое	347	181	177
Дерма яловки	Парное	359	201	185
	Мокросоленое	311	195	174
	Сухое	275	174	166

Хотя формирование объема кожи в основном определяется видом дубления, которому была подвергнута дерма, изменения объема, толщины, площади и пористости фабриката происходят также и в отделочных операциях кожевенного производства в результате обработки жирами (жирования), разглаживания (разводки) перед удалением воды, а также механической разминки или прессования после сушки. Методика всех этих обработок, как и режим сушки влияют на размеры и свойства кожи [43, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64].

Несмотря на изменения в отделочных операциях, различия в формировании объема кожи, обусловленные видом и методикой дубления, сохраняются и у готового фабриката. Так, например, установлено, что кожи хромового дубления, выработанные из сравнимого сырья, всегда имеют меньшую площадь и толщину, чем красnodубные кожи [64]. Это является прямым следствием того, что, как было показано раньше, объемный выход в результате дубления основными солями хрома, а также большей частью других дубителей, ниже, чем в результате дубления таннидами.

Вопрос о причинах этих различий неразрывно связан с механизмом взаимодействия того или другого дубителя с коллагеном и рассматривается в следующих главах этой книги.

Для характеристики формирования объема дермы, помимо описанных выше методов, может быть использовано также исследование ее микроструктуры, хотя этот путь является более трудоемким и менее точным.

Важным следствием формирования объема дермы является изменение ее микроструктуры. Контуры видимых при помощи микроскопа элементов структуры после дубления выявляются резче, а их сечение увеличивается [65]. Очень характерным является также

изменение в результате дубления распределения углов наклона, образуемых коллагеновыми пучками и поверхностью дермы. Определение угла наклона отдельных пучков производится на препаратах дермы при помощи микроскопа, снабженного специальным микроугломером [66]. Измеряется угол, образованный пучками, расположенными в плоскости среза, и поверхностью дермы. Это показано на рис. 5. Чтобы рассчитать величины распределения угловых показателей наклона пучков, характеризующих состояние микроструктуры, должно быть произведено от 50 до 200 отдельных измерений.

Усадка дермы, которая происходит при сушке, приводит к уменьшению угла наклона коллагеновых пучков дермы к ее поверхности. Это объясняется тем, что уменьшение толщины дермы, связанное с ее усадкой, приводит к «сплющиванию» ромбов между пересекающимися в микроструктуре пучками.

Формирование объема кожи путем дубления, которое проявляется в снижении усадки при сушке, уменьшает «сплющивание» ромбов между пучками, то есть увеличивает угол их наклона к поверхности. Эффект этот особенно ощутителен в том случае, если для исследования распределения угловых показателей наклона пучков используются рыхлые участки дермы, степень формирования которых сильно изменяется в зависимости от вида дубителя и метода дубления. В табл. 12 приводятся данные, характеризующие влияние дубления таннидами на распределение углов наклона коллагеновых пучков в дерме бычины [67]. Образцы были вырезаны из рыхлого топографического участка (полы).

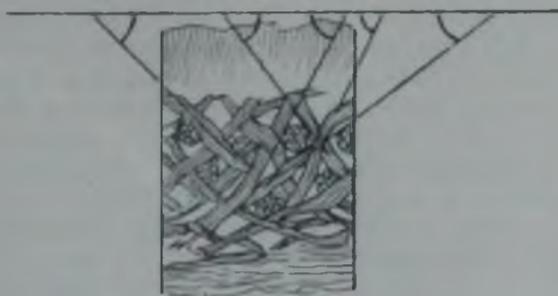


Рис. 5. Схема определения угла наклона пучков в микроструктуре кожи

Таблица 12

Распределение углов наклона коллагеновых пучков в дерме бычины (исходное сырье и выдубленная кожа) в %

Углы наклона коллагеновых пучков в град.	Исходное сырье	Кожи, выдубленные таннидами экстракта из древесины квебрахо
0—10	71,4	18,7
11—30	26,6	56,6
31—60	2,0	18,9
61—75	—	1,9
76—90	—	4,1

Данные табл. 12 подтверждают, что дубление влияет на угол наклона пучков в дерме. Г. Р. Вольперт показал, что степень этого изменения зависит от вида дубителей, которые применяются для обработки [65].

3. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ КОЛЛАГЕНОВЫХ ПУЧКОВ ПРИ ИХ РАСТЯЖЕНИИ

Выше было показано, что образование дополнительных молекулярных мостиков, которое происходит при дублении коллагена, очень сильно влияет на отношение дермы к деформации сжатия. В такой же степени дубление влияет и на отношение дермы к деформации растяжения.

При анализе результатов исследований механических свойств дермы, и особенно при исследовании изменения этих свойств в результате дубления, возникают большие осложнения, обусловленные следующими причинами:

1. В объеме образцов голяя и выдубленной кожи содержится различное количество белкового вещества.

2. Коллагеновые пучки в микроструктуре дермы расположены не параллельно, а переплетаются под разными углами. Эти углы, образуемые переплетающимися пучками, а также пучками по отношению к поверхности дермы, в структуре высушенного голяя и сухой кожи различаются.

3. В результате дубления в тонкой структуре коллагена возникают дополнительные связи и в то же время устраняется склеивание между элементами микроструктуры (пучками, волокнами, фибриллами и т. д.).

Часть этих осложнений исчезает при исследовании механических свойств отдельных коллагеновых пучков, изолированных из дермы. Поэтому прежде всего должен быть рассмотрен этот простейший случай.

Из рыхлых топографических участков дермы удастся путем выщипывания изолировать пучки длиной в несколько сантиметров, хотя это и требует большой затраты времени. При их исследовании могут быть использованы методы, разработанные для изучения текстильных волокон, с соблюдением рекомендуемых в этом случае предосторожностей (при постоянной скорости деформации, подборе волокон одинакового сечения и др.) [68]. В связи с тем, что изолированные пучки дермы имеют различное сечение, выполнение этого последнего условия особенно затруднительно. Необходимость подбора коллагеновых пучков одинакового сечения для испытания их механических свойств иллюстрируется кривой на рис. 6, заимствованной из работ А. А. Пчелина и Э. И. Гинзбург [69].

В пучках коллагена белковые молекулы ориентированы по длине волокна, поэтому при их механических испытаниях отпадают осложнения, обусловленные сложным переплетением пучков в дерме.

В то же время осложнения, обусловленные изменением в результате дубления сечения испытуемого образца, а также эффектом склейки между элементами структуры, сохраняются и при исследовании механических свойств изолированных пучков.

Изменение сечения коллагеновых пучков, которое происходит в результате дубления, было изучено А. Л. Зайдес [70].

Для этой цели были взяты отрезки пучков дермы бычины длиной 0,5—2,0 мм. Их продольные и поперечные размеры измерялись в разных стадиях обработки при помощи микроскопа, снабженного градуированным окуляром. Сушка образцов после обработки производилась на поверхности ртути.

Полученные в этой работе результаты приводятся в табл. 13, где каждый результат — средний результат 10—15 измерений.

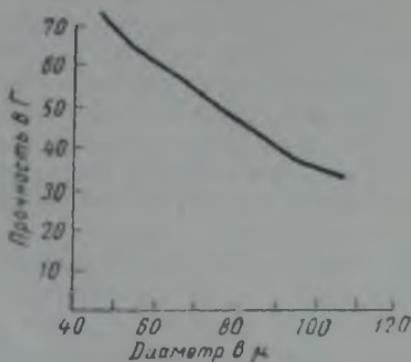


Рис. 6. Зависимость разрывной прочности коллагеновых пучков от их диаметра

Таблица 13

Влияние дубления на длину и поперечник коллагеновых пучков (в % от размеров набухших в воде пучков голя)

Характеристика пучков	Поперечник		Длина	
	до сушки	после сушки	до сушки	после сушки
До дубления	100,0	79,5	100,0	99,5
После дубления:				
танинами экстракта дуба	104,0	114,0	100,0	99,0
основными солями хрома (без промывки)	98,5	87,0	100,8	100,0
основными солями хрома (с промывкой) . .	97,5	72,5	97,5	99,0
последовательно основными солями хрома, затем танинами экстракта дуба . . .	106,0	98,5	98,5	98,5
формальдегидом . . .	97,0	74,0	98,5	100,0

Данные, приведенные в табл. 13, свидетельствуют о том, что длина пучков в результате дубления почти не изменяется. Это можно объяснить тем, что дубящие вещества располагаются в промежутках между белковыми цепями в структуре коллагена.

Особенно большие изменения поперечника пучков происходят в результате дубления танинами. Это объясняется тем, что в ко-

жах, выдубленных танидами, обычно содержится 30—40% дубящих веществ, а в кожах хромового или формальдегидного дубления — во много раз меньше.

Помимо приведенных выше данных А. Л. Зайдес, об изменении под влиянием дубления поперечника коллагеновых пучков свидетельствуют также результаты опытов Г. А. Арбузова [71]. Все эти наблюдения должны быть учтены при решении вопроса о влиянии дубления на прочность коллагеновых пучков.

Помимо изменения поперечника коллагеновых пучков при их дублении и сушке на величину предела их прочности при растяжении (в кг/мм^2), а также на их абсолютную прочность влияет наличие склейки между элементами структуры. Ее влияние может быть обнаружено даже при изучении механических свойств коллагеновых пучков, не подвергнутых дублению. Образование склейки между элементами структуры пучка может быть устранено, если удаление воды производить не сушкой, а путем спирто-эфирного или ацетонового обезвоживания [14].

Г. А. Арбузов произвел сравнение прочности пучков дермы, обезвоженных при помощи последовательной обработки спиртом и этиловым эфиром, и препаратов, высушенных на воздухе. Полученные им результаты приводятся в табл. 14, где каждая цифра — среднее значение 130 измерений.

Таблица 14
Изменение прочности коллагеновых пучков
в зависимости от способа удаления воды

Показатели	Обезвоживание спиртом и эфиром	Сушка на воздухе
Среднее сечение в м.м^2 . .	0,00506	0,00367
Абс. прочность в Г	81,0	102,0
Предел прочности в кг/м.м^2	16,0	27,9

По данным Г. А. Арбузова, метод удаления воды не только влияет на прочность коллагеновых пучков, но и уменьшает их деформируемость. Все это свидетельствует о том, что при сушке дермы склейка происходит не только между пучками, но и между структурными элементами внутри пучков. Образование такой склейки приводит к увеличению абсолютной и особенно относительной прочности образца.

Таким образом, при изучении влияния дубления на прочность коллагеновых пучков необходимо учитывать влияние трех факторов:

- 1) возникновения молекулярного скрепления;
- 2) увеличения в результате дубления поперечного сечения пучков, которое вызывает уменьшение разрывной прочности, выраженной в кг/мм^2 ;
- 3) уничтожения склейки между элементами структуры коллагена

в пучке, что также должно способствовать уменьшению прочности выдубленного препарата по сравнению с исходным до дубления.

Чтобы выявить влияние только первого из этих факторов, то есть эффекта молекулярного скрепления, необходимо производить сопоставление абсолютной прочности пучков, которые до дубления имели одинаковое сечение. Эффект склейки устраняется в том случае, если производятся испытания пучков до их сушки. Эти условия были полностью соблюдены в работе А. А. Пчелина и А. Н. Михайлова [72]. Объектом исследования являлись пучки из рыхлого участка (полы) дермы средней яловки. Толщина всех пучков до обработки $73 \pm 2,5 \mu$.

Полученные результаты приводятся в табл. 15, где каждый результат — среднее значение 70—80 испытаний.

Таблица 15

Влияние дубления на прочность коллагеновых пучков

Характеристика пучков	Прочность обводненных пучков		Прочность воздушно-сухих пучков		Увеличение прочности в результате сушки в %
	в Г	в % от прочности пучков, не подвергнутых дублению	в Г	в % от прочности пучков, не подвергнутых дублению	
Не подвергнутые дублению	93,2	100	190,8	100	105
После дубления:					
экстрактом древесины дуба	185,5	199	247,5	129	33
экстрактом древесины квебрахо	210,0	226	236,3	124	12
основной хромовой солью	202,0	218	236,7	124	17
формальдегидом	121,2	130	184,2	97	52

Данные табл. 15 показывают, что в результате дубления происходит увеличение прочности структуры коллагена. Этот вывод подтверждается также опытами Н. С. Фокиной и В. М. Барбой, которые доказали упрочнение набухших в воде коллагеновых пучков в результате дубления основными солями хрома [73].

Эффект повышения прочности является непосредственным результатом молекулярного скрепления при дублении. Возможный механизм этого процесса можно себе представить, исходя из схемы разрыва элемента структуры коллагена, изображенного на рис. 7.

Принципиально возможны два механизма разрыва волокон [74]:

- 1) путем разрыва химических связей между отдельными атомами, образующими молекулярную цепь;
- 2) путем расползания, то есть разрыва более слабых межмолекулярных связей и перемещения отдельных молекул или их частей по отношению друг к другу.

Падение прочности в результате обводнения непродубленных пучков, изолированных из дермы (табл. 15), свидетельствует о том, что в данном случае преобладает процесс расползания, которому препятствует образование дополнительных межмолекулярных мостиков, изображенное на рис. 1. Однако если число таких мостиков делается очень большим, они могут препятствовать быстрому выравниванию напряжений в процессе деформации. Поэтому увеличение количества межмолекулярных связей выше определенного оптимума приводит к уменьшению прочности волокнистых материалов. Об этом свидетельствуют, например, данные о влиянии дубления на прочность обводненных коллагеновых материалов, в структуре которых прочные связи между молекулами возникают в процессе жизнедеятельности. Примером такого материала может служить волокно, изолированное из коллагеновых сухожилий хвоста кенгуру.

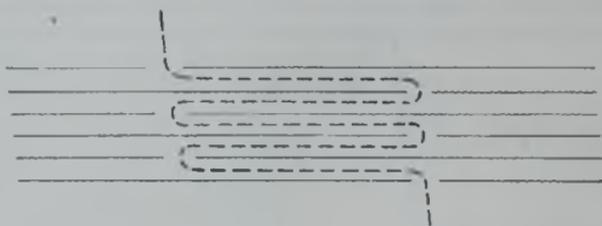


Рис. 7. Схема разрыва элемента структуры коллагена

Дубление таких волокон приводит к ослаблению их прочности при испытании как в обводненном состоянии, так и после сушки [75].

В случае исследования влияния дубления на прочность искусственных казеиновых волокон, молекулярные цепи которых расползаются при растяжении много сильнее, чем элементы тонкой структуры пучков, изолированных из голяя, эффект упрочнения проявляется чрезвычайно отчетливо [74].

Цифры табл. 15 показывают, что высушивание пучков, не подвергнутых дублению, приводит к значительному увеличению их абсолютной прочности. Это является следствием склейки, то есть образования водородных и иных межмолекулярных связей между элементами структуры внутри пучка. В связи с уменьшением расползания молекул в результате дубления коллагеновые пучки, подвергнутые этой обработке, упрочняются при высушивании в меньшей степени, чем пучки, не подвергнутые этой обработке. Все же эффект расползания, хотя и менее резко выраженный, можно констатировать и при сопоставлении величин абсолютной прочности сухих коллагеновых пучков, приведенных в табл. 15.

При сопоставлении цифр, характеризующих влияние дубления на предел прочности при растяжении сухих пучков, изолированных из голяя, которое было произведено Г. А. Арбузовым, А. Л. Зайдес и С. И. Соколовым, а также другими исследователями, эффект повышения прочности коллагена в результате дубления полностью

маскируется вследствие изменений поперечного сечения образцов, а также их внутримолекулярной склейки (то есть образования дополнительных межмолекулярных связей) и других осложнений [1, 71, 76, 77]. По этим данным дубление пучков приводит даже к уменьшению предела их прочности при растяжении в высушенном состоянии, выраженного в кг/мм^2 .

Повышение прочности высокомолекулярных материалов в результате образования межструктурных мостиков происходит не только при дублении, но и в других случаях, например при вулканизации каучука [25]. Б. А. Догадкин указывает, что и в этом процессе увеличение числа межмолекулярных мостиков выше определенного оптимума приводит к снижению прочности резины [25].

Величины предела разрывной прочности коллагеновых пучков, определенные различными исследователями, колеблются от 15 до 80 кг/мм^2 (в опытах А. А. Пчелина и Э. И. Гинзбург для самых тонких пучков) [69]. Эти цифры можно сопоставить с теоретической прочностью, которую удастся рассчитать, исходя из данных о прочности химической связи между атомами в молекуле коллагена.

Для этого расчета допустим, что через всю длину образца проходят одни и те же параллельно расположенные белковые молекулы, не взаимодействующие между собой. Результаты рентгеновского структурного анализа показывают, что поперечник одной такой молекулы равен $10,0 \times 4,6 = 46 \text{ \AA}^2$ [14]. В пучке сечением 1 мм^2 находится $2,2 \times 10^{12}$ таких молекулярных цепей, расположенных друг возле друга, параллельно оси пучка. Разрыв молекулы белка должен происходить по месту наиболее слабой междуатомной связи. В белковой молекулярной цепочке он будет происходить по месту пептидной связи, энергия которой равна 7500 кал на 1 моль [78]. Это значит, что энергия разрыва одной молекулярной цепочки коллагена составляет $\frac{7500}{N} = 1,25 \cdot 10^{-20}$ кал (N — число Авогадро), или $5,4 \cdot 10^{-13}$ эрг ($1 \text{ эрг} = 2,3887 \cdot 10^{-8}$ кал). Эта работа произведена силой, раздвигающей связанные между собой группы $\text{C} = \text{O}$ и $\text{N} - \text{H}$ на такое расстояние, чтобы взаимодействие между ними прекратилось. Известно, что сила ковалентной связи в молекулах быстро падает с увеличением расстояния между атомами. Два таких атома, удаленные друг от друга на 4 А, уже не взаимодействуют. Расстояние между центрами тяжести атомов азота и углерода пептидной связи в белке равно 1,3 А [14].

Это значит, что для разрыва пептидной связи нужно отодвинуть друг от друга группы $\text{C} = \text{O}$ и $\text{N} - \text{H}$ на 2,7 А.

Условно примем, что при таком раздвижении атомов сила связи между ними будет уменьшаться от максимальной величины до нуля обратно пропорционально расстоянию.

Так как работа равна произведению силы на путь, она может быть в данном случае изображена в виде площади прямоугольного треугольника, один из катетов которого равен искомой силе разрыва

пептидной связи, а другой — расстоянию, соответствующему исчезновению межуатомного взаимодействия. Следовательно, сила F , необходимая для разрыва одной пептидной связи, равна:

$$F = \frac{5,4 \cdot 10^{-13} \cdot 2}{2,7 \cdot 10^{-8}} \cong 4 \cdot 10^{-5} \text{ дин,}$$

то есть

$$\frac{4 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^5} \cong 4,08 \cdot 10^{-11} \text{ кг.}$$

Прочность всех белковых цепей идеального пучка сечением 1 мм^2 будет составлять

$$4,08 \cdot 10^{-11} \cdot 2,2 \cdot 10^{12} = 90 \text{ кг.}$$

Проделанный подсчет свидетельствует о том, что прочность наиболее тонких коллагеновых пучков, определенная путем опыта, близка к рассчитанной величине.

Интересно, что теоретическая прочность целлюлозы, рассчитанная по методу, аналогичному использованному выше, в несколько раз превышает прочность, определенную экспериментально [79].

Данные относительно предела прочности изолированных коллагеновых пучков, которые были приведены выше, свидетельствуют о том, что коллаген является одним из наиболее прочных из числа известных в настоящее время волокнистых материалов. Это показано в табл. 16 [68].

Таблица 16

Показатели механических свойств волокон различных видов¹

Наименование волокна	Предел прочности при растяжении в кг/мм ²	Полное относительное разрывное удлинение в %	Начальный модуль пропорциональности в кг/мм ²	Отношение абс. прочности во влажном состоянии к абс. прочности при нормальных атмосферных условиях в %
Хлопок	36—52	7—8	1000—1200	120
Лен	60—95	2,5—3	3000—5000	80
Шерсть	16—18	30—40	600	90
Натуральный шелк	49	20	1300	85
Искусственное волокно на базе целлюлозы	18—45	15—25	600—1400	45—70
Казеиновое волокно	8	50	—	25
Капроновое	52	25	300	90
Стекловолокно	220	2	—	100
Изолированные пучки коллагена дермы:				
не подвергнутые дублению	15—80	20—45	30—150	45—70
подвергнутые дублению	7—80	15—60	20—120	65—85

¹ Данные о механических свойствах коллагеновых пучков заимствованы из работ, использованных в тексте.

Механические свойства материалов, определяющие их отношение к действующим на них силам, помимо прочности, характеризуются деформируемостью, то есть зависимостью величины деформации от напряжения, обусловленного нагрузкой. При изучении механических свойств волокон об их деформируемости обычно судят по изотерме (кривой) растяжения, которое производится в направлении ориентации удлиненных молекул.

Для построения изотермы растяжения по ординате откладывается напряжение, возникающее в материале в результате деформации под влиянием нагрузки, а по абсциссе — соответствующая деформация, то есть удлинение. Если деформация образца пропорциональна действующей на него нагрузке, изотерма растяжения имеет вид прямой линии, наклоненной к оси абсцисс, как это показано на рис. 8. Коэффициент пропорциональности, связывающий в этом случае относительную деформацию с величиной напряжения, называется модулем пропорциональности E . Последний определяется по уравнению (I, I, стр. 11). Его можно также выразить следующим образом:

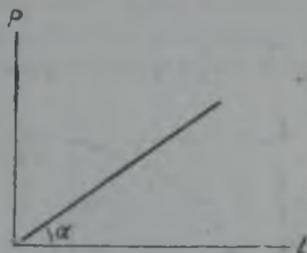


Рис. 8. Простейшая изотерма растяжения

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (1, 8)$$

где: σ — напряжение, возникающее в материале под действием нагрузки (часто выражаемое в $\text{кг}/\text{мм}^2$); $\epsilon = \frac{l}{L}$ — относительное удлинение (L — начальная длина, l — удлинение образца при растяжении).

Так как ϵ отвлеченное число, то модуль пропорциональности измеряется в тех же единицах, как и напряжение (обычно в $\text{кг}/\text{мм}^2$). В том случае, если деформация является упругой, то есть если она мгновенно и полностью исчезает после прекращения действия нагрузки, модуль пропорциональности именуется модулем упругости первого рода.

Величины модуля пропорциональности характеризуют жесткость материала, то есть его сопротивление действию деформирующей силы. Чем мягче материал, тем ниже модуль пропорциональности.

Помимо формы изотермы растяжения и модуля пропорциональности, отношение материала к деформации характеризуется также работой растяжения.

* Элементарная работа растяжения (рис. 9):

$$dR = Pdl,$$

где: P — сила и dl — элемент пути (удлинения).

Полная работа растяжения, очевидно, равна сумме элементарных работ и в общем виде может быть получена интегрированием:

$$R = \int_0^l P dl.$$

На рис. 9 этот интеграл представлен заштрихованной площадью, ограниченной линией, соответствующей функции $P = f(l)$.

Ввиду того, что изотерма деформации практически никогда не является прямой линией, работа растяжения определяется планиметрированием площади OAB . В тех случаях, когда деформация доведена до разрыва образца, то есть когда координаты A соответствуют разрывному удлинению, в результате планиметрирования определяется работа разрыва.

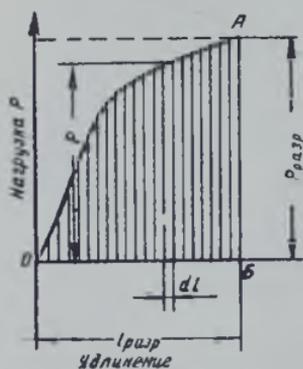


Рис. 9. Определение работы растяжения по изотерме деформации

Работами В. А. Каргина и других советских исследователей установлено, что некоторые волокнистые вещества являются стеклообразными аморфными телами, построенными из линейных макромолекул, в большей или меньшей степени ориентированных вдоль оси волокна [80, 81, 82].

Примером такого волокна является казеиновое.

Наряду с аморфными волокнистыми веществами имеются и такие, кристалличность которых можно считать бесспорной. К числу таких материалов относятся полиамиды и коллаген.

Несмотря на то, что наличие кристаллических зон в структуре коллагеновых волокон является бесспорным, кривые их деформации в температурном интервале $10-30^\circ$ мало отличаются от изотерм растяжения застеклованных полимеров. Это можно объяснить тем, что и коллаген и многие другие волокнистые материалы далеки от полной кристалличности. Наличие на рентгенограммах, наряду с нечеткими кристаллическими интерференциями, диффузного рассеивания лучей Рентгена указывает на то, что в структуре волокон коллагена в промежутках между высокоориентированными кристаллическими участками имеются зоны, молекулы которых упорядочены в меньшей степени. Известно, что прочность высокомолекулярных материалов тем выше, чем более ориентированы их молекулы [82]. Поэтому несомненно, что взаимное перемещение и деформация молекул, приводящие в конечном итоге к разрушению волокон, имеющих кристаллические участки, происходит в менее упорядоченных (то есть застеклованных) зонах структуры. Этим объясняется уже упомянутая аналогия в поведении при деформации

циях различных волокон независимо от того, являются они аморфно-стеклообразными или обладают признаками кристалличности. И в этом последнем случае деформация в основном развивается в застеклованных зонах, по отношению к которым кристаллические участки играют роль как бы наполнителя, обладающего большей прочностью и меньшей деформируемостью. В застеклованных зонах структуры коллагена взаимное расположение молекул фиксировано, так как энергия теплового движения меньше энергии межмолекулярного взаимодействия [83]. Звенья молекулярных цепей в этих зонах колеблются лишь около средних положений равновесия.

Типичные изотермы растяжения коллагеновых пучков показаны на рис. 10 [76]. Как и все кривые деформации высокомолекулярных материалов, они имеют более или менее изогнутый характер, который объясняется тем, что взаимное перемещение атомов, молекул и более крупных элементов структуры волокнистых тел при действии внешней силы обусловлено рядом молекулярных процессов, механизм которых был рассмотрен в работах П. П. Кобеко, А. П. Александрова, В. А. Каргина и их сотрудников [84, 85, 86].

Следует различать следующие процессы:

а) упругое раздвижение молекул друг от друга (упругая деформация);

б) изменение формы молекулярных цепей на их участках, расположенных между точками межмолекулярного взаимодействия (высокоэластическая деформация);

в) взаимное перемещение молекулярных цепей, а также более крупных элементов структуры волокна (пластическое течение);

г) процессы релаксации, то есть молекулярной перегруппировки в направлении восстановления равновесной структуры (релаксация возникает в случае как высокоэластической деформации, так и пластического течения).

И упругая, и высокоэластическая деформация — обратимы, то есть исчезают после прекращения действия деформирующей силы. Пластическая деформация, в отличие от первых двух, сохраняется в теле и тогда, когда нагрузка устранена.

Упругую деформацию можно обнаружить при действии внешней

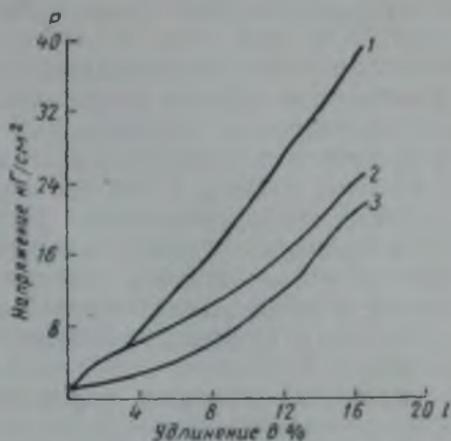


Рис. 10. Изотермы растяжения пучков коллагена:

1 — до дубления; 2 — после обработки танинами; 3 — после обработки формальдегидом

силы на все (кристаллические и стеклообразные) твердые тела. Для деформации этого типа характерно то, что она возрастает в линейной зависимости от действующей силы, а после ее устранения сразу исчезает. И распространение, и исчезновение упругой деформации происходит со скоростью звука, достигающей в коже 400 м/сек [87]. Величина упругой деформации сравнительно мало зависит от температуры.

В металлах и других твердых телах, не обладающих высокоэластическими свойствами, явления пластического течения возникают лишь при наличии значительного напряжения в материале. В этом случае изменения формы при малых нагрузках в основном обусловлены упругой деформацией, которая в таких системах именуется также начальной. В высокомолекулярных материалах, и в частности в волокнах, даже при очень небольшом напряжении возникает, наряду с упругой деформацией, и высокоэластическая, а также обнаруживается пластическое течение, независимо от формы начального участка изотермы деформации [68]. Даже прямолинейная зависимость удлинения волокон от нагрузки не свидетельствует о соблюдении закона Гука. В этом легко убедиться, если сопоставить кривую растяжения волокон с кривой последующей усадки.

Как уже отмечено, упругая деформация является полностью и мгновенно обратимой.

Высокоэластическая деформация обычно развивается и исчезает медленнее, чем упругая. Она характерна для высокомолекулярных веществ и обусловлена изменением формы молекулярных цепей в условиях сохранения связи между ними.

Изолированная удлиненная макромолекула благодаря колебанию звеньев, из которых она построена, всегда обладает значительной гибкостью. Наиболее вероятная форма, приобретаемая такой изолированной макромолекулой в результате теплового движения, значительно отличается от прямолинейной. Эта форма молекулярных цепей сохраняется и в том случае, когда они образуют конденсированную фазу.

Если в такой фазе не образуется большого числа прочных межмолекулярных связей, материал обладает высокой эластичностью. Типичным представителем веществ этого типа является каучук.

Ориентированная структура волокон фиксирована благодаря тому, что между молекулярными цепями имеется значительное число прочных мостиков. В результате полного или частичного разрушения этих мостиков молекулы принимают наиболее вероятную для изолированных частиц изогнутую форму, а волокно, которое из них построено, укорачивается и приобретает каучукоподобную эластичность. В коллагеновых пучках изменения в этом направлении происходят в результате сваривания [14].

В не измененных путем сваривания коллагеновых пучках, как и

во всех других волокнах, межмолекулярные связи удерживают цепи в вытянутом состоянии. В этом случае некоторое незначительное изменение конфигурации ориентированных молекул при растяжении волокон происходит между точками межмолекулярного взаимодействия. Чем ближе друг к другу расположены эти точки, тем меньшую величину имеет высокоэластическая деформация, то есть тем выше модуль пропорциональности E .

Увеличение эластичности волокон в результате набухания объясняется тем, что этот процесс сопровождается нарушением части межмолекулярных мостиков.

После прекращения действия деформирующей силы тепловое движение приводит к восстановлению той конфигурации цепей в промежутках между точками межмолекулярного взаимодействия, которую они имели до растяжения. Таким образом, высокоэластическая деформация обратима.

Энергия связи между смежными молекулами в структуре волокна слабее, чем энергия ковалентной связи между звеньями, образующими вытянутую макромолекулу. Поэтому разрушение межмолекулярных связей между смежными цепями происходит при растяжении меньшем, чем то, которое необходимо для разрыва ковалентной связи между звеньями макромолекулярной цепи. Вполне понятно, что уменьшение числа и прочности межмолекулярных связей способствует возникновению пластического течения при деформации.

В природных волокнах слабее между собой связаны поверхности элементов их микроструктуры, например, соприкасающиеся фибриллы в пучке коллагена. Поэтому пластическая деформация природных волокон обусловлена также и расползанием элементов их микроструктуры.

Важной особенностью процессов высокоэластической деформации и пластического течения является их зависимость от продолжительности воздействия и скорости изменения нагрузки. Это объясняется вязким сопротивлением среды взаимному перемещению молекул или их звеньев. Внутреннее трение (вязкость) является следствием межмолекулярного взаимодействия, а также внутримолекулярного сопротивления изменению формы цепей. Известно, например, что сила, необходимая для длительного сохранения постоянной степени растяжения в вытянутом образце, с течением времени уменьшается. Как уже было отмечено, это явление, которое объясняется молекулярной перегруппировкой в направлении восстановления равновесной структуры вещества, называется релаксацией напряжения.

Точно так же, после снятия внешней нагрузки, вызывавшей растяжение материала, наблюдается длительное (иногда многосуточное) уменьшение его длины в результате релаксации деформации, которая объясняется теми же причинами, как и релаксация напряжения. Это свидетельствует о том, что в зависимости от усло-

вий опыта релаксация может приводить к явлениям по видимости противоположным.

Создание строгой физической теории деформации высокомолекулярных соединений возможно лишь при условии полного количественного учета и разъяснения механизма явлений релаксации. Эта трудная задача успешно разрешена в работах ряда советских исследователей: В. А. Каргина, Г. Л. Слонимского, А. П. Александрова и Ю. С. Лазуркина, С. И. Соколова и Н. А. Кротовой и др. [80, 83, 85, 86, 88].

Рассмотренные выше общие закономерности деформации волокон и других высокомолекулярных веществ должны быть учтены при рассмотрении изотермы растяжения коллагеновых пучков и ее изменений в результате дубления. Отличительной особенностью коллагеновых пучков, даже в воздушносухом состоянии, является их очень большая мягкость, значительно превосходящая мягкость всех других природных волокон. На это указывают величины начального модуля пропорциональности между напряжением и деформацией разных волокон, приведенные в табл. 16 (стр. 34). Модуль пропорциональности пучков коллагена меньше аналогичной величины для волокон шерсти в 4—30 раз, а для волокон шелка — в 9—65 раз. Модуль более тонких пучков выше, чем более толстых [89]. Такая значительная деформируемость коллагеновых пучков не может объясняться только меньшим числом межмолекулярных связей. Она, повидимому, свидетельствует о наличии в молекуле коллагена значительно больших отступлений от прямолинейной формы, чем это предусмотрено существующими схемами его структуры. Аналогичное искривление молекулярных цепей установлено в структуре α -кератина, молекулы которого имеют сложную складчатую конфигурацию. Их выпрямление, происходящее при образовании β -кератина в результате растяжения увлажненных волокон шерсти, сразу же приводит к значительному увеличению модуля пропорциональности между напряжением и деформацией [90]. Объем компактного вещества структуры коллагена при растяжении не изменяется [38]. Изотермы растяжения коллагеновых пучков после дубления, а также аналогичных препаратов, не подвергнутых этой обработке, были получены А. Л. Зайдес, С. И. Соколовым и Г. А. Арбузовым [71, 76]. Кривые, заимствованные из этой последней работы, изображены на рис. 10 (стр. 35).

Начальный участок ряда изотерм растяжения, представленных на рис. 10, имеет форму, приближающуюся к прямолинейной. Однако из этого нельзя сделать вывод, что начальное растяжение коллагеновых пучков имеет характер упругой деформации.

Совершенно несомненно, что при растяжении пучков коллагена имеет место и высокоэластическая деформация и пластическое течение, которые сильно осложнены явлениями релаксации. Об этом свидетельствуют, например, результаты исследования кинетики удлинения коллагеновых пучков при постоянной нагрузке [89].

Не менее показательным является сопоставление кривых растяжения пучков и их усадки. При постепенном уменьшении нагрузки между этими кривыми образуется петля гистерезиса, свидетельствующая о том, что значительная часть работы растяжения израсходована на необратимый разрыв межмолекулярных связей, а также на изменение взаимного расположения или формы молекул, которые уже не восстанавливаются или восстанавливаются очень медленно. Типичная для коллагеновых пучков гистерезисная петля, образуемая кривыми растяжения и усадки при постепенно изменяющемся напряжении, изображена на рис. 11. Для количественной характеристики доли необратимой и медленно восстанавливающейся деформации можно подсчитать отношение площади гистерезисной петли к работе растяжения, а также отношение остающегося удлинения к максимальной или к начальной длине пучка [91]. Такие данные, подсчитанные по результатам опытов А. Л. Зайдес и С. И. Соколова, приводятся в таблице 17 [76].

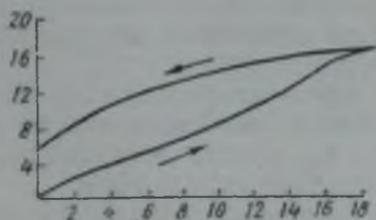


Рис. 11. Кривые растяжения и усадки пучков дермы, выдубленной танидами древесины дуба (по оси абсцисс — напряжение в кг/мм², по оси ординат — удлинение в %)

Таблица 17

Характеристика необратимых и медленно восстанавливающихся изменений, происшедших в результате растяжения коллагеновых пучков до длины, соответствующей 60% от разрывной

Характеристика пучков	Работа необратимых и замедленных процессов в % от работы растяжения	Остающееся удлинение	
		в % от начальной длины	в % от максимального удлинения
Не подвергнутые дублению	44	5,5	41
После дубления:			
танидами	47—51,3	5,7	33
формальдегидом	57	7,0	44

Данные табл. 17, характеризующие процесс релаксации, показывают, что доля работы растяжения, расходуемая на необратимые или медленно исчезающие изменения при растяжении коллагеновых пучков, очень значительна. Релаксационные процессы в этих пучках не прекращаются сразу после снятия нагрузки, но продолжают еще в течение длительного времени. Этот вопрос изучен недостаточно.

Ранее, при обсуждении вопроса о влиянии дубления на прочность изолированных коллагеновых пучков, были уже отмечены те

осложнения, которые возникают при сопоставлении данных механических испытаний, рассчитанных на единицу сечения пучка в момент испытания. В результате дубления изменяется сечение пучков, в большей или меньшей степени устраняется склейка между элементами их структуры, образуются дополнительные межмолекулярные мостики. Для выявления влияния последнего, наиболее важного фактора при исследовании изотермы растяжения, как и при изучении прочности, должны быть приняты следующие предосторожности:

а) следует сравнивать механические свойства пучков, в сечении которых имеется примерно равное количество белковых молекул, то есть пучки, которые имеют одинаковую толщину в исходном состоянии до дубления;

б) следует производить сопоставление в условиях, когда склейка между элементами структуры отсутствует, то есть до сушки.

Исследования кривых деформации обводненных коллагеновых пучков показали, что работа растяжения в результате кислотного или щелочного набухания уменьшается [89]. С повышением температуры тягучесть обводненных пучков возрастает по линейному закону. Результаты этих измерений можно использовать для вычисления того, в какой мере деформация вызывается изменением валентных углов и расстояний между атомами, то есть изменением внутренней энергии материала, и того, каким образом растягивающая сила влияет на упорядоченность частиц в структуре высокомолекулярного соединения, характеризуемую изменением энтропии [91, 92].

Соответствующий анализ влияния температуры на тягучесть обводненных коллагеновых пучков при рН 7 свидетельствует о том, что деформация растяжения одновременно приводит к увеличению внутренней энергии материала (то есть к изменению валентных углов) и к росту энтропии (то есть к уменьшению упорядоченности структуры) [89].

Процесс противоположного характера, приводящий к уменьшению энтропии, можно обнаружить только при деформации пучка, приведенного предварительно в состояние кислотного набухания (нажора) [89].

Аналогичных исследований, характеризующих изменения, происходящие в результате дубления, не опубликовано.

Некоторые, хотя и недостаточно точные, данные по вопросу о влиянии дубления на деформируемость пучков, заимствованные из работы А. А. Пчелина и А. Н. Михайлова, приводятся в табл. 18 [72], где модуль пропорциональности рассчитан по цифрам предела прочности при растяжении и разрывного удлинения. В качестве величины, приближенно характеризующей работу разрыва, принято произведение абсолютной прочности на разрывное удлинение.

Как видно из табл. 18, модуль пропорциональности и работа разрыва коллагеновых пучков, набухших в воде, в результате дуб-

Таблица 18

Влияние дубления воздушносухих и мокрых коллагеновых пучков на работу разрыва и модуль пропорциональности

Характеристика пучков	Набухшие в воде		Воздушносухие		
	модуль пропорциональности в кг/мм ²	относительная работа разрыва	модуль пропорциональности в кг/мм ²	работа разрыва по отношению к	
				R сухих непродубленных пучков	R обводненных непродубленных пучков
Не подвергнутые дублению	50	1	61,5	1	3,8
После дубления: экстрактом древесины дуба	57	3,2	77	1,1	4,2
экстрактом древесины квебрахо	58	4,0	84	0,9	3,6
основной хромовой солью	64	3,4	79	1,0	3,8
формальдегидом	59	1,3	62	0,8	3,3

ления увеличились. Это является прямым следствием дополнительного межмолекулярного скрепления. Как уже отмечено, модуль пропорциональности тем выше, чем чаще расположены в структуре точки межмолекулярного взаимодействия. Работа разрыва также определяется числом таких мостиков.

При испытании высушенных пучков эффект увеличения работы разрыва в результате дубления маскируется вследствие склейки.

Нельзя не отметить, что вопрос о влиянии дубления на механические свойства изолированных коллагеновых пучков изучен еще недостаточно. Приведенные выше данные должны быть уточнены и дополнены.

4. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕРМЫ

Механические свойства кожи, в отличие от свойств изолированных коллагеновых пучков, изучены очень подробно. Эти работы, начатые Г. Г. Поварниным и его сотрудниками, были развиты и обобщены в многочисленных исследованиях Н. В. Чернова с сотрудниками, Н. И. Егоркина и ряда других советских авторов. Особенно подробно изучено поведение кожи при растяжении.

При рассмотрении результатов этих опытов необходимо, помимо свойств индивидуальных коллагеновых пучков, из которых построена кожа, учитывать также характер переплетения пучков и возможность их склеивания.

Характер переплетения коллагеновых пучков в коже зависит не только от вида и возраста животного, но и от топографического

участка. Как отметил еще русский ученый М. Я. Китарры в 1859 г., эти осложнения всегда необходимо учитывать при отборе проб кожи для испытания [93]. Для получения сравнимых результатов при изучении физических свойств дермы, в частности при исследовании влияния разных факторов на прочность и изотерму деформации, можно использовать метод «асимметрической бахромы», предложенный Г. Г. Поварниным [57].

Полный анализ изотермы растяжения кожи с учетом упомянутых выше осложнений сделан Н. В. Черновым в разработанной им теории ориентации микроструктуры [1]. Он показал, что нагрузка, приложенная к образцу кожи, воспринимается пучками волокон,



Рис. 12. Растягивание пучка, ось которого направлена под углом к действующей силе

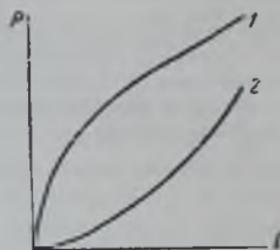


Рис. 13. Изотермы растяжения голя: 1 — высушенного на воздухе; 2 — обезвоженного спиртом и эфиром

расположенными под разными углами к направлению действия растягивающего усилия. В зависимости от этого угла эффект растяжения будет различным. В пучках, расположенных параллельно действию растягивающей нагрузки, будет происходить растяжение вплоть до разрыва или соскальзывания. В пучках, расположенных под углом к направлению растяжения, действующая сила P разложится на две слагающих: параллельную оси пучка P_1 , вызывающую растяжение, и перпендикулярную P_2 , производящую поворот волокна или его изгибание, как схематически показано на рис. 12.

Как показано на рис. 13, форма изотермы растяжения и особенно ее начального участка определяется тем, насколько повороту и изгибанию пучков препятствует склейка между ними [94]. В тех случаях, когда эта склейка отсутствует, уже при незначительной растягивающей нагрузке образцы кожи заметно удлиняются. Это характеризуется низкими значениями начального модуля пропорциональности [1,64]. В опытах, результаты которых показаны на рис. 13, устранение склейки осуществлено путем размачивания образцов в воде, а также путем их обезвоживания при помощи спирта и эфира. Изотермы растяжения выдубленной кожи свидетельствуют о том, что и в ней возможна склейка между пучками

при помощи избытка несвязанных дубящих веществ или сопутствующих им примесей.

Она осуществляется не только частицами поверхностного слоя самих пучков, но и молекулами межучочных глобулярных белков [14].

Благодаря наличию в высушенном голье прочной межпучковой склейки, а также в связи с другими осложнениями, упрочнение структуры в результате дополнительного межмолекулярного скрепления при дублении может быть обнаружено лишь при испытании образцов, набухших в воде. Воздушносухое голье (пергамент) всегда прочнее воздушносухой кожи. Это показано на рис. 14 [94]. Кривые на рис. 14 свидетельствуют о том, что особенно сильно на прочность дермы влияет гидратная влага, количество которой равно 30—50 г на 100 г белка [14].

В табл. 19 приведены данные, характеризующие влияние обработки различными дубящими веществами на прочность набухшей в воде дермы [95].

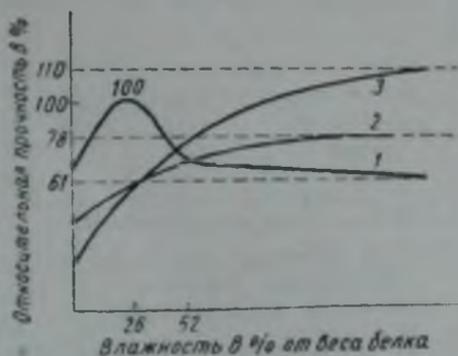


Рис. 14. Зависимость прочности голья и кожи от влажности:

1 — голье; 2 — кожа хромового дубления; 3 — кожа танинного дубления

Таблица 19

Изменение прочности набухшей в воде дермы в результате дубления (в % от прочности набухшего в воде голья)

Характеристика образцов	Влага на 100 г белка в г	Прочность в % от голья
Голье	387	100
Кожа, выдубленная:		
основными солями Cr	380	135
формальдегидом	419	141
танинами	318—420	146—181
сульфитцеллюлозным экстрактом	354	111

Форма кривых растяжения набухших в воде образцов голья и кожи, изображенных на рис. 15, также свидетельствует о том, что в результате молекулярного скрепления при дублении усилие, необходимое для взаимного перемещения элементов структуры дермы, значительно возрастает [31]. Точно так же увеличивается и работа разрыва. Сравнимость данных, приведенных в табл. 19 и на рис. 15,

обеспечивается тем, что испытанию были подвергнуты образцы, которые имели одинаковое сечение в голье. Этим устранены осложнения, обусловленные изменением сечения образцов, обычно происходящие в результате дубления.

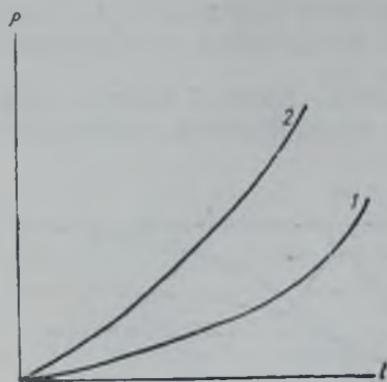


Рис. 15. Изотермы растяжения обводненных образцов:

1 — голье; 2 — выдубленная кожа

сухих, но и набухших в воде образцов [37].

Полученные ею данные приводятся в табл. 20.

Таблица 20

Зависимость предела прочности при растяжении от содержания дубящих веществ в коже

Содержание $C_{62}O_3$ в сухой коже в %	1,1	2,1	3,1	10,4
Предел прочности при растяжении образцов, набухших в воде (в усл. единицах)	100	117	115	98

Целым рядом исследований установлено, что деформация при растяжении кожи никогда не является полностью обратимой. Между кривыми растяжения и усадки при постепенном уменьшении напряжения всегда образуется гистерезисная петля. Точно так же изучены релаксационные процессы, скорость которых заметно возрастает с увеличением влажности образцов [1, 64, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]. Все эти исследования производились над образцами отделанной кожи и не сопоставлялись с аналогичными опытами над образцами голье. Поэтому выявить по этим данным влияние обработки дермы дубящими веществами не удается.

5. СВЯЗЫВАНИЕ ВОДЫ ГОЛЬЕМ И ВЫДУБЛЕННОЙ КОЖЕЙ

Еще в середине XIX века старейшие авторы русских научных книг по технологии кожи М. Я. Китарры и М. В. Скобликов отметили влияние дубления на отношение дермы к воде [93, 104].

Дальнейшие работы в этой области, в основном также выполненные в нашей стране, показывают, что взаимодействие коллагена с водой является результатом гидратации, диффузионного набухания, смачивания и капиллярной конденсации [14].

Влияние дубления на каждый из этих способов связывания воды должно быть рассмотрено отдельно.

Для сравнительной характеристики степени гидратации коллагена и выдубленной кожи были использованы методы определения

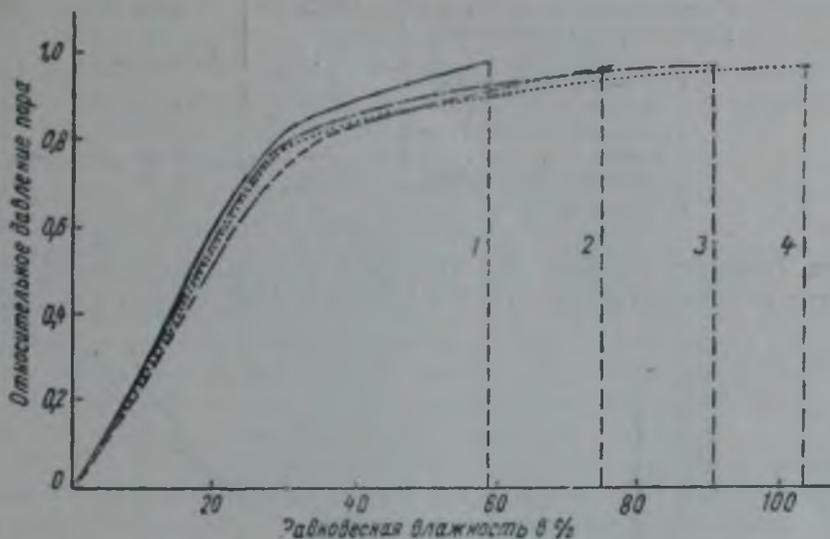


Рис. 16. Кривые сорбции влаги кожей, выдубленными: танинами — 1, солями хрома — 2, солями железа — 3 и кривая сорбции влаги гольем — 4

теплоты смачивания, нерастворяющего объема по А. В. Думанскому, а также равновесной влажности при различном давлении водяного пара. Такие опыты были выполнены С. И. Соколовым с сотрудниками, В. П. Бабуном, Н. В. Черновым совместно с С. М. Липатовым и Р. И. Фельдман, И. Б. Бассом, А. В. Думанским и другими исследователями [105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Кривые сорбции влаги гольем и выдубленной кожей, приведенные на рис. 16 [105], показывают, что гигроскопичность выдубленной кожи несколько ниже гигроскопичности исходного коллагена. Изменения теплоты набухания и величины нерастворяющего объема также свидетельствуют о том, что выдубленная кожа гидратирована в меньшей степени, чем коллаген. Это показано в табл. 21 [105].

Таким образом, можно считать установленным, что выдубленная кожа менее гигроскопична и обладает меньшей гидратацией, чем исходное голье. При этом надо учесть, что дубящие вещества, связанные коллагеном, также в свободном состоянии гидратируют

Таблица 21

Влияние дубления на гидратацию порошка дермы

Характеристика порошка дермы	Максимальное поглощение воды, сопровождаемое выделением тепла, в г/г	Количество воды, не растворяющейся сахарозу, в г/г
Гольевой порошок	0,73	0,65
Порошок, выдубленный: танидами	0,42	0,32—0,37
сульфитцеллюлозным экстрактом	—	0,44
углеводородным син- таном	—	0,45
основной солью хрома формальдегидом	0,50	0,49
	—	0,55

ваны. Поэтому для решения вопроса о том, как изменяется гидратация в результате процесса $aH_2O + bH_2O = xH_2O$, нужно сопоставить

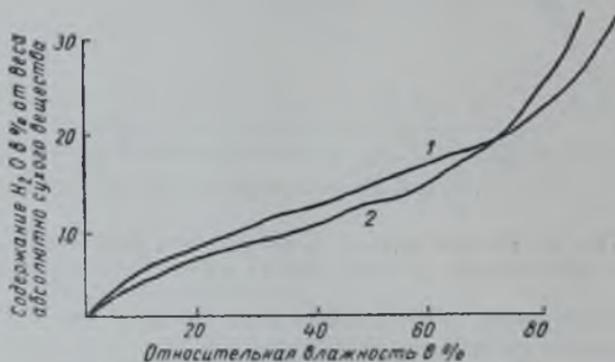


Рис. 17. Влияние влажности атмосферы:

1 — на влагосодержание кожи танидного дубления и 2 — на суммарное влагосодержание исходных препаратов коллагена и танидов

гидратацию кожи с суммарной гидратацией компонентов. В этом выражении a — гидратация белка, b — гидратация дубителя, x — гидратация выдубленной кожи. Результаты такого сопоставления изображены на рис. 17 [110].

Кривые, изображенные на рис. 17, свидетельствуют о том, что суммарная гидратация коллагена и танидов в свободном состоянии даже несколько ниже гидратации выдубленной кожи, определенной путем опыта. Лишь при давлении водяного пара выше 70% от насыщения наблюдается обратная зависимость. Однако связывание воды на этом участке кривой сорбции определяется в основном не гидратацией, а явлением капиллярной конденсации. Опыты,

результаты которых изображены на рис. 17, подтверждаются материалами исследования, проведенного И. Б. Бассом, сопоставлявшим суммарное влагосодержание коллагена и танидов с влагосодержанием выдубленного гольевого порошка. Эти опыты проводились при относительной влажности воздуха около 70% и показали, что дегидратации белкового вещества в результате дубления не происходит [109].

К такому же выводу пришли Н. В. Чернов, С. М. Липатов и Р. И. Фельдман, которые исследовали изменение теплоты гидратации коллагена под влиянием дубления основными хромовыми солями [108]. На основании описанных и упомянутых выше опытов можно сделать вывод, что в ряде типичных случаев дубления дегидратации коллагена не происходит.

Меньшая гидратация выдубленной кожи по сравнению с исходным гольем объясняется тем, что дубящие вещества содержат меньше гидратной влаги, чем коллаген, не подвергнутый дублению.

Совершенно бесспорно, что и вода гидратации, и частицы дубителя присоединяются к одним и тем же центрам структуры коллагена, к его полярным группам, содержащим азот и кислород. Поэтому отсутствие дегидратации коллагена в результате дубления танидами и основными солями хрома может быть объяснено тем, что способность к образованию водородных связей с частицами воды сохраняется и после фиксации дубителя.

Для процесса гидратации характерен отрицательный температурный коэффициент. Об уменьшении гидратации с ростом температуры свидетельствует, например, снижение теплового эффекта смачивания [113]. А. В. Лыков, И. В. Богданов, а затем и другие исследователи показали, что сорбция кожей водяных паров с повышением температуры уменьшается [58, 110, 114]. Изотермы сорбции водяного пара гольем при разной температуре показаны на рис. 18 [110].

Эти данные можно использовать для расчета термодинамических функций системы:

Пары воды \rightleftharpoons жидкая вода, адсорбированная коллагеном или выдубленной кожей.

Теплота ΔH перехода одного моля водяных паров в состояние адсорбированной жидкой воды может быть рассчитана на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса [115].

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1, 9)$$

где: R — газовая постоянная (1,986 кал/град на 1 моль);
 P_2 и P_1 — давления водяного пара над исследуемыми образцами при абсолютных температурах T_2 и T_1 .

$$\Delta H = \lambda + \Delta h, \quad (1, 10)$$

где: λ — скрытая теплота испарения воды (при $50^\circ \lambda = 10\,240$ кал. на 1 моль воды); Δh — теплота адсорбции воды коллагеном или кожей.

Изменение свободной энергии адсорбции воды ΔF можно вычислить по уравнению работы изотермического изменения объема газа:

$$\Delta F = RT \ln \frac{P}{P_0}, \quad (1, 11)$$

где T — температура опыта; P_0 — давление водяного пара над поверхностью воды, а P — давление водяного пара над поверхностью исследуемого образца при абсолютной температуре T .

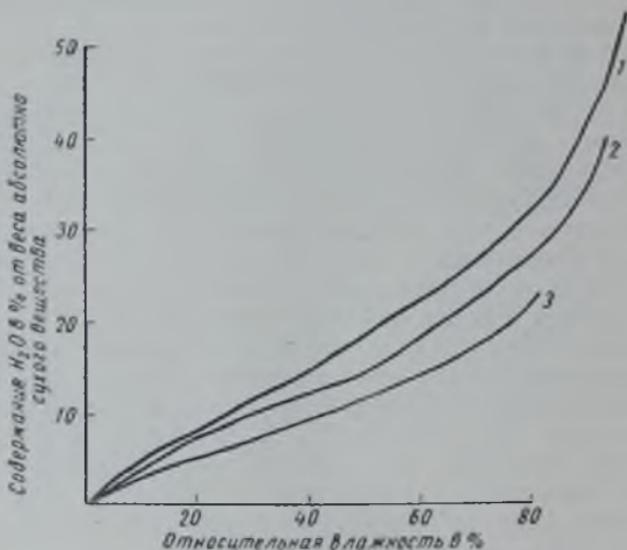


Рис. 18. Изотермы сорбции водяного пара гольем:
1 — при 28° , 2 — при 50° и 3 — при 70°

Для расчета изменения энтропии в результате адсорбции воды (ΔS) можно использовать основное уравнение второго закона термодинамики для изотермического процесса:

$$\Delta F = \Delta h - T\Delta S. \quad (1, 12)$$

Значения термодинамических функций систем: вода — коллаген и вода — выдубленная кожа, даются в табл. 22 [110].

Сопоставление значений термодинамических функций систем: вода — коллаген и вода — выдубленная кожа, приведенных в табл. 22, подтверждает, что в результате дубления дермы танидами и основными солями хрома энергия взаимодействия коллагена с водой не уменьшается.

Таблица 22

Термодинамические функции систем: вода — коллаген
и вода — выдубленная кожа (на один моль воды)

Характеристика образцов	Количество воды в г на 100 г сухого вещества	ΔH ккал в интервале		ΔH ккал при 50°	Δh ккал при 50°	ΔF ккал при 50°	ΔS ккал:град при 50°
		28—50°	50—70°				
Коллаген	5	13 300	13 500	13 400	3160	1125	6,0
Кожа, выдубленная тан- нидами	5	16 700	16 600	16 700	6460	1325	15,9
Кожа, выдубленная со- лями хрома	5	15 400	15 100	15 300	5060	1520	11,0
Коллаген	10	13 600	10 700	12 200	1960	540	4,4
Кожа, выдубленная тан- нидами	10	13 000	12 600	12 800	2560	545	6,2
Кожа, выдубленная со- лями хрома	10	13 400	12 400	12 900	2660	735	6,0
Коллаген	15	12 600	10 700	11 400	1160	320	2,6
Кожа, выдубленная тан- нидами	15	11 500	9 700	10 600	1760	250	4,7
Кожа, выдубленная со- лями хрома	15	12 100	10 900	11 500	1260	390	2,7
Коллаген	25	11 500	10 800	11 200	960	120	0,7
Кожа, выдубленная тан- нидами	25	11 300	—	—	1060	40	3,2
Кожа, выдубленная со- лями хрома	25	10 900	10 400	10 700	460	165	0,9

Приведенные выше термодинамические расчеты не являются безупречными, так как наличие гистерезисной петли между кривыми сорбции и десорбции коллагеном паров воды свидетельствует о том, что процесс его гидратации нельзя считать полностью обратимым. Тем не менее, полученные величины являются достаточно характерными, так как значения Δh и ΔS , вычисленные для системы: коллаген — вода (табл. 22), близки к значениям тех же термодинамических функций для вполне обратимой системы: вода — дикетопиперазин [116]. Эта аналогия подтверждает, что преобразующая часть воды гидратации коллагена связана с его пептидными группами.

В отличие от воды гидратации, вода диффузионного набухания фиксирована коллагеном не силами межмолекулярного взаимодействия, а в результате молекулярно-кинетического движения [14]. Это движение тем интенсивнее, чем большую протяженность имеют отрезки (сегменты) белковой молекулы между мостиками, при помощи которых соединяются смежные молекулы в структуре коллагена. В результате дубления число таких мостиков увеличивается, а расстояние между ними сокращается. Поэтому следствием допол-

нительного межмолекулярного скрепления структуры коллагена частицами дубителя является уменьшение способности к диффузионному набуханию, которое происходит при погружении дермы в воду. Однако максимальная обводненность, которая при этом достигается, определяется не только процессами гидратации и диффузионного набухания волокнистого вещества (молекулярной намокаемостью), но и заполнением водой капиллярных промежутков между элементами микроструктуры дермы (капиллярной намокаемостью) [117].

Раздельное определение молекулярной и капиллярной намокаемости или влагоемкости может быть произведено при помощи целого ряда методов [64].

Чаще всего капиллярная намокаемость характеризуется количеством воды, поглощенной кожей с условной влажностью 18% за 2 часа, а молекулярная намокаемость — количеством воды, поглощенной тем же образцом в последующие 22 часа. Совершенно ясно, что термины «молекулярная» намокаемость и «капиллярная» намокаемость являются условными. Значительная условность в результате этих определений вносится вследствие того, что рассчитывается поглощение воды по отношению к воздушносухой коже. Поэтому взамен намокаемости А. Д. Кукаркин предложил определять влагоемкость дермы после ее вымачивания в воде в течение 2 и 24 час. По этому методу общее влагосодержание выражается в процентах от веса абсолютно сухого материала [118].

Величина капиллярной намокаемости и ее изменения в результате дубления определяются объемом пор, т.е. формированием объема дермы, которое было рассмотрено выше.

В связи с тем, что дубление мало влияет на гидратацию коллагена, различия молекулярной намокаемости голья и выдубленной кожи характеризуют диффузионное набухание. Г. Г. Поварнин, Е. Акулинин, а затем В. П. Бабун показали, что дубление приводит к резкому уменьшению молекулярной намокаемости кожи [107, 119].

Ниже приводятся типичные данные относительно влияния дубления на молекулярную намокаемость дермы [51].

Дерма	Молекулярная намокаемость в %
Не подвергнутая дублению . .	101
После дубления:	
основными солями хрома	40,3
таннидами	19,2

Таким образом, можно констатировать, что резкое уменьшение диффузионного набухания дермы является одним из наиболее важных проявлений эффекта дубления.

Так как способность к диффузионному набуханию в воде характеризует объемную гидрофильность высокомолекулярных веществ, можно констатировать, что дубление значительно ее уменьшает.

Помимо степени гидратации и объемной гидрофильности о сродстве к воде различных материалов можно судить также по данным относительно поверхностной гидрофильности, которая характеризуется смачиваемостью поверхности изучаемого тела водой и жидкостями. Понятия объемной и поверхностной гидрофильности не совпадают. Например, частицы поверхности водной суспензии кварца полностью смачиваются водой (т. е. обладают поверхностной гидрофильностью) и в то же время в воде совершенно не набухают (т. е. лишены объемной гидрофильности).

Для прямой количественной характеристики смачиваемости поверхности производится измерение краевого угла нанесенной на нее капли жидкости [120].



Рис. 19. Характеристика смачиваемости по краю углу капли воды на поверхности твердого тела:

a — $\theta < 90^\circ$ — поверхность гидрофильна, *b* — $\theta > 90^\circ$ — поверхность гидрофобна

На этом принципе основана методика определения краевых углов при избирательном смачивании, разработанная П. А. Ребиндером с сотрудниками [121]. По этой методике капля жидкости, нанесенная на исследуемую твердую поверхность, помещается в среду другой жидкости. Например, капля воды наносится на поверхность, помещенную в бензол. Для измерения краевого угла нанесенная капля проектируется при помощи параллельного светового пучка на экране.

Краевым углом смачивания θ называется угол между исследуемой поверхностью и касательной, проведенной в месте соприкосновения капли с исследуемой поверхностью. Случаю смачивания твердой поверхности соответствует острый краевой угол, т. е. значение θ от 0 до 90° . Случаю несмачивания будут отвечать значения краевого угла от 90 до 180° (рис. 19). Таким образом, измерение краевых углов не только дает возможность судить о наличии избирательного смачивания водой или какой-либо неполярной жидкостью, но и количественно характеризует смачиваемость сравниваемых поверхностей даже в тех случаях, когда обе они смачиваются одной и той же жидкостью, но с разной интенсивностью. Наиболее сильное смачивание приводит к полному растеканию капли. По мере уменьшения смачивания угол приближается к 90° . В случае предельной несмачиваемости капли не удерживаются у поверхности: $\theta = 180^\circ$. Условно принято измерять угол, обращенный к водной фазе. Можно измерять краевые углы капли на границе с воздухом,

однако в этом случае создается больше возможностей получить краевой угол, не соответствующий истинному равновесному состоянию. В случае внесения капли в другую жидкость, с ней не смешивающуюся, как это рекомендуется методикой «избирательного смачивания», осложнений получается меньше и точность метода возрастает, но и в этом случае не превышает $\pm 5^\circ$.

Одним из основных условий применимости методики измерения избирательного смачивания является наличие гладкой поверхности, на которую наносится капля. Подобные измерения на поверхности кожи не могут быть особенно точными. Значительно лучшие результаты получаются при измерении краевых углов не на поверхности кожи, а на поверхности желатиновой пленки, нанесенной на стекло. Эта методика была предложена А. А. Пчелиным [122]. Она была использована А. Н. Михайловым и Е. А. Зубашенко для исследования влияния дубления на смачиваемость поверхности желатины [123].

Чтобы устранить искажение краевого угла вследствие набухания желатины, на поверхность предметного стекла наносилась пленка толщиной не более 1—2 μ . Такие желатинированные предметные стекла обрабатывались в растворах дубителей. Измерялись краевые углы капли бензола, помещенной под поверхность желатиновой пленки, нанесенной на стекло и погруженной в воду.

Влияние дубления на величину краевых углов при избирательном смачивании желатиновых пленок видно из следующих данных:

	Краевые углы θ
Недубленая желатина, отмытая от растворимой фракции	38
Желатина, выдубленная основной хромовой солью, промытая и высушенная . .	69
Желатина, выдубленная танином, промытая и высушенная	62
Желатина, выдубленная формальдегидом и высушенная	54

В тех случаях, когда желатина погружена в воду, ее поверхность почти не смачивается бензолом, т. е. гидрофильна.

Данные, которые приведены выше, показывают, что хотя гидрофильная поверхность желатины, набухшей в воде, в результате дубления не становится гидрофобной, все же ее смачиваемость водой заметно ухудшается.

Аналогичные наблюдения описаны в работе А. В. Юдина [124].

А. А. Пчелин для качественной характеристики гидрофильности поверхности дермы, измельченной до состояния порошка, предложил взбалтывать этот последний в цилиндре со смесью воды и бензола [122]. Если порошок обладает гидрофильной поверхностью, он остается после прекращения взбалтывания в водной фазе, если поверхность гидрофобна, порошок полностью распространяется в среде бензола.

А. А. Пчелин и Н. К. Барамбойм исследовали этим методом влияние дубления гольевого порошка на гидрофильность его поверхности [122, 125]. Они показали, что порошки, выдубленные танинами и формальдегидом, так же как и порошки, не подвергнутые дублению, после прекращения взбалтывания цилиндра всегда остаются в водном слое. Гольевой порошок, выдубленный основными хромовыми солями, обычно остается в среде бензола. Точно так же ведет себя гольевой порошок, после жирового дубления (замшевания).

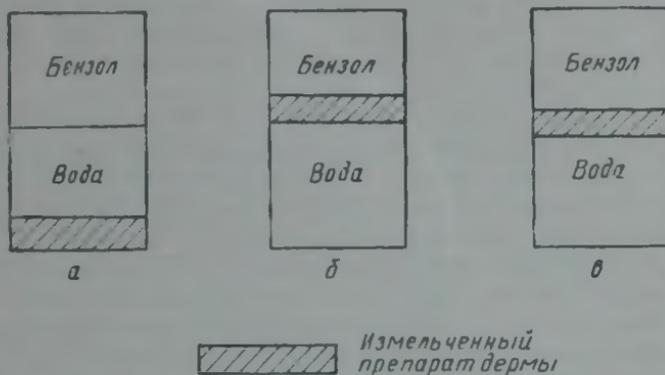


Рис. 20. Распределение измельченных препаратов коллагена и выдубленной кожи между водой и неполярной жидкостью: а — голье; б — хромовая кожа; в — кожа, выдубленная танинами

Результаты этих опытов, изображенные на рис. 20, свидетельствуют о гидрофобности поверхности у кожи хромового и замшевого дубления. Этот вывод подтверждается тем, что при фильтровании через замшу смеси воды с бензолом этот последний проходит через поры кожи, в то время как вода полностью удерживается на ее поверхности. Точно так же известно, что кожу хромового дубления, не подвергнутую перед сушкой обработке поверхностно активными веществами (мылами, сульфированными жирами и др.), снова размочить чрезвычайно трудно. Поверхность такой хромовой кожи, высушенной непосредственно после дубления, водой не смачивается.

Таким образом, результаты определения гидрофильности поверхности хромовой кожи как будто не согласуются с данными относительно смачиваемости поверхности желатины, обработанной основными хромовыми солями, которые были описаны выше. Это противоречие объясняется тем, что поверхность кожи хромового дубления приобретает гидрофобность не в результате дубления, как замша, а в результате взаимодействия солей хрома с высшими жирными кислотами, некоторое количество которых всегда находится в голье. Образующиеся при этом хромовые мыла, обладающие резко

выраженной поверхностной гидрофобностью, сообщают это свойство поверхности кожи. Если из голья перед дублением основными хромовыми солями тщательно удалить все жирные кислоты, смачиваемость водой поверхности высушенной хромовой кожи облегчается [126].

Тем не менее, сопоставление краевых углов капель бензола, нанесенных на поверхность желатиновой пленки, погруженной в воду (см. стр. 54), показывает, что и хромированная фотожелатина, содержащая минимальное количество жирных кислот, обладает меньшей поверхностной гидрофильностью, чем аналогичные пленки до дубления, а также после обработки танидами и формальдегидом. Далее будет показано, что уменьшение поверхностной гидрофильности коллагена, обработанного основными солями хрома, происходит в процессе сушки.

Дерма кожного покрова животных является капиллярно-пористым телом. В процессе ее сушки постепенно обнажаются не только устья микропор между коллагеновыми пучками, но и устья полостей, расположенных между более мелкими элементами структуры (фибриллами, субфибриллами и др.).

Давление пара над вогнутыми менисками в капиллярах, заполненных водой, ниже, чем над плоской водной поверхностью. Поэтому пары воды в узких капиллярах конденсируются. Такое явление носит название капиллярной конденсации.

Вследствие того, что голье и выдубленная кожа обычно хорошо смачиваются водой, на поверхности воды в капиллярах образуется вогнутый мениск — следовательно, возможна капиллярная конденсация [58]. Ниже приводятся максимальные диаметры капилляров, в которых может происходить капиллярная конденсация паров воды при разной относительной влажности воздуха и температуре 20°.

Относительная влажность воздуха в %	Максимальный диаметр пор, в которых происходит капиллярная конденсация, в Å
30	9,0
40	11,7
50	15,6
60	21,3
70	29,4
80	46,9
90	103,5
99,0	1175,0
99,9	11 725,0

А. А. Пчелин показал, что в мягкой коже, выдубленной танидами, значительная часть пор имеет диаметр 11 000—14 000 Å [51]. А. Л. Зайдес и С. Л. Пупко при помощи электронного микроскопа установили, что протофибриллы коллагена имеют диаметр от 50 до

1000 А [127]. Поры между этими элементами структуры несомненно имеют ширину того же порядка.

Поэтому возможность капиллярной конденсации при относительной влажности воздуха выше 80% является бесспорной. Ю. Л. Кавказов доказывает, что в кожах, выдубленных танидами, число узких пор, в которых возможна капиллярная конденсация, выше, чем в кожах хромового дубления [43]. Присутствие в капиллярах значительного количества конденсированной влаги сильно влияет на механические свойства дермы. Это объясняется тем, что вода, заполняющая поры, постепенно диффундирует в белковую структуру, которой они окружены, и производит в этой структуре те же изменения, как и при обводнении путем погружения в воду. Четкое разграничение воды, удерживаемой в дерме в результате гидратации, диффузионного набухания и капиллярной конденсации, невозможно.

6. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОЛЛАГЕНА

В 1915 г. Г. Г. Поварнин отметил, что одним из важнейших проявлений эффекта дубления является повышение температуры сваривания дермы [128]. В более поздних исследованиях, проведенных совместно с Н. П. Аггеевым, Г. Г. Поварнин установил температуру, при которой происходит сваривание кожи, выдубленной различными танидами, а также уточнил методику определения этого показателя [129]. Для определения температуры сваривания полоски полностью обводненной дермы нагревают в водной среде. Скорость нагревания должна быть постоянной и не превышать 2—3° в минуту. В момент сваривания наблюдается «подвижка» — резкое сокращение длины образца, которое фиксируется или непосредственными наблюдениями, или при помощи различных приспособлений [64, 130, 131].

Температура сваривания коллагена является наиболее чувствительным показателем интенсивности межмолекулярного взаимодействия в его структуре [14]. Поэтому образование дополнительных мостиков между молекулярными цепями белка в результате дубления должно проявляться в повышении температуры сваривания.

Г. Г. Поварнин и Н. П. Аггеев показали, что, помимо температуры сваривания кож, их отношение к нагреву в водной среде характеризует водостойкость, определенная при помощи пробы Поварнина — Фарриона [129].

Водостойкостью именуется отношение нерастворившегося белкового вещества измельченной кожи к общему его количеству, которое было в образце до нагрева при 100° в водной среде в течение 10 час.

Голье при испытании по методу Поварнина — Фарриона растворяется почти полностью.

В табл. 23 приводятся типичные данные относительно влияния дубления на температуру сваривания дермы и результаты опреде-

ления ее водостойкости по методу Поварнина — Фариона [64, 129, 132].

Таблица 23

**Влияние дубления на температуру сваривания
дермы и результаты испытания по методу
Поварнина — Фариона**

Характеристика образцов	Температура сваривания в °	Водостойкость (% нерастворимого белка после 10 час. кипячения)
Голье pH 5—8	60—68	0—10
Кожи, выдубленные:		
танинами	66—90	60—92
бензохиноном	80—90	—
формальдегидом	75—90	80—85
основными солями хрома	80—120	98—99
основными солями алюминия	70—80	—
Кожа жирового (замшевого) дубления	60—65	80

В тех случаях, когда температура сваривания кожи близка к 100°, определение этого показателя часто заменяется измерением усадки площади образца после кипячения в воде в течение 5 мин. Этот метод широко используется для целей производственного контроля кож, выдубленных основными солями хрома, а также иногда при изучении кож этого типа. Усадка площади при кипячении колеблется в пределах от 0 до 40% [64]. Степень усадки очень сильно зависит от топографического участка дермы, из которого взята проба. Поэтому измерение температуры сваривания является более точным, чем определение уменьшения площади образцов при кипячении.

Если края образцов дермы или изолированных пучков, подвергаемых нагреву в водной среде, закреплены, в момент сваривания в коллагене возникает напряжение равное тому, которое потребовалось бы, чтобы растянуть сваренный препарат до первоначальной длины. Это напряжение может быть измерено [131]. Кривые на рис. 21 показывают, что напряжение, возникающее при сваривании в пучках дермы, закрепленных с обоих концов, в результате дубления сильно увеличивается. Характер кривых свидетельствует о том, что образование при дублении дополнительных прочных связей в структуре коллагена препятствует скольжению (расползанию) смежных белковых цепей. В препаратах коллагена, не подвергнутого дублению, при сваривании нарушаются все мостики, препятствующие расползанию. Это приводит к резкому падению предела прочности при растяжении [14].

В тех случаях, когда при нагревании дермы температура сваривания не достигается, также происходят некоторые, менее заметные изменения коллагена. Наличие таких изменений при температурах, значительно более низких, чем точки сваривания, может быть обнаружено на рис. 21. Они хорошо известны всем, кто знаком с практикой кожевенного производства. Установлено, например, что нагревание нейтрального голяя, точка сваривания которого равна 65° , до температур выше $37-38^{\circ}$ недопустимо, так как приводит к порче или полному разрушению полуфабриката.

Такие же результаты получаются при нагревании кожи, выдубленной таннидами, до температуры выше 40° , несмотря на то, что сваривание этой кожи происходит при 70° или при более высокой температуре. Для характеристики этих постепенных изменений в структуре коллагена, которые происходят при температурах, значительно более низких, чем точка сваривания, данные относительно размеров образца недостаточно точны. Для таких исследований можно использовать определение падения прочности образцов дермы или уменьшения показателя двойного лучепреломления изолированных коллагеновых пучков.

Определение влияния нагрева обводненных образцов кожи на их прочность, по предложению А. Н. Михайлова, С. М. Бреслер и Н. Л. Садовникова, используется для характеристики гигротермической устойчивости кожи [133]. Для устранения эффекта склейки определение прочности как до нагревания, так и после него производится в обводненных образцах.

В табл. 24 приводятся данные относительно влияния продолжительности и температуры гигротермического воздействия на механические свойства обводненной кожи, выдубленной таннидами.

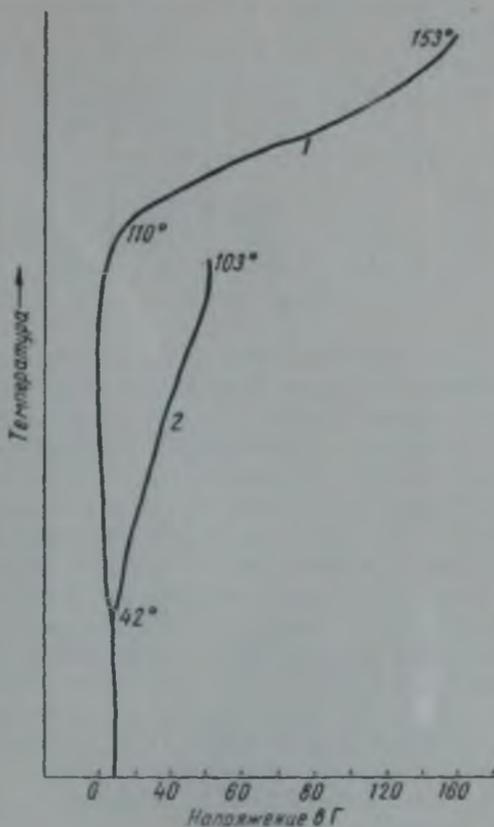


Рис. 21. Кривые изменения напряжения в обводненных пучках дермы при нагревании:

1 — хромовой кожи; 2 — голяя

Влияние продолжительности и температуры гигротермического воздействия на механические свойства обводненной кожи, выдубленной таннидами

Температура в °	Продолжительность обработки							
	1 сутки		3 суток		6 суток		12 суток	
	потеря прочности в %	уменьшение разрывного удлинения в %	потеря прочности в %	уменьшение разрывного удлинения в %	потеря прочности в %	уменьшение разрывного удлинения в %	потеря прочности в %	уменьшение разрывного удлинения в %
40	0	0	0	0	0	8,5	0	16,0
50	12,0	11,0	68,2	67,0	69,7	67,0	82,0	79,0
60	20,1	25,8	63,0	60,5	100	100	—	—
70	87,6	90,6	100	100	—	—	—	—

При нагревании дермы, помимо нарушения межмолекулярных, главным образом водородных связей, которое приводит к уменьшению ориентации молекулярных цепей коллагена и проявляется в сваривании, уменьшении двойного лучепреломления и др., происходит также частичный гидролиз пептидных связей [134, 135]. Скорость гидролиза зависит от рН водного раствора, пропитывающего дерму. Поэтому на гигротермическую устойчивость дермы, кроме дубления, влияет также количество и характер кислот, вносимых в кожу с дубящим веществом. Этим объясняется, например, то, что гигротермическая устойчивость кожи, выдубленной таннидами коры ивы, значительно выше, чем кожи, выдубленной таннидами древесины дуба, которым всегда сопутствуют органические кислоты. Удаление их из кожи путем промывки повышает гигротермическую устойчивость фабриката [133]. Особенно низкой гигротермической устойчивостью обладают продукты взаимодействия коллагена с сульфокислотами ароматического ряда (синтанами и сульфитцеллозным экстрактом).

Очень чувствительным показателем степени ориентации структуры коллагена является двойное лучепреломление изолированных пучков. Этот метод исследования был использован С. М. Когенман и Н. В. Черновым при изучении изменений, происходящих при нагревании дермы в водной среде. Результаты этого исследования показаны на рис. 22, а, б и в.

Эти данные свидетельствуют о том, что нагревание пучков голяя, очищенного от неорганических ионов, так же как и нагревание коллагеновых пучков, выдубленных таннидами древесины квебрахо, приводит к уменьшению двойного лучепреломления. При этом полная потеря ориентации пучков не достигается. Показатель двойного лучепреломления пучков, прогретых в водной среде, приобретает значение, зависящее от температуры нагревания. При температурах

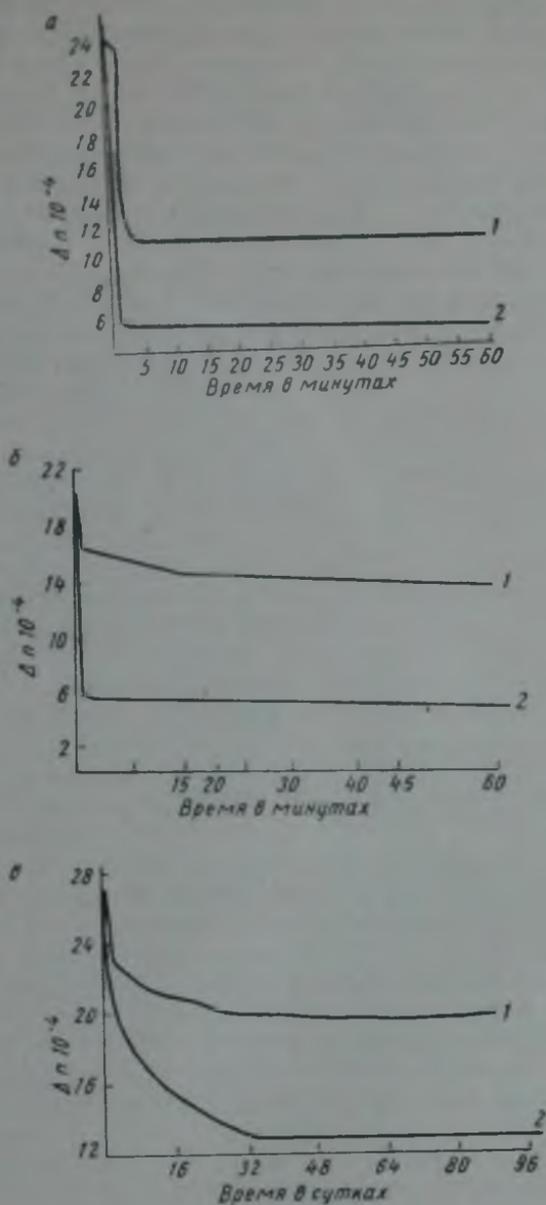


Рис. 22. Влияние нагрева на общее двойное лучепреломление коллагеновых пучков:

а — нагревание пучков голяя при 60° (1) и 80° (2); *б* — свавивание при 80° пучков кожи, выдубленной таннидами квебрихо (1) и дуба (2); *в* — гигротермия пучков голяя при 40° (1) и при 50° (2)

нагревания ниже точки сваривания постоянство величины двойного лучепреломления сохраняется даже после нагрева в течение двух месяцев. Это может быть объяснено тем, что связи между молекулярными цепями в структуре коллагена имеют различную прочность. С повышением температуры нагревания постепенно разрушаются все более прочные связи. Поэтому каждой температуре соответствует определенное число разрушенных связей и, следовательно, определенная степень дезориентации.

Все же, если при нагреве температура сваривания не достигается, общая структура коллагена сохраняется. Дальнейшее нарушение межмолекулярных связей в результате нагрева до точки сваривания вызывает скачкообразное изменение

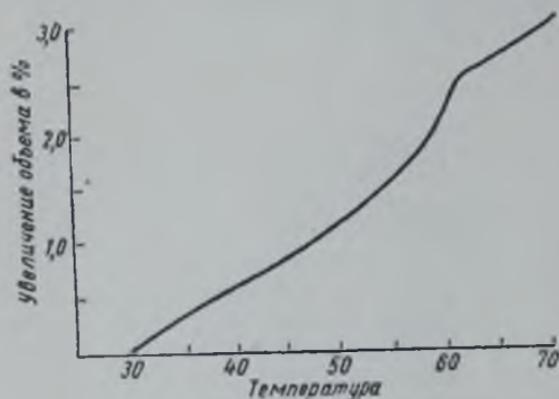


Рис. 23. Изменение при нагреве объема системы кожа — вода

структуры и свойств волокнистого белка дермы. Аналогичное скачкообразное изменение происходит в молекулах глобулярных белков в момент их денатурации [136].

В сваренных образцах дезориентация структуры настолько значительна, что приводит к резкому и необратимому уменьшению прочности дермы. Эта

необратимость изменений структуры коллагена в результате нагрева обычно сохраняется и после дубления. Единственным известным до настоящего времени исключением является кожа, выдубленная альдегидами [137]. Термическая усадка такой кожи является до некоторой степени обратимой. Вопрос о причинах этого явления окончательно не выяснен.

Сваривание коллагена можно рассматривать как плавление кристаллического тела, у которого температура разрушения упорядоченной структуры снижена путем растворения постороннего вещества. В структуре набухшего коллагена таким посторонним веществом является связанная с ним вода. Помимо данных рентгеновского структурного анализа кристалличность коллагена доказана новейшими электронографическими данными А. Л. Зайдес [138]. О наличии фазового перехода при сваривании коллагена свидетельствует также тот факт, что этот процесс сопровождается значительным поглощением тепла, достигающим 18—25 кал на 1 г белка [14]. На рис. 23 изображена кривая изменения объема обводненной кожи при нагреве [38]. Излом кривой в зоне сваривания является еще

одним доказательством того, что сваривание коллагена можно рассматривать как переход кристаллических зон его структуры в аморфное состояние.

При нагреве до 140—150° безводный коллаген начинает быстро разрушаться в результате окисления. Сваривание — плавление сухой дермы происходит при более высокой температуре и поэтому должно производиться в условиях, исключающих соприкосновение с кислородом. Такие опыты были произведены Г. И. Кутяниным, который показал, что при нагреве до температуры 210° происходит незначительная усадка образцов голя и выдубленной кожи, а при достижении этой температуры наблюдается скачкообразное уменьшение длины исследуемых кусков дермы. Поэтому температуру 210° ± 5° можно рассматривать как температуру плавления — сваривания безводной дермы [139].

Таким образом, температура сваривания безводного коллагена того же порядка, как и температура плавления полиамидных волокон (например, капрона или нейлона), в структуре которых межмолекулярное взаимодействие обусловлено образованием водородных связей [140].

Значительные изменения безводного и воздушносухого голя и выдубленной кожи происходят также при нагреве до температуры более низкой, чем температура сваривания. Впервые это было установлено Г. Г. Поварниным и Ф. А. Сапегиним, которые длительно нагревали на воздухе образцы непродубленной дермы, а также кожи танидного, хромового и жирового дубления в течение 6 суток при температурах от 50 до 100° и установили, что быстрее всего в этих условиях снижается прочность кожи, выдубленной солями хрома, которая в обводненном состоянии имеет самую высокую температуру сваривания [141].

Присутствие органических и минеральных кислот снижает устойчивость при сухом нагреве коллагена, обработанного танидами, синтанами и сульфитцеллюлозным экстрактом. В то же время снижается их температура сваривания и гиротермическая устойчивость [142, 143]. Чтобы избежать окисления, нагрев безводной или воздушносухой дермы должен производиться в жидкости, не вызывающей набухания коллагена, например в минеральном масле, в ртути или, по предложению Г. И. Кутянина, в предварительно расплавленном сплаве Вуда, который превращается в жидкость при 70° [139].

Характерной особенностью кристаллической структуры коллагена является то, что при внедрении в нее воды упорядоченность молекулярных цепей не нарушается, несмотря на то, что расстояние между ними увеличивается [14]. Из физико-химической теории растворов известно, что в присутствии посторонних веществ температура плавления кристаллических тел снижается. В соответствии с этим законом температура сваривания безводного коллагена при его увлажнении постепенно снижается. Одновременно усиливается

уменьшение размера образцов, сопутствующее свариванию. Влияние влажности на температуру сваривания кожи и на ее усадку при нагреве было подробно изучено Н. И. Егоркиным [144]. На рис. 24 приводится заимствованная из его работы кривая изменения температуры сваривания кожи в зависимости от влажности, которая показывает, что точка сваривания понижается только при связывании кожей первых порций воды (43 г на 100 г кожи). Дальнейшее повышение влажности на температуру сваривания уже не влияет.

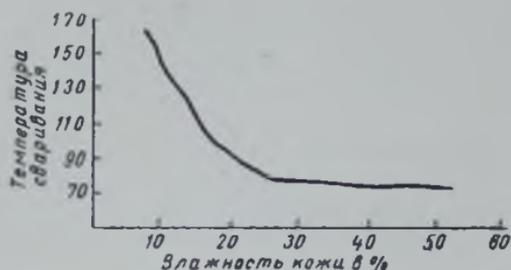


Рис. 24. Влияние влажности кожи на температуру сваривания

Усадка сухой кожи при нагреве до температур выше 100° может быть уменьшена не только путем предварительного обезвоживания, но и в результате введения в дерму значительных количеств обезвоживающих солей, например сульфатов [145].

На основе описанных выше закономерностей, характеризующих явление

сваривания голя и выдубленной кожи, можно произвести некоторые приближенные расчеты числа межмолекулярных связей в структуре исходного и сваренного коллагена.

В структуре набухшего в воде коллагена имеется значительное число межмолекулярных, главным образом водородных связей, часть которых разрушается в процессе сваривания-плавления. При этом поглощается около 20 кал тепла на 1 г. Подсчитаем, какое количество тепла будет поглощено при сваривании двух параллельно расположенных молекул коллагена с условным молекулярным весом каждой, равным 100 000. В такой условной молекуле содержится 1064 аминокислотных остатка [14]. При сваривании двух условных молей коллагена будет поглощено 4 000 000 кал. Так как энергия водородной связи в среднем равна 5000 кал, очевидно, что при сваривании двух параллельно расположенных молекул коллагена разрушается 800 водородных связей, т. е. количество, равное 37,5% от числа аминокислотных остатков в обеих условных молекулах коллагена.

В результате исчезновения этих связей расстояние между мостиками, связывающими смежные белковые цепи в сваренном коллагене, увеличивается. При этом, как показывает произведенный выше расчет, каждый межмолекулярный участок, расположенный между мостиками, сохранившимися в сваренном коллагене, состоит из нескольких аминокислотных звеньев. Молекулярный вес такого участка может быть приближенно подсчитан на основании теории растворов по уравнению, которое связывает молярную долю раство-

рителя N с понижением его температуры плавления ΔT при взаимодействии его с растворенным веществом.

$$-\ln \{N\} = \frac{\lambda \Delta T}{RT_1 T_2} \quad (1, 13)$$

В этом уравнении: λ — скрытая теплота плавления 1 моля растворителя (в данном случае «растворителем» являются участки структуры белка между двумя мостиками, соединяющими смежные молекулы в структуре сваренного коллагена; принимается, что эти участки способны к независимому молекулярно-кинетическому движению); R — газовая постоянная; T_1 — абсолютная температура плавления растворителя (в данном случае температура сваривания безводного коллагена, равная $273^\circ + 210^\circ = 483^\circ$ абс.); T_2 — абсолютная температура плавления продукта взаимодействия кристаллического растворителя с растворенным веществом (в данном случае растворенным веществом является вода, а температурой плавления — температура сваривания обводненного коллагена, равная $273^\circ + 65^\circ = 338^\circ$ абс.).

Как указано выше, снижение температуры сваривания вызывает только вода гидратации, количество которой составляет около 40% на 100 ч. безводного коллагена. Поэтому молярная доля (N) коллагена в системе белок — гидратная вода может быть выражена следующим образом:

$$N = \frac{\frac{100}{x}}{\frac{40}{18} + \frac{100}{x}} \quad (1, 14)$$

где: x — молекулярный вес участка структуры сваренного коллагена между двумя мостиками, а 18 — молекулярный вес воды.

Значение λ — скрытой теплоты плавления 1 моля участков между мостиками, можно соответственным образом выразить:

$$\lambda = 20 \cdot x, \quad (1, 15)$$

где 20 — скрытая теплота сваривания-плавления 1 г коллагена (в калориях).

После подстановки приведенных выше значений в уравнении (1, 13) получаем следующее равенство:

$$-\ln \frac{\frac{100}{x}}{\frac{100}{x} + \frac{40}{18}} = \frac{x \cdot 20 \cdot (483 - 338)}{1,98 \cdot 483 \cdot 338}$$

Величина x , определенная из приведенного выше уравнения, равна 550. Средний молекулярный вес аминокислотного остатка в структуре коллагена равен 93,3 [14]. Таким образом, каждый участок белковой молекулы, расположенный между двумя связями,

сохранившимися между цепями сваренного коллагена, состоит из $550 : 93,3 \leq 6$ аминокислотных остатков. Этот участок состоит из аминокислотных остатков, расположенных в двух смежных молекулах коллагена. Следовательно, одна межмолекулярная связь повторяется через каждые 3 аминокислотные звена сваренного коллагена, и после сваривания между двумя такими смежными молекулами сохраняется

$$\frac{1064 \cdot 2}{6} = 355 \text{ связей.}$$

Так как при сваривании двух условных молекул коллагена разрушается, как указано выше, 800 водородных связей, общее число межмолекулярных мостиков в обводненном коллагене до его сваривания составляет:

$$\frac{(800 + 355) \cdot 100}{1064 \cdot 2} = 54\%$$

от числа аминокислотных остатков. Так как каждый мостик связывает два аминокислотных остатка, получается, что в несваренном обводненном коллагене все аминокислотные остатки смежных молекул между собой связаны.

Приведенный расчет, несомненно, является грубо приближенным, так как рассматриваемая система не является идеальным раствором, а процесс сваривания приводит к необратимым изменениям коллагена. Тем не менее, можно считать полученный результат заслуживающим внимания, так как он достаточно согласуется с общими представлениями о структуре коллагена и механизме его сваривания.

Одним из характерных признаков этого процесса является изменение рентгенограммы несваренного коллагена. Интенсивность этих изменений можно определить, если производить нагрев препарата, закрепленного с обоих концов, и регулировать напряжение, возникшее при сваривании в результате термической усадки образца путем изменения его длины.

Б. Райт попыталась на основе таких данных подсчитать тепловой эффект и энтропию процесса сваривания [146]. Метод и результаты этих подсчетов являются очень спорными. В частности, автор принимает, что в структуре непродублинного коллагена имеется одна межмолекулярная связь на 600 аминокислотных остатков, а в том же белке после дублиния формальдегидом — один мостик на 200 остатков.

Данные о кинетике изменения двойного лучепреломления при нагреве коллагена, приведенные на рис. 22, можно использовать для решения вопроса о порядке реакции. Пробный расчет показывает, что приближенное постоянство констант скорости реакции сваривания в изотермических условиях достигается при использовании уравнения реакции второго порядка. Энергия активации реакции

сваривания, рассчитанная по этим константам, равна 6000—7000 кал. Для теоретического анализа кинетики сваривания Г. Вейр предложил сложный расчет, основанный на комбинации метода переходного состояния (абсолютных скоростей) и метода соударения [147, 148]. Попытку эту нельзя признать удачной, так как в выводах и расчетах сделано ошибочное допущение, что сваривание по аналогии с денатурацией глобулярных белков является реакцией первого порядка [38].

7. РАЗРУШЕНИЕ ГОЛЯ И ВЫДУБЛЕННОЙ КОЖИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Коллаген, как и многие другие белки, сравнительно легко разрушается под действием веществ, вызывающих дополнительное набухание, гидролиз пептидных связей, а также окисление. Деструкция коллагена, которая происходит во всех этих случаях, обусловлена или уменьшением длины молекулярных цепей белка благодаря разрыву пептидных связей, или нарушением межмолекулярного взаимодействия в результате химической или ферментативной обработки, а также нагревания. Этот последний случай был рассмотрен выше. Дополнительное набухание коллагена, не подвергнутого дублению, происходит в водных растворах кислот, щелочей, а также неэлектролитов и нейтральных солей, обладающих диспергирующими свойствами [14].

При дополнительном набухании элементы структуры дермы всегда укорачиваются и утолщаются вследствие деформации молекулярных цепей белка, которая объясняется или увеличением длины участков цепи, расположенных в промежутках между мостиками, соединяющими смежные молекулы (при пептизационном набухании), или внедрением в межмолекулярные промежутки воды благодаря увеличению гидратации (при нажоре). Увеличение числа межмолекулярных мостиков в структуре коллагена, происходящее при дублении, уменьшает или полностью уничтожает способность дермы к дополнительному набуханию, если реагент, которым оно обусловлено, не производит раздубливания, то есть не нарушает связи между молекулами коллагена и дубящего вещества. Ниже приводятся данные относительно увеличения веса обводненных образцов голя и выдубленной кожи после шестичасовой обработки в 0,1 N растворе соляной кислоты [149]:

	Увеличение веса после обработки кислотой в %
Голье	80
После обработки:	
танином	13
формальдегидом	0
основной солью хрома	4
углеводородным синтаном	0
сульфитцеллюлозным экстрактом	8

Эти данные показывают, что способность дермы к кислотному набуханию в результате дубления почти исчезает.

В растворах сильных щелочей происходит полное или частичное раздубливание кожи, обработанной таннидами, синтанами, сульфит-целлюлозным экстрактом и основными солями хрома. Поэтому от набухания в щелочной среде дерму предохраняет только альдегидное и замшевое дубление. Их эффект сохраняется и при высоких значениях рН.

В табл. 25 приводятся данные относительно влияния дубления на изменение размеров изолированных коллагеновых пучков в одно-нормальных растворах роданистого калия. Эти цифры заимствованы из работы С. И. Соколова и Р. И. Фельдман [150].

Таблица 25

Влияние дубления на изменение размеров коллагеновых пучков в растворе KCNS (конц. 1M)

Характеристика пучков	Изменение длины в %	Изменение толщины в %
Не подвергнутые дублению	-15	+70
После дубления:		
таннидами древесины		
дуба	+1,5	+17,5
формальдегидом . . .	+1,8	+33
основными солями хрома	+4,8	+28

В более концентрированных растворах роданатов, а также других диспергирующих солей и неэлектролитов, происходит не только набухание, но и сваривание голя и кожи, так как точка сваривания снижается до температуры ниже комнатной. При этом всегда можно констатировать, что выдубленная кожа более устойчива к диспергирующим воздействиям, чем голье.

Присутствие в дерме сильных кислот вызывает не только дополнительное набухание, почти полностью исчезающее в результате дубления, но и гидролиз пептидных связей, проявляющийся в постепенном уменьшении разрывной прочности и образовании продуктов расщепления, содержащих азот и переходящих в раствор при обработке образца щелочью. Дубление коллагена препятствует гидролизу пептидных связей в меньшей степени, чем дополнительному набуханию. Кожи, обработанные в растворах сильной кислоты, разрушаются. Быстрее всего протекает этот процесс в присутствии соляной кислоты [151, 152]. В связи с тем, что хромовая кожа в растворах кислоты раздубливается, ее разрушение наступает раньше, чем разрушение кожи, выдубленной таннидами. Однако для глубокого окисления белков хромовой кожи при обработке горячей концентрированной серной кислотой в условиях определения азота

по методу Кьельдаля требуется обычно больше времени, чем при аналогичной обработке кожи, выдубленной танидами.

Гидролиз выдубленной кожи сильными кислотами особенно опасен потому, что он протекает и в воздушносухих образцах. Поэтому одним из важнейших испытаний готовой кожи является проба на содержание в ней сильных кислот. Для этого чаще всего и определяется рН вытяжки из кожи, размоченной в воде или растворе KCl . Существуют и другие методы, дающие возможность установить присутствие в коже сильных кислот [64]. Помимо кислот, которые остаются в коже в результате ее обработки, разрушающее действие может производить серная кислота, образующаяся благодаря адсорбции кожей серного ангидрида из атмосферы при длительном хранении. Некоторое количество серного ангидрида всегда попадает в воздух больших городов вместе с дымовыми газами каменноугольных топок. Для характеристики разрушения кожи под влиянием адсорбции SO_3 ее выдерживают в специальных камерах в присутствии продуктов сжигания серы и определяют потерю прочности, а также образование растворимых в щелочи продуктов разрушения белка [153, 154]. Разрушение в атмосфере SO_3 сильно зависит от вида дубления, которому была подвергнута кожа. После 180 суток хранения в атмосфере продуктов сжигания серы кожи танидного дубления теряют прочность на 73—98%, то есть разрушаются, а прочность кожи, выдубленной основными солями хрома, падает только на 9—36%.

Устойчивость кожи танидного дубления по отношению к кислотному гидролизу может быть значительно повышена путем дополнительного дубления солями хрома и особенно алюминия, а также путем введения нейтральных солей, например хлористого натрия [153, 154].

В результате действия пота в процессе носки обуви кожа приобретает слабощелочный характер (рН вытяжки равен 7—8). В этих условиях медленнее всего происходит разрушение той кожи, которая, помимо дубления танидами, была обработана основными солями хрома или алюминия [155]. Под действием сильных щелочей обычно происходит полное или частичное раздубливание кожи, завершающееся их разрушением. Наибольшей устойчивостью к действию сильных щелочей отличается кожа, выдубленная формальдегидом, которая в этих условиях не раздубливается (см. главу VI).

Очень сильное разрушение кожи происходит, если она подвергается окислению, особенно в кислой среде [156]. Для характеристики влияния окисления образцы кожи чаще всего подвергаются пероксидной пробе, то есть обрабатываются перекисью водорода. Разрушение белка определяется по образованию растворимых азотсодержащих веществ, а также по уменьшению прочности дермы при разрыве. Обработка голя в нейтральной среде перекисью водорода приводит к его полному разрушению в течение одной недели. Проч-

ность кожи, выдубленной танидами, в этих условиях уменьшается на 15—30%.

Особенно сильное окислительное разрушение кожи происходит в присутствии солей железа в связи с тем, что эти соединения являются катализаторами процесса взаимодействия белков с кислотом. С. А. Павлов, Н. А. Кротова и А. Л. Зайдес показали, что окислительное разрушение кожи, обработанной солями железа, сопровождается выделением аммиака [157, 158, 159]. Химическая реакция, вызывающая это выделение, не ясна. Особенно быстрое разрушение кожи наблюдается при одновременном присутствии в ней солей железа и кислоты.

8. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГОЛЬЯ И ВЫДУБЛЕННОЙ КОЖИ

Помимо гидролитического расщепления пептидных связей коллагена под действием сильных кислот и щелочей возможно их ферментативное расщепление. Его скорость сильно уменьшается в результате дубления. В табл. 26 приводятся данные, характеризующие влияние дубления гольевого порошка на его гидролиз в присутствии трипсина [132]. Обработка производилась при рН 5,9 при температуре 40° в течение 40 мин.

Таблица 26

Влияние дубления гольевого порошка на его гидролиз в присутствии трипсина

Характеристика гольевого порошка	Количество дубителя в % от веса белка	% белка, растворившегося в присутствии трипсина
Не подвергнутый дублению	0	86
После дубления:		
танином	31	48
формальдегидом	3,1	35
"	3,7	18
"	4,7	8
"	5,8	6
бензохиноном	1,3	68
"	8,7	34
основными солями хрома	5 (Cr ₂ O ₄)	6,9
"	13 (Cr ₂ O ₃)	3,6

Повидимому, обработка дубящими веществами не устраняет полностью ферментативного расщепления коллагена, но сильно замедляет его. Так, например, для растворения трипсином (концентрация 10%, температура 37°, рН 7) нитей, изготовленных путем осаждения подщелочным ацетоном уксуснокислой дисперсии коллагена сухожилий, требуется около 60 минут. После дубления основ-

ными солями хрома для растворения нитей в тех же условиях требуется уже 300 час. [160].

Очень незначительной устойчивостью к гидролизу в присутствии трипсина обладает дерма, обработанная сульфитцеллюлозным экстрактом [75]. Установлено также, что добавление к раствору танидов сульфоароматических кислот, например нафталинсульфокислоты, снижает ферментативную устойчивость кожи [132].

В. С. Садиков показал, что в результате дубления танидами повышается устойчивость коллагена по отношению к гидролизу не только трипсином, но и лепсином [161]. Эти данные приводятся в табл. 27.

Таблица 27

Влияние дубления на гидролиз дермы в растворе пепсина

Дерма	Содержание белка в % от сухого вещества	Растворение в % от общего количества белка после обработки	
		HCl (0,5%) в течение 3 суток	HCl (0,5%) + пепсин в течение 3 суток
До дубления	80,7	—	79,1
Продубленная танидами	48,3	1,7	12,4

В результате дубления возрастает также устойчивость коллагена к действию папаина [162].

Увеличение ферментативной устойчивости белка вследствие взаимодействия с дубящими веществами обусловлено не только фиксацией их молекул пептидными группами, которые разрушаются в результате протеолиза, но и другими причинами. Далее, при рассмотрении вопроса о механизме взаимодействия различных дубителей с коллагеном будет показано, что пептидная группа не всегда участвует в этой реакции. Ферментативная устойчивость выдубленного коллагена, содержащего незащищенные пептидные группы, является результатом дополнительного молекулярного скрепления. Так же как в кератине, устойчивость кожи к действию ферментов обусловлена наличием прочных мостиков между смежными молекулами белка. Препараты кератина, в которых эти мостики разрушены, перевариваются ферментами [132].

Нативный коллаген, в котором межмолекулярное взаимодействие не ослаблено действием кислот или щелочей, в присутствии трипсина не разрушается или разрушается очень медленно [14].

Поэтому можно считать, что увеличение ферментативной устойчивости коллагена, как и все другие проявления эффекта дубления, обусловлено дополнительным межмолекулярным скреплением.

С устойчивостью выдубленной кожи к разрушению под действием протеолитических ферментов тесно связано то, что она не

разрушается гниlostными, а также иными бактериями и не является питательной средой для их развития. Даже в тех случаях, когда вещества, необходимые для питания бактерий, вносятся в кожу со стороны (например, в результате разрушения потом при носке кожаной обуви), некоторые дубящие вещества, например соли алюминия, тормозят бактериальные процессы [153, 154].

Формальдегид, соли хрома, а также некоторые другие дубящие вещества обладают бактерицидным или бактериостатическим действием. Это обстоятельство, несомненно, также повышает сопротивляемость выдубленной кожи к действию бактерий. В отличие от бактерий, различные плесени могут развиваться на влажной коже даже в том случае, если она выдублена солями хрома или формальдегидом. Рост плесеней на образцах воздушносухой кожи останавливается при относительной влажности воздуха ниже 70% [163].

9. ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КОЛЛАГЕНА, НЕ ПРИВОДЯЩЕЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Молекулы белков состоят из большого числа остатков различных аминокислот, образующих полипептидные цепи и дикетопиперазиновые циклы с разнообразными функциональными группами. В связи с тем, что аминокислотный состав коллагена в основном выяснен, можно подсчитать число различных функциональных групп в его структуре. Ниже приводятся данные, характеризующие число аминокислотных остатков, а также других реакционноспособных групп в участке структуры коллагена с молекулярным весом 100 000 [14]:

Аминокислотные остатки (средн. мол. вес 93,3)	1064
Пептидные связи с вторичным азотом ($-\text{NH}-$)	830
Пептидные связи с третичным азотом ($-\text{N}<$)	234
Карбоксильные группы (в остатках аспарагиновой и глутаминовой кислот)	124
Амино-группы (в остатках лизина и оксилизина)	36
Гуанидиновые группы (в остатках аргинина)	58
Имидазольные группы (в остатках гистидина)	5
Бензольные ядра (в остатках фенилаланина и тирозина)	31
Фенольные гидроксилы (в остатках тирозина)	7
Спиртовые гидроксилы (в остатках оксипролина, треонина и серина)	146
Амиды (аспарагиновой и глутаминовой кислот в коллагене, не подвергнутом золению)	36

Функциональные группы, входящие в состав молекулы коллагена и других белков, могут быть изменены при помощи ряда реакций, используемых для синтеза и исследования более простых органических соединений [16, 164, 165, 166, 167, 168]. Если такая обработка производится в достаточно мягких условиях, она не приводит к разрушению молекулы белка и в то же время изменяет его свойства.

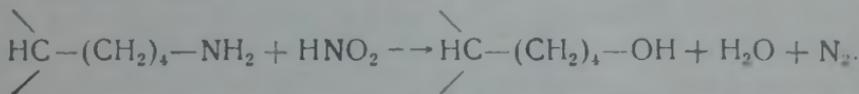
Важнейшими изученными химическими реакциями, приводящими к изменению функциональных групп боковых цепей молекулы белка, содержащих азот и кислород, являются следующие:

- а) дезаминирование остатка лизина азотистой кислотой;
- б) превращение гуанидиновой группы аргинина в amino-группу путем обработки гипохлоритом или гипобромитом в щелочной среде;
- в) блокировка amino-группы остатка лизина путем обработки различными реагентами;
- г) метилирование;
- д) блокировка карбоксиллов четвертичными аммониевыми соединениями.

Кроме этих перечисленных выше реакций, которые были применены для обработки коллагена, известны многие другие, с успехом использованные для изменения функциональных групп различных белков, полипептидов и аминокислот, но не испытанные в исследованиях волокнистого белка дермы [16, 167, 168].

Наиболее распространенным методом изменения функциональных групп коллагена является дезаминирование при помощи азотистой кислоты [11, 169].

Эта реакция протекает по следующей схеме:



Для отщепления amino-групп остатков лизина обводненный препарат коллагена обрабатывается в течение 24 час. водным раствором азотистокислого натрия, к которому добавляется концентрированная уксусная кислота.

С. М. Бреслер и А. Н. Михайлов установили, что в результате этой обработки из каждого участка структуры коллагена с молекулярным весом 100 000 исчезает 43 атома азота [11]. Как показано выше, такой участок структуры содержит 36 остатков лизина и оксилизина. Эти данные свидетельствуют о том, что дезаминирование коллагена приводит к полному разрушению остатков лизина и, кроме того, частично изменяет остатки другой аминокислоты, содержащей азот в боковой цепи (аргинина или гистидина). Кислотная емкость коллагена в результате этой обработки уменьшается на 30%.

Если дезаминирование производится не в уксуснокислой среде, а в более жестких условиях в присутствии серной кислоты при pH 2, можно снизить кислотную емкость коллагена на 55% и удалить из участка структуры с молекулярным весом 100 000 60 атомов азота [132]. В этих условиях разрушается значительная часть гуанидиновых групп остатков аргинина.

На рис. 25 показано влияние дезаминирования на кривую потенциометрического титрования коллагена [169]. По этим данным разрушение amino-групп остатков лизина усиливает кислотный харак-

тер белка, то есть приводит к сдвигу изоточки в сторону более низких значений рН. На всем протяжении кривой титрования поглощение кислоты в результате дезаминирования снизилось, а поглощение щелочи возросло.

Дополнительное набухание коллагена в кислой среде в значительной степени обусловлено увеличением гидратации аминокислотных остатков основного характера (лизина, аргинина, гистидина) [14]. В связи с этим дезаминирование должно уменьшать нажор коллагена в кислой среде. Это подтверждается кривыми на рис. 26 [169].

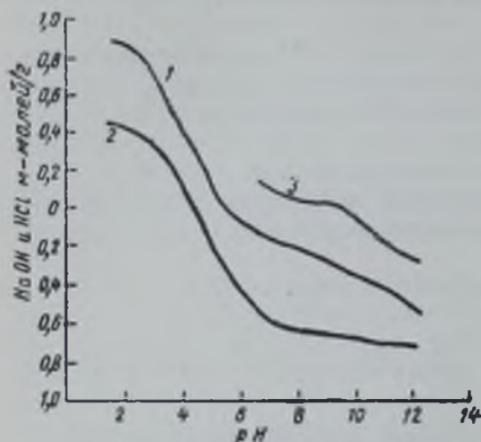


Рис. 25. Влияние дезаминирования и метилирования на кривую потенциометрического титрования коллагена
1 — исходный коллаген; 2 — дезаминированный коллаген; 3 — метилированный коллаген

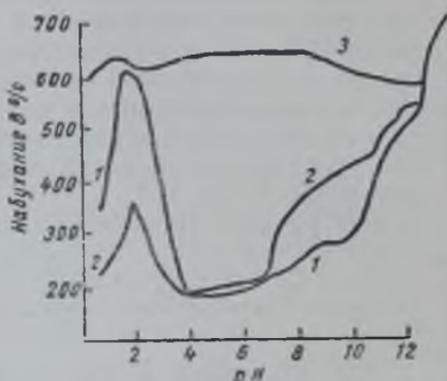


Рис. 26. Влияние дезаминирования и метилирования на дополнительное набухание коллагена в щелочах и кислотах
1 — исходный коллаген; 2 — дезаминированный коллаген; 3 — метилированный коллаген

После дезаминирования гидролиз коллагена в растворах трипсина не только не уменьшается, но даже увеличивается [132].

При осторожном дезаминировании температура сваривания и степень гидратации коллагена, определенная путем выпрессовывания избыточной воды, а также общая обводненность в нейтральной среде не изменяются. Не наблюдается также уменьшения абсолютной прочности набухших в воде образцов [11].

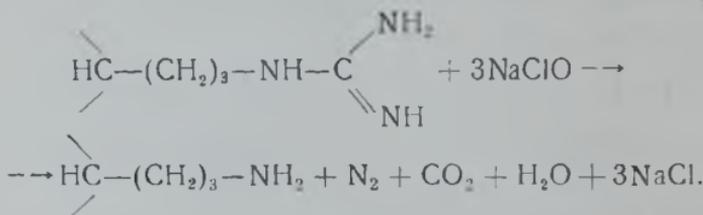
Растворимость сваренного коллагена в кипящей воде в результате дезаминирования не только не увеличивается, но даже снижается [170]. Это свидетельствует о том, что дезаминирование коллагена в мягких условиях не вызывает разрушения молекулярных цепей белка и ослабления связи между ними. Для уменьшения опасности окисления белка в присутствии азотистой кислоты рекомендуется во время этой обработки пропускать через раствор углекислоту.

при действии пепсина в растворе 0,1 *N* соляной кислоты. Трипсином он разрушается медленнее, чем необработанная желатина.

Аналогичной ферментативной устойчивостью обладает продукт, образовавшийся в результате обработки желатины нафталинсульфохлоридом [173]. При введении в обводненное голье сульфохлоридов парафинового ряда с длинной углеводородной цепью путем вминания они присоединяются к остаткам лизина с образованием сульфонамидных групп по приведенной выше схеме. Введение в тонкую структуру коллагена жиров приводит к снижению температуры сваривания [14]. Аналогичное действие вызывают и углеводородные цепи описываемых сульфонамидных производных. В результате их действия на голье температура сваривания снижается до 42—59°. Обработка голья сульфохлоридом парафиновых углеводородов («иммерганом») в сочетании с дублинием формальдегидом сообщает коже свойства, близкие к свойствам замши, выдубленной непредельными жирами (см. главу VII).

Среди реакций, приводящих к блокировке основных групп боковых цепей коллагена, особое место занимают реакции с ароматическими сульфокислотами, строение которых родственно строению синтанов (см. главу XIV).

Для разрушения гуанидиновой группы аргинина может быть использована обработка гипохлоритом натрия в щелочной среде [169]. Эта реакция протекает по следующей схеме [175]:



Как видно из этой схемы, обработка гипохлоритом превращает гуанидиновый остаток в остаток орнитина. Эта обработка обычно сопровождается значительной деструкцией коллагена. Примерно половина волокнистого белка при этой обработке переходит в раствор. В той части коллагена, которая не растворилась, исчезает менее 40% остатков аргинина. Полному разрушению всех остатков этой аминокислоты, повидимому, препятствует большое число спиртовых гидроксильных групп в молекуле коллагена. Установлено, что гуанидиновые группы, расположенные вблизи спиртового гидроксильного остатка, гипохлоритом не разрушаются [169].

В связи с тем, что в результате обработки гипохлоритом натрия основная группа в боковой цепи не исчезает, а происходит лишь превращение остатка аргинина в остаток орнитина, кислотная емкость белка уменьшается незначительно.

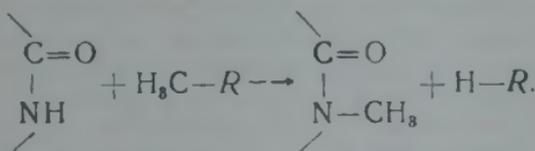
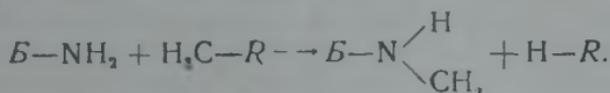
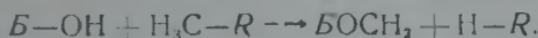
Повидимому, при воздействии гипохлорита на коллаген, помимо образования орнитина, происходят и другие химические реакции. Об

этом свидетельствует влияние этой обработки на связывание формальдегида (см. главу VI).

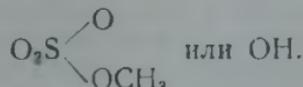
И дезаминирование, и обработка гипохлоритом, так же как и остальные упомянутые выше реакции коллагена, изменяют функциональные группы основного характера, главным образом остатки лизина. Изменение карбоксильных групп боковых цепей молекулы белка может быть достигнуто метилированием [11, 169, 176].

Эта реакция не является специфичной для карбоксильной группы. При метилировании белков в зависимости от метилирующего агента и условий реакции группа CH_3 может заместить атомы водорода гидроксильных (спиртовых или фенольных) или групп, содержащих азот.

Это показано на следующих схемах:



В этих схемах B — молекула белка; R — галогид,



Для метилированного коллагена С. М. Бреслер и А. Н. Михайлов использовали обработку метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты [11]. В другом исследовании для этой цели было применено воздействие диметилсульфата и бромистого метила [169].

В результате метилирования количество азота в препаратах коллагена снижается на 4—5%. Такое изменение содержания азота вследствие метилирования может произойти в том случае, если в участке структуры белка с молекулярным весом 100 000 от 250 до 400 атомов водорода будут заменены группой CH_3 .

Прямое аналитическое определение числа метоксильных, возникших после метилирования групп OH и COOH , показывает, что в том же участке структуры образовалось лишь 90—100 групп OCH_3 .

Хотя прямое аналитическое определение в метилированном коллагене числа метильных групп, расположенных у азота, дало неопределенные результаты, очень вероятно, что различие в числе метильных групп, которое рассчитано по уменьшению количества

азота и образованию метоксидов, объясняется появлением замещенных амино- или имино-групп. Это подтверждается результатами метилирования других белков. Например, А. Р. Кизель и М. П. Знаменская установили, что в результате метилирования глицинина (белка сои) безводным метанолом в токе сухого хлористого водорода помимо этерификации групп, содержащих кислород, произошло замещение группой CH_3 атома водорода, расположенного у азота остатков лизина и триптофана [177].

Об изменении при метилировании групп белка, имеющих основной характер, свидетельствует также уменьшение кислотной емкости коллагена [169]. В связи с тем, что при значениях $\text{pH} > 8$ метоксильные группы, введенные в коллаген, отщепляются, изменение щелочной емкости, которое происходит после метилирования, для разъяснения механизма реакции использовать нельзя.

Некоторые иностранные исследователи утверждают, что при метилировании коллагена диметилсульфатом или бромистым метилом изменяются главным образом остатки глютаминовой и аспарагиновой кислот [169]. Это предположение нельзя считать обоснованным. Блокировка карбоксиллов несомненно происходит одновременно с другими реакциями. Об этом свидетельствует, например, уже упомянутое снижение содержания азота в коллагене на 4—5%. Нет никаких оснований игнорировать возможность этерификации гидроксидов (спиртовых и фенольных), число которых в структуре коллагена превышает число карбоксильных групп. Как уже указано, очень вероятным является образование метильных производных групп, содержащих азот.

Очень важным результатом метилирования коллагена является ослабление межмолекулярного взаимодействия в его структуре. Оно проявляется в резком увеличении набухания в воде (рис. 26), а также в снижении температуры сваривания до 58° и уменьшении на 27% прочности образцов, набухавших в воде. Возможно, что частичное нарушение связи между смежными молекулами коллагена в результате метилирования обусловлено заменой водорода амино-группы пептидной связи на группу CH_3 . При этом нарушается водородная связь между смежными молекулярными цепями в структуре коллагена [14].

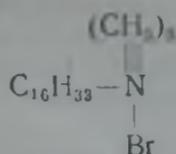
Установлено, что в результате замещения водорода группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ полиамидных смол (например, волокон типа капрон или найлон) на CH_3 происходит снижение температуры плавления и прочности смолы. Одновременно увеличивается ее способность к набуханию в воде [24, 140, 178].

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что белки гидролизуются в растворах протеолитических ферментов только при наличии в пептидной связи атома водорода [179]. Метилированные белки устойчивы к действию ферментов [10]. Этот факт также дает основание предполагать, что при метилировании водород пептидной связи замещается группой CH_3 .

Несмотря на то, что в результате метилирования общая обводненность коллагена сильно возрастает, гидратация его, определенная методом прессования, изменяется очень мало.

Данные, которые приведены выше, свидетельствуют о том, что реакция метилирования несомненно не является специфичной для карбоксильных групп коллагена.

Поэтому заслуживает внимания блокировка групп COOH цетилтриметиламмонийбромидом:



Это вещество образует слабодиссоциированное солеобразное соединение с ионизированными карбоксилатами коллагена, не связанными в виде амфотерного иона или иным способом [180].

Максимальное количество цетилтриметиламмонийбромида связывается коллагеном в щелочной среде (pH 12) и достигает 120% молекул от числа карбоксильных групп.

Характерной особенностью всех рассмотренных выше изменений функциональных групп белка является то, что они не сопровождаются образованием дополнительных межмолекулярных мостиков. Этим объясняется то, что ни одна из описанных реакций не вызвала изменений свойств коллагена, характерных для процесса дубления. В предыдущих разделах настоящей главы было показано, что все основные проявления эффекта дубления обусловлены дополнительным молекулярным скреплением. Приведенные выше данные относительно изменений и блокировки функциональных групп коллагена еще раз подтверждают, что к образованию выдубленной кожи приводят лишь реакции, сопровождающиеся образованием дополнительных межмолекулярных мостиков.

Блокировка очень большого числа функциональных групп в результате метилирования не только не сообщила коллагену свойств выдубленной кожи, но даже привела к ослаблению межмолекулярного взаимодействия. В химии процессов дубления блокировка и изменение функциональных групп молекулы белка используются для разъяснения механизма фиксации дубящих веществ. Установлено, например, что обработка формальдегидом дезаминированного коллагена не вызывает изменений, характерных для образования выдубленной кожи (повышения температуры сваривания, уменьшения набухания и т. д.). Это свидетельствует о том, что дубящее действие формальдегида обусловлено реакцией, в которой участвует амино-группа остатка лизина.

* Многочисленные другие примеры разъяснения механизма дубления путем использования препаратов коллагена с измененными и блокированными функциональными группами сообщаются далее, в следующих главах книги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей обработкой, коренным образом изменяющей свойства коллагена и всей волокнистой структуры дермы и определяющей поведение кожи в последующих операциях кожевенного производства, при выработке кожаных изделий и при их эксплуатации, является дубление. По химическому строению разнообразные вещества, обладающие дубящими свойствами, можно разбить на три группы:

а) неорганические соединения (основные соли хрома, алюминия и ряда других металлов; поликислоты: кремневая, фосфорно-вольфрамовая и др.);

б) органические соединения жирного ряда (формальдегид, высокомолекулярные жиры и др.);

в) органические соединения ароматического ряда (бензохинон, танины и другие многоядерные оксиароматические соединения, многоядерные сульфоароматические кислоты).

Механизм взаимодействия всех этих соединений с белками дермы различен. Несмотря на это, изменения свойств дермы в результате обработки всеми веществами, обладающими дубящим действием, происходят в одном направлении.

Наиболее типичными можно считать следующие проявления эффекта дубления: а) уменьшение деформируемости обводненной дермы; б) уменьшение степени усадки и сохранение пористости в процессе сушки; в) уменьшение склеиваемости элементов микроструктуры (пучков, волокон, фибрилл); г) повышение предела прочности при растяжении обводненной дермы; д) уменьшение влагоемкости при набухании в воде; е) повышение стойкости к нагреву (особенно в обводненном состоянии); ж) повышение стойкости к химическим и ферментативным воздействиям; з) уменьшение общей упорядоченности тонкой структуры коллагена.

Дубление характеризуется не отдельными перечисленными выше изменениями, а их совокупностью. Обязательным признаком дубления является необратимость процесса.

Основной причиной перечисленных выше изменений свойств дермы, характеризующих процесс дубления, является скрепление частицами дубящего вещества смежных белковых молекул в тонкой структуре набухшего в воде коллагена. Таким образом, молекулы всех дубящих веществ, несмотря на разнообразие их строения, обладают способностью взаимодействовать с несколькими функциональными группами в структуре белка.

В соответствии с вышесказанным, дубление — это обработка, которая приводит к необратимому изменению важнейших свойств коллагена и других белков в результате возникновения между их функциональными группами дополнительных мостиков, образующихся вследствие фиксации

одних и тех же молекул дубителя в нескольких точках белковой структуры.

Дополнительные межмолекулярные мостики, возникающие в коллагене в результате дубления, фиксируют взаимное расположение его молекул, а также уменьшают сжимаемость обводненной дермы под действием внешних нагрузок и под действием внутренних напряжений, возникающих в процессе сушки. Эти напряжения обусловлены силами капиллярного давления менисков воды, ограничивающих ее поверхность в межструктурных промежутках. При сушке выдубленной кожи, обладающей большей жесткостью, чем голье, межструктурные промежутки дермы сохраняются в виде капилляров и микропор.

Уменьшение усадки при высушивании дермы именуется формированием объема.

Помимо уменьшения деформируемости коллагена в результате дубления, формирование объема обусловлено уменьшением склеиваемости поверхностей микроструктуры дермы, которая также является результатом взаимодействия с дубящими веществами.

Для количественной характеристики формирования объема кожи, помимо усадки объема, можно использовать ряд других показателей: например, определение пористости, суммарного удельного веса и объемного выхода, то есть объема кожи (в $см^3$), в котором содержится 100 г белка.

Формирование объема дермы, помимо характера дубления, зависит от микроструктуры и воздействий, которым она подвергалась до дубления, а также при сушке и отделке кожи. Особенно сильно изменяется в зависимости от всех этих факторов формирование объема дермы из наиболее рыхлых топографических участков кожного покрова.

Важным следствием формирования объема кожи при дублении является изменение ее микроструктуры. Это проявляется в том, что «сплющивание» ромбов между пучками дермы, которое происходит при сушке, уменьшается. Поэтому в результате дубления средний угол наклона пучков сухой кожи к ее поверхности увеличивается.

Голье и выдубленная кожа различаются между собой пористостью, количеством белкового вещества в единице объема, средним углом наклона пучков к поверхности дермы, числом межмолекулярных мостиков и прочностью склейки смежных элементов микроструктуры. Все эти факторы, а также многие другие, влияют на механические свойства и затрудняют анализ результатов их исследования.

Часть этих осложнений исчезает при сопоставлении механических свойств изолированных пучков одинакового сечения. Эффект склейки при испытании обводненных образцов устраняется. В связи с тем, что в результате дубления сечение пучков изменяется, наиболее правильным является сопоставление абсолютной прочности пучков, имевших одинаковое сечение до дубления.

При соблюдении всех этих условий установлено, что дубление приводит к увеличению прочности при разрыве как обводненных, так и воздушносухих коллагеновых пучков. При этом прочность при разрыве воздушносухих образцов всегда несколько выше, чем обводненных. Экспериментально определенная величина предела прочности при растяжении коллагеновых пучков колеблется в пределах от 15 до 80 кг/см². Эта последняя величина близка к значению разрывной прочности, вычисленной исходя из того, что энергия пептидной связи равна 7500 кал на 1 моль.

От всех остальных природных волокон пучки коллагена отличаются низким начальным модулем, то есть очень большой деформируемостью не только в обводненном, но и в воздушносухом состоянии. Значительная часть работы растяжения коллагеновых пучков расходуется на необратимые и медленно восстанавливающиеся изменения, протекающие в структуре.

Вследствие различных, перечисленных выше, осложнений повышение прочности дермы в результате дубления может быть обнаружено только при сопоставлении абсолютной прочности обводненных образцов, содержащих одинаковое количество белкового вещества. Высушенное голье всегда обладает большей прочностью, чем выдубленная кожа в воздушносухом состоянии.

Взаимодействие коллагена с водой является результатом гидратации, диффузионного набухания, смачивания, а также капиллярной конденсации. Дубление влияет на все эти виды взаимодействия с водой различным образом. Можно считать установленным, что в наиболее типичных случаях дубления гидратация выдубленной кожи по сравнению с суммарной гидратацией коллагена и дубящего вещества не снижается, несмотря на то, что и вода гидратации, и частицы дубителя присоединяются к одним и тем же функциональным группам белка.

Количество воды диффузионного набухания в коллагене, которое определяется способностью его структуры к молекулярно-кинетическому движению, то есть ее подвижностью, зависит от частоты межмолекулярных мостиков. При увеличении числа этих мостиков в результате дубления количество воды диффузионного набухания в дерме резко падает. Гидрофобизация поверхности дермы может быть достигнута только в результате жирового (замшевого) дубления. Поверхностная гидрофильность коллагена и желатины после их обработки основными солями хрома несколько уменьшается в процессе сушки. Резкая гидрофобизация поверхности кожи хромового дубления обусловлена побочным процессом — образованием хромовых мыл, и может быть устранена тщательным обезжириванием голья перед дублением. Поверхностная гидрофильность дермы после обработки другими дубящими веществами, кроме упомянутых выше, несколько уменьшается.

В дерме после сушки всегда имеются полости, в которых возможна капиллярная конденсация. Так как в результате дубления

поперечник этих полостей изменяется, количество воды, конденсированной в голье и выдубленной коже, различно. Диффундируя в структуру белка, окружающего полости, в которых произошла капиллярная конденсация, эта влага превращается в диффузионно связанную воду. Поэтому строго разграничить эти два вида взаимодействия дермы с водой невозможно.

В результате образования дополнительных межмолекулярных мостиков при дублении температура сваривания коллагена повышается. В то же время уменьшается усадка площади дермы и ее переход в раствор при кипячении в воде. Длительное нагревание обводненного коллагена при температурах ниже точки сваривания также вызывает частичное уменьшение упорядоченности структуры белка. Это проявляется в падении прочности и показателя общего двойного лучепреломления. Каждой температуре нагрева соответствует определенная доля разрушенных связей и определенная степень дезориентации структуры. Эти закономерности осложняются, если во время нагрева в коже присутствуют вещества, вызывающие гидролиз пептидной связи, например, кислоты. В этом случае даже слабое нагревание приводит к полному разрушению дермы. Температура сваривания зависит от степени гидратации коллагена дермы и повышается по мере удаления воды гидратации. Вода диффузионного набухания на температуру сваривания не влияет.

Температура сваривания безводного коллагена при его нагреве в условиях, исключающих окисление, равна 210° . Однако некоторые изменения свойств безводного коллагена происходят и в случае длительного нагревания до более низкой температуры. И в этом случае разрушение дермы сильно ускоряется присутствием в ней кислот.

Скорость уменьшения упорядоченности структуры коллагена при нагреве приблизительно подчиняется уравнению реакции второго порядка с энергией активации 6000—7000 кал.

Исходя из того, что при сваривании поглощается 20 кал тепла на 1 г коллагена, можно рассчитать, что этот процесс сопровождается разрушением количества водородных связей, равного 37,5% от общего числа аминокислотных остатков в молекуле коллагена.

В связи с тем, что явление сваривания аналогично плавлению, можно подсчитать молекулярный вес участка коллагеновой молекулы, расположенной между двумя мостиками, связывающими смежные частицы после сваривания. Этот участок состоит из 6 аминокислотных звеньев. Таким образом, в сваренном коллагене количество сохранившихся межмолекулярных мостиков составляет 16,5% от числа аминокислотных звеньев, то есть мостики расположены друг от друга на расстоянии трех аминокислотных остатков. Этот же расчет показывает, что в каждом аминокислотном остатке несваренного коллагена имеется межмолекулярный мостик.

В результате дубления коллаген теряет способность к набуханию в кислотах, а также солях и неэлектролитах первой группы [14].

Способность к кислотному гидролизу в результате дубления сохраняется, хотя процесс несколько замедляется.

Окисление способствует разрушению коллагена кислотами. Взаимодействие коллагена со всеми дубящими веществами (кроме синтанов и сульфитцеллюлозного экстракта) увеличивает устойчивость дермы к действию протеолитических ферментов.

При дезаминировании коллагена азотистой кислотой разрушаются все амино-группы остатков лизина и большее или меньшее количество остатков аргинина. Это приводит к уменьшению кислотной емкости белка и сдвигу изоточки в сторону более низких значений рН. Скорость гидролиза коллагена в присутствии трипсина в результате дезаминирования увеличивается.

Гидратация, общая обводненность, температура сваривания и прочность коллагена в результате обработки азотистой кислотой не изменяются. Это свидетельствует о том, что межмолекулярное взаимодействие в структуре коллагена в результате дезаминирования не нарушается. Совершенно другое действие производит обработка коллагена гипохлоритом, которая иногда используется для превращения остатков аргинина в молекуле белка в остатки орнитина. При этой обработке значительная часть белка полностью растворяется, а остаток сильно набухает. Вместе с тем разрушается лишь менее половины остатков аргинина.

Помимо обработок азотистой кислотой и гипохлоритом, изменение основных групп молекулы белка может быть произведено путем воздействия сульфохлоридами, а также путем образования недиссоциированных солей с анионами многоядерных сульфокислот.

При метилировании коллагена, помимо образования метоксильных производных в результате изменения карбоксиллов и гидроксильных молекулы белка, происходит образование метильных производных групп, содержащих азот. Очень вероятно, что при метилировании изменяется имино-группа пептидной связи. Метилирование приводит к значительному ослаблению межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ I

1. Чернов Н. В., Учение о качестве кожи, Гизлегпром, 1939.
2. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. II, Гизлегпром, 1940.
3. Арбузов Г. А. и Шипков, П. Ф., Товароведение растительных дубильных материалов, Гизлегпром, 1932.
4. Ворождов Н. Н. (младший), Химия природных дубильных веществ, Гизлегпром, 1932.
5. Михайлов А. Н., Коллоидная химия таннидов, Гизлегпром, 1935.
6. Резник Л. Я., Сульфитцеллюлозные экстракты, Гизлегпром, 1935.
7. Синтетические дубители, Обзор под ред. А. Н. Михайлова, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
8. Коноваленко П. С., Михайлов А. Н., Мендлина Н. Г. и Пищулина А. Ф., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 4, Гизлегпром, 1936.

9. Зайдес А. Л., «Коллоидный журнал», т. XII—347, 1950.
10. Grassmann W., Handbuch der Gerbereichemie, т. I, кн. 1, 1944.
11. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 83.
12. Зайдес А. Л. и Соколов С. И., сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941, стр. 151.
13. Михайлов А. Н., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИГОкожобувьмех, 1947.
14. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
15. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1948, стр. 102.
16. Fraenkel-Kongrat H., Chem. Rev., Т. 41—151, 1947; J. Biol. Chem., Т. 177—477, 1949.
17. Зубов П. И., Журкина Э. Н., Каргин В. А., «Коллоидный журнал», т. IX—109 и 367, 1947.
18. Шпитальный А. С., Емельянова Е. А., Фаерман С. Б., «Журнал прикладной химии», т. XIII—1642, 1940.
19. Соколов С. И. и Соколов И. И., Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по коллоидной химии 13—18/VI 1950, изд. Академии наук УССР, 1950, стр. 71.
20. Hatchek K., J. Phys. Ch., т. 36—2994, 1932; Trans. Farad. Soc., т. 29—1108, 1933.
21. Бреслер С. Е., Талмуд Д. Л. и Юдин М. Ф., «Журнал физической химии», т. XIV—801, 1940.
22. Песков Н. П. и Золотарева З. В., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 3, стр. 310, Гизлегпром, 1934.
23. Папков С. П., «Промышленность органической химии», № 1, стр. 27, 1938.
24. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
25. Догадкин Б. А., Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947; Исследования в области высокомолекулярных соединений, стр. 102, изд. Академии наук СССР, 1949.
26. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
27. Афанасьев П. В. и Бреслер С. Е., Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. Академии наук СССР, 1945, стр. 120.
28. Козлов П. В., Физико-химия эфирно-целлюлозных пленок, Госкиноиздат, 1948.
29. Лосев И. П. и Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
30. Михайлов А. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, стр. 264, Гизлегпром, 1932.
31. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия танидов, ЦНИКП, 1940.
32. Кутянин Г. И., Доклады Академии наук СССР, т. 65—299, 1949.
33. Ребиндер П. А., сборник «Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений», изд. Академии наук СССР, 1950, стр. 5.
34. Писаренко А. П. и Ребиндер П. А., «Легкая промышленность», № 9, 1950, стр. 30.
35. Писаренко А. П. и Ребиндер П. А., Доклады Академии наук СССР, т. 73—129, 1949.
36. Вейлер С. Я. и Гольфарб Р. Д., «Журнал прикладной химии», т. XXIV—1118, 1949.
37. Закатова Н. Д., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 69.
38. Weir C., JSLTC, 1952, стр. 155; JALCA, 1949, стр. 79 и 108, 1950, стр. 421.
39. Хвольсон, М. О., Физика, т. I, 1923.
40. Штрауф Е. А., Молекулярная физика, ГТТИ, 1949.

41. Фрейсинэ Ф., *Перевоорот в технике бетона*, ОНТИ, 1938.
42. Ребиндер П. А. и Поспелова К. А., *Конспект общего курса коллоидной химии*, изд. МГУ, 1949.
43. Кавказов Ю. Л., *Взаимодействие влаги с кожей*, Гизлегпром, 1951.
44. Кутянин Г. И. и Михайлов А. Н., «*Легкая промышленность*», № 1, 1951, стр. 40.
45. Жуков И. И. и Талмуд С. Л., «*Журнал резиновой промышленности*», т. 12—1065, 1935; «*Коллоидный журнал*», т. 1—20, 1935.
46. Дерягин Б. В. и Кротова Н. А., *Адгезия*, изд. Академии наук СССР, 1949.
47. Любавин Н. Н., *Техническая химия (клеи)*, Гостехиздат, 1923.
48. Воюцкий С. С. и Марголина Ю. Л., «*Успехи химии*», т. XVIII—419, 1949.
49. Ребиндер П. А., «*Кожевенно-обувная промышленность СССР*», № 7, 1935, стр. 381.
50. Михайлов А. Н. и Когенман С. М., *сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления»*, Гизлегпром, 1941, стр. 183.
51. Пчелин А. А. и Цигельман А. И., *Сборник работ ЦНИКП*, № 10, 1938, стр. 203.
52. Беркман Я. П. и Савицкий А., «*Журнал прикладной химии*», т. VIII—133, 1935.
53. Беркман Я. П., «*Кожевенно-обувная промышленность СССР*», № 1, 1937, стр. 37; № 3, 1937, стр. 42; № 4, 1939, стр. 53; № 5, 1939, стр. 42; № 7, 1939, стр. 17; № 9, 1940, стр. 53.
54. Чернов Н. В., «*Легкая промышленность*», № 3, 1941, стр. 32.
55. Stubbings R. и Theis E. R., *JALCA*, 1950, стр. 138.
56. Беркман Я. П., *Пути развития производства и применения синтетических дубящих веществ и определение структурного формирования кожи*, изд. ЛООНИТокож, 1939.
57. Поварнин Г. Г., *О методе исследования в кожпроизводстве*, ГНТИ, 1931.
58. Лыков А. В., *Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения кожи*, Гизлегпром, 1938.
59. Кавказов Ю. Л., «*Легкая промышленность*», № 7—8, 1945, стр. 20.
60. Белкин П. И., «*Вестник кожевенной промышленности*», № 6, 1929.
61. Неймарк И. Е., «*Вестник кожевенной промышленности*», № 6, 1929.
62. Лейтес В. Г., «*Вестник кожевенной промышленности*», № 12, 1930, стр. 525.
63. Машиников Е. М., «*Вестник кожевенной промышленности*», № 6, 1929, стр. 375.
64. Любич М. Г., *Материаловедение обувного и шорно-седельного производства*, Гизлегпром, 1937.
65. Вольперт Г. Р., «*Кожевенно-обувная промышленность СССР*», № 11, 1939, стр. 21.
66. O'Flaherty F., *JALCA*, № 10, 1937.
67. Арбузов Г. А., «*Кожевенно-обувная промышленность СССР*», 1936, приложение 1.
68. Кукин Г. Н., Стрепихеев А. А. и др., *Учение о волокнистых материалах*, Гизлегпром, 1950.
69. Пчелин А. А. и Гизбург Э. Н., *Сборник работ ЦНИКП*, № 9, 1936, стр. 120.
70. Зайдес А. Л., «*Легкая промышленность*», № 5, 1947, стр. 20.
71. Арбузов Г. А., *Сборник работ ЦНИКП*, № 8, 1935, стр. 125.
72. Пчелин А. А. и Михайлов А. Н., *Рефераты научно-исследовательских работ ЦНИКП*, № 3, 1946, стр. 24.
73. Фокина Н. С. и Барбой В. М., *Сборник научно-исследовательских работ Киевского технологического института кожевенно-обувной промышленности*, вып. III, 1940, стр. 16.
74. Роговин, З. А., *Химия и технология искусственных волокон*, Гизлегпром, 1952.

75. Lollar R., Roddy W., JALCA, 1949, стр. 194; 1951, стр. 40; 1952, стр. 98.
76. Зайдес, А. Л. и Соколов С. И., сборник «Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы», 1937, стр. 162.
77. Jovanovitz J. Coll., 1932, стр. 215.
78. Талмуд Д. Л., «Коллоидный журнал», т. VIII — 247, 1946.
79. Марк Г., Физика и химия целлюлозы, ОНТИ, 1935.
80. Каргин В. А. и Карпов В. Л., «Журнал физической химии», т. 23—1502, 1949.
81. Каргин В. А. и Соколова Т. И., Доклады Академии наук СССР, т. 88—867, 1953.
82. Михайлов Н. В. и Каргин В. А., Труды четвертой конференции по высокомолекулярным соединениям, изд. Академии наук СССР, 1948, стр. 138.
83. Слонимский Г. Л., Конспект лекций по высокомолекулярным соединениям, изд. Университета физико-химии имени Н. Д. Зелинского, 1945.
84. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Гуревич Г. И., «Известия Академии наук СССР», серия «Физика», т. 6, 1939, стр. 329.
85. Александров А. П. и Лазуркин Ю. С., «Журнал технической физики», т. 9, стр. 1249—1939; Доклады Академии наук СССР, т. 45, 1944, стр. 7 и 308.
86. Каргин В. А. и Слонимский Г. Л., Доклады Академии наук СССР, т. 68—239, 1948.
87. Крагельский И. В., Физические свойства лубяного сырья, Гизлегпром, 1939.
88. Соколов С. И. и Кротова Н. А., «Известия сектора физико-химического анализа», 10—367, 1936; сборник «Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы». Гизлегпром, 1937, стр. 17 и 30.
89. Hall R. H., Mitton K. G., Conabere G. O., JSLTC, 1945, стр. 169; 1946, стр. 203; 1951, стр. 11 и 195; 1952, стр. 137.
90. Садов Ф. И., Викторов П. П., Корчагин М. В., Матецкий А. И., Химическая технология волокнистых материалов, Гизлегпром, 1952.
91. Пасынский А. Г. и Блохина В., Доклады Академии наук СССР, т. 73, № 3, 1950; сборник «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1952, стр. 291.
92. Wiegand W., Snyder J., Trans. Inst. Rubber Industry, т. 10—234, 1934
93. Китары М. Я., Лекции о кожевенном производстве, 1859.
94. Поварнин Г. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 504.
95. Михайлов А. Н., сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941, стр. 162.
96. Кутянин Г. И., «Коллоидный журнал», т. XIV — 46, 1952.
97. Павлович П. И., Пластичность и эластичность, изд. ВНИТОкож, 1937.
98. Закатова Н. Д. и Ключкин Н. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 12, 1936, стр. 31.
99. Зыбин Ю. П., Труды МТИЛП, Сборник № 2, 1941, стр. 36.
100. Файбишенко М. А., «Легкая промышленность», № 12, 1948, стр. 13.
101. Егоркин Н. И., Труды конференции по технологии кожи, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
102. Михайлов Н. А., «Легкая промышленность», № 8, 1948.
103. Михайлов Н. А., «Легкая промышленность», № 4, 1949.
104. Скобляков М. В., Кожевенное производство, СПб, 1865.
105. Соколов С. И., Дулицкая Р. А., Зайдес А. Л., Колякова Г. Е., «сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941, стр. 87.
106. Дулицкая Р. А., сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
107. Бабун В. А., Труды VI Всесоюзного Менделеевского съезда, т. 2, вып. 1, 1935, стр. 883.

108. Чернов Н. В., Липатов С. М., Фельдман Р. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 7, 1937, стр. 30.
109. Бассе И. Б., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 9, 1937, стр. 40.
110. Капагу J., JALCA, 1950, стр. 12.
111. Думанский А. В., Лиофильность дисперсных систем, изд. ВГУ, 1940.
112. Holland H., JSLTC, 1943, стр. 207; 1945, стр. 79.
113. Wollenberg H., JSLTC, 1952, стр. 172.
114. Богданов И. В., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», Дополнительный сборник статей, 1933, стр. 53.
115. Раковский А. В., Введение в физическую химию, ГОНТИ, 1938, стр. 120.
116. Frey H., JACS, т. 70—3644, 1948.
117. Рейзник А., «Вестник Кожсиндиката», № 6—8, 1923, стр. 32 и № 9, 1923, стр. 17.
118. Кукаркин А. Д., «Легкая промышленность», № 9, 1944, стр. 19.
119. Поварнин Г. Г. и Акулинин Е. И., «Вестник Кожсиндиката», № 5—6, 1926, стр. 27.
120. Ребиндер П. А., гл. IX книги В. А. Наумова, Коллоидная химия, 1932.
121. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. Б., Физико-химия флотационных процессов, М., 1933.
122. Пчелин А. А., Сборник работ ЦНИКП, № 6, 1934, стр. 161; № 11, 1940, стр. 295.
123. Михайлов А. Н. и Зубашенко Е. А., сборник «Физико-химия коллагена, таннидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
124. Юдин А. В., Сборник трудов Киевского технологического института легкой промышленности, № 4, 1951, стр. 15.
125. Барамбойм Н. К., «Легкая промышленность», № 4, 1950, стр. 22.
126. Pressley T., JSLTC, 1946, стр. 44.
127. Зайдес А. Л. и Пупко С. Л., Доклады Академии наук СССР, т. 65, 1949, стр. 227.
128. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», т. 47, 1915, стр. 2073.
129. Поварнин Г. Г. и Аггеев Н. П., «Вестник Кожсиндиката», № 10, 1923, стр. 504.
130. Зайдес А. Л. и Локшин Л. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11—12, 1940.
131. Theis E. R., JALCA, 1950, стр. 610.
132. Gustavson K. H., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, книга 2, 1939 г.; Kolloid Z., т. 103—43, 1943.
133. Михайлов А. Н., Бреслер С. М., Садовников Н. Л., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 6, 1938; № 11, 1939.
134. Зайдес А. Л. и Михайлов А. Н., Доклады Академии наук СССР, 1953, т. 88.
135. Bowes J. H., Moss J., Nature, т. 168—514, 1951.
136. Пасынский А. Г., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, стр. 85.
137. Соколов С. И., Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. Академии наук СССР, 1945, стр. 111.
138. Зайдес А. Л., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1925, стр. 130.
139. Кутянин Г. И., «Коллоидный журнал», т. XV, вып. 1, 1953.
140. Пакшвер А. Б., сборник «Высокомолекулярные соединения», вып. 9; сборник «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1925, стр. 188.
141. Поварнин Г. Г. и Сапегин Ф. А., «Вестник кожевенной промышленности», № 8, 1927.
142. Цветкова Н. А., Бреслер С. М., Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 117.
143. Haugh A., JSLTC, 1950, стр. 138.

144. Егоркин Н. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 3 и 9, 1939.
145. Пуненков Н. И., Шеляпина А. С., Ривкина Х. Н., «Легкая промышленность», № 4, 1950, стр. 13.
146. Wright V. J., *Polym. Sci.*, VII — 105, 1951.
147. Бродский А. И., Физическая химия, Госхимиздат, 1948.
148. Эйринг Г. и Стирн А., «Успехи химии», 8—1726, 1939.
149. Grassler G., *Coll.*, 1920, стр. 1.
150. Соколов С. И. и Фельдман Р. И., «Легкая промышленность», № 6, 1944, стр. 20.
151. Glanville G., *Handbuch der Gerbereichemie*, т. III, 1937.
152. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. III, Гиллепром, 1950.
153. Innes R., *Progress in Leather Science, 1920—1945*, стр. 426.
154. Frey R., *JALCA*, 1934, стр. 489; 1940, стр. 440.
155. Грагеров П. А., Сборник трудов УкрНИКП, 1952, стр. 63.
156. Cheshire A., *JSLTC*, 1946, стр. 134.
157. Павлов С. А., «Легкая промышленность», № 9, 1944, стр. 17.
158. Зайдес А. Л., Труды конференции по железному дублению, изд. НИТИкожобувмех, 1946.
159. Кротова Н. А., «Легкая промышленность», № 6, 1943, стр. 16.
160. Sizer J., *Enzimologia*, XIII — 293, 1949.
161. Садиков В. С., «Журнал прикладной химии», т. 3, 1930, стр. 905.
162. Leppox F., *JSLTC*, 1952, стр. 322.
163. Алеев Б. С., Введение в техническую микробиологию, Пищепромиздат, 1944.
164. Садиков В. С., Курс биологической химии, Кубуч, 1935.
165. Садиков В. С., Белковый практикум, ЛГУ, 1940.
166. Белозерский А. Н. и Проскуряков Н. И., Практическое руководство по биохимии растений, изд. «Советская наука», 1951.
167. Херриот Р., сборник «Химия белка», вып. 2, Иноиздат, 1952.
168. Дьяченко П. Ф., «Коллоидный журнал», X — 199, 1948.
169. Bowes J., Kenten R., *Biochem. J.*, т. 44—142, 1949.
170. Meunier L., *JSLTC*, 1935, стр. 350.
171. Sykes R., *JSLTC*, 1952, стр. 267.
172. Brown J., Patterson G., *JALCA*, 1947, стр. 625; 1949, стр. 2.
173. Gurin S., *J. Biol. Ch.*, т. 107—395 и 419, 1934.
174. Grall F., *Bull. AFCIC*, 1952, стр. 25.
175. Цуверкалов Д., Биохимия, 9—101, 1944.
176. Blakburn S., *Biochem. J.*, т. 38—171, 1944.
177. Кизель А. Р. и Знаменская М. П., Труды лаборатории по изучению белка, 1933, стр. 1.
178. Роговин З. А., Стрелихеев А. А., Прокофьева А. С., «Журнал общей химии», т. 17, № 7, 1947, стр. 1321.
179. Bergmann M., Fruton J., *Adv. in Enzimology*, 1—63, 1941.
180. Plant D., *JSLTC*, 1952, стр. 351.

ГЛАВА II

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ДУБЛЕНИЯ

1. ДИФФУЗИЯ РАСТВОРЕННЫХ ЧАСТИЦ ДУБИТЕЛЯ В ВОДУ И СТУДНИ

Для превращения голья в выдубленную кожу необходимо, чтобы дубящее вещество достигло средних слоев набухшей в воде дермы кожного покрова. Толщина дермы зависит от вида и возраста животного, а также от топографического участка кожного покрова. Она колеблется в пределах от 4 до 15 мм для бычины и яловки и в пределах от 2 до 8 мм — для опойка, козчины и овчины [1]. Если голь, погруженное в дубящий раствор, неподвижно, проникновение частиц дубителя обусловлено их диффузией в структуру набухшего в воде коллагена.

По закону Фика, масса вещества Q , диффундирующего в направлении x за промежуток времени dt через сечение S , перпендикулярное к направлению x , пропорционально градиенту концентрации $\frac{dc}{dx}$ [2].

$$Q = -DS \frac{dc}{dx} dt, \quad (II, 1)$$

где D — коэффициент пропорциональности, часто выражаемый в $см^2/сутки$; он именуется коэффициентом диффузии и обратно пропорционален радиусу диффундирующей частицы (r)

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (II, 2)$$

где: R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; N — число Авогадро; η — вязкость растворителя.

Радиус частиц определяется весом и плотностью. В первом приближении справедливо равенство:

$$D \sqrt[3]{M} = K, \quad (II, 3)$$

где: M — частичный вес; K — константа

Коэффициент диффузии D , помимо размеров диффундирующих частиц и природы растворителя, зависит от температуры и от ряда других факторов, влияющих на среднюю длину свободного пути частиц между двумя столкновениями.

Особенно большие осложнения возникают при диффузии в капиллярных системах и студнях, в которых движение молекул затруднено присутствием твердого каркаса. Эти осложнения изучены на примере диффузии различных веществ в студни желатины.

Коэффициент внутренней диффузии растворенных веществ в студнях желатины и в других студнях (D') обычно бывает ниже коэффициента свободной диффузии (D).

$$D = KD', \quad (11, 4)$$

где K — коэффициент замедления диффузии ($K > 1$). Для определения коэффициентов K и D' можно использовать данные о распределении диффундирующего вещества по слоям студня [4].

Осложнения, которые влияют на диффузию частиц из водного раствора в студень, зависят: а) от концентрации студня, б) от характера взаимодействия между диффундирующими частицами и веществом студня и в) от размеров диффундирующих частиц.

На рис. 27 показано влияние концентрации студня желатины на обратную величину коэффициента изменения скорости диффузии сахарозы [3]. Это вещество прочных соединений с желатиной не образует [5]. Кривая на рис. 27 свидетельствует о том, что значение коэффициента K с повышением концентрации студня желатины возрастает, что соответствует уменьшению скорости диффузии. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации студня желатины число столкновений частиц сахарозы или другого соединения с малоподвижными молекулами белка в структуре студня возрастает. В результате молекулярно-кинетическое движение диффундирующих частиц ограничивается. При этом безразлично, является ли студень гетерогенной капиллярной системой или утратившим текучесть однофазным структурированным раствором высокомолекулярного вещества, обладающим упругостью формы, характерной для твердых тел.

Несмотря на то, что сахароза не образует с белками прочного

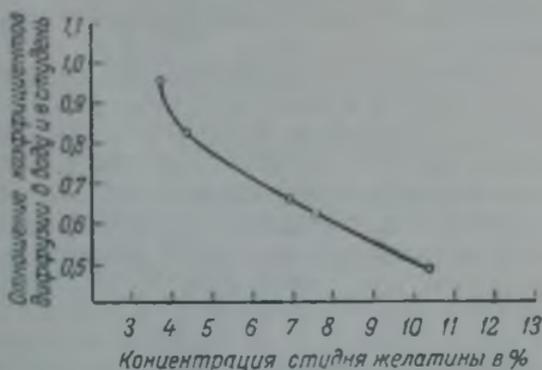


Рис. 27. Влияние концентрации студня желатины на коэффициент изменения скорости диффузии сахарозы

соединения, адсорбционное взаимодействие молекул белка и сахарозы несомненно происходит и в этом случае. Вообще нельзя найти ни одного соединения, которое является полностью инертным по отношению к белкам. В той или иной степени это взаимодействие всегда влияет на процесс диффузии в белковых студнях и на скорость реакций, которые при этом происходят. Среди первых исследователей, изучавших эти осложнения, был А. Н. Реформатский [6].

Одним из простейших типов взаимодействия является притяжение или отталкивание, обусловленное электростатическими силами.

Белковое вещество студня при значениях рН ниже изоточки заряжено положительно, а при значениях рН выше изоточки — отрицательно.

Поэтому при диффузии электролитов или при диализе через эти студни в кислой среде углубление в их толщу катионов тормозится, а анионов — ускоряется. При диффузии в щелочной среде имеет место обратная зависимость. Этим, а также преимущественной адсорбцией одного из ионов объясняется неодинаковая скорость диффузии противоположно заряженных частиц в белковых студнях и возникновение разности потенциалов между студнем и окружающим его раствором [5, 7]. Электростатическое взаимодействие имеет при диффузии в студне особенно большое значение в связи с тем, что притяжение между разноименно заряженными ионами и отталкивание между ионами, несущими одинаковый заряд, проявляется на расстоянии между ними, достигающем 100 Å. Притяжение, приводящее к образованию ковалентных и водородных связей, также влияющее на процесс диффузии, возникает лишь на расстоянии меньше 4 Å.

Если ионы или молекулы, диффундирующие в студень, состоят из небольшого числа атомов и, следовательно, имеют диаметр, не превышающий 3—4 Å, влияние структуры студня желатины, а также характера его взаимодействия с распределяющимися частицами на процесс диффузии в общем незначительно, хотя с повышением концентрации студня желатины выше 2% скорость диффузии всегда падает [8, 9, 10].

В соответствии с уравнением (II, 3) можно в первом приближении принять, что коэффициент диффузии обратно пропорционален корню кубическому от молекулярного веса. Это значит, что для соединений с молекулярным весом 30 и 100 скорость диффузии должна различаться менее чем в 2 раза. Эта закономерность подтверждается и при диффузии в студни желатины даже в тех случаях, когда имеет место химическое взаимодействие, например при диффузии кислот или щелочей.

Ниже приводятся данные относительной скорости диффузии в студень желатины 5%-ной концентрации 1 *N* растворов ряда

электролитов по сравнению со скоростью диффузии NaCl, принятой за единицу [10].

Название электролита	Скорость диффузии
HCl	1,25
HNO ₃	1,17
NH ₄ OH	1,06
KOH	1,22
KBr	1,06
NaOH	1,08
KCl	1,11
H ₂ SO ₄	0,98
NH ₄ Cl	1,07
HCOOH	0,86
NaJ	1,05
NaBr	1,06
LiCl	0,93
(COOH) ₂	1,10
CaCl ₂	0,94
BaCl ₂	1,00
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,67
K ₂ SO ₄	1,06
KCrO ₄	0,87
MgCl ₂	0,99
CuCl ₂	1,02
MgSO ₄	0,67
ZnSO ₄	0,74

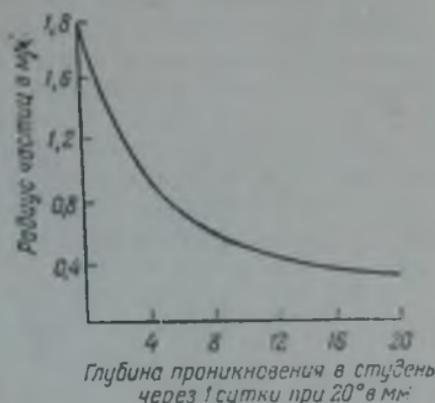


Рис. 28 Проникновение частиц красителя разной дисперсности в 4%-ный студень желатины

Если диффундируют смеси электролитов, скорость их проникновения в толщу студня изменяется. Так, например, ионы водорода в присутствии нейтральных солей диффундируют быстрее, чем если эти последние в системе отсутствуют [11].

Если частицы, диффундирующие в студни желатины, имеют большие размеры, скорость диффузии очень сильно падает. Это явление было подробно изучено на примере диффузии в студни желатины 4%-ной концентрации органических красителей, обладающих различным молекулярным весом [8]. Частицы красителей с диаметром более 40 Å в 4%-ный студень желатины вообще не проникают. Это показано на рис. 28. Частицы красителей с диаметром меньше 40 Å, проникая в студень, реагируют с желатиной, образуя постепенно утолщающийся слой продукта реакции. Новые порции реагирующих с желатиной частиц красителя прежде всего должны продиффундировать через этот постепенно утолщающийся слой. Так как скорость диффузии обратно пропорциональна толщине прореагировавшего слоя a , можно написать [12]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{D'}{a}, \quad (11, 5)$$

где: t — время диффузии (обычно выражаемое в сутках); D' — коэффициент диффузии в студне.

Интегрирование дает:

$$a = \sqrt{2D't}. \quad (II, 6)$$

Экспериментальное определение скорости внутренней диффузии красителей в студне желатины доказывает справедливость формулы (II, 6) [8].

Как указывает С. М. Липатов, коэффициент изменения скорости диффузии (K) для случая диффузии красителей в студне желатины колеблется в пределах от 3 до 10 [13]. Скорость диффузии в студень желатины веществ, обладающих значительным молекулярным весом, помимо размера частиц зависит также от их взаимодействия с белковой структурой студня. В результате исследования процесса проникновения в студни и волокна органических красителей установлено, что диффузия замедляется тем сильнее, чем большее количество диффундирующего вещества фиксируется структурой геля [14, 15].

Особенно отчетливо эта закономерность проявляется при диффузии в желатину дубящих веществ.

Таннины, которые фиксируются желатиной в количествах, превышающих 100% от ее веса, в студни, имеющие концентрацию выше 1,8—2,8% (в зависимости от вида растительного дубильного вещества), вообще не проникают, образуя на их поверхности мембрану [8]. Такое значительное уменьшение проницаемости поверхностных слоев студня желатины, соприкасающихся с раствором таннидов, объясняется сужением путей диффузии в результате фиксации поверхностными слоями желатинового студня значительных количеств таннидов.

Коэффициент диффузии в воду основных солей трехвалентного хрома того же порядка, как и коэффициент диффузии таннидов (см. табл. 28). В то же время в студни желатины основные соли хрома диффундируют без особых затруднений, так как в этих условиях связывается не более 5—10% окиси хрома от веса желатины. Это не вызывает такого сильного сужения путей диффузии, какое происходит при соприкосновении студня с раствором таннидов.

2. ДИФфуЗИЯ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ В НЕПОДВИЖНОЕ ГОЛЬЕ

Важной особенностью набухшей в воде дермы, отличающей ее от студня желатины, является многоступенчатая структура [5]. Среднее расстояние между цепями коллагена в плоскости основного молекулярного зигзага составляет 4,5 Å, а в плоскости боковых цепей — около 10 Å. В результате внедрения воды это расстояние увеличивается до 14,5—15 Å [5]. Простейший элемент структуры коллагена, который удается обнаружить при помощи электронного микроскопа, имеет ширину 50—100 Å.

Эти элементы структуры носят название субфибрилл или прото-

фибрилл. Они очень подробно изучены в Советском Союзе в работах А. Л. Зайдес и С. И. Пушко [16]. Группы смежных и расположенных параллельно протофибрилл образуют следующую структурную ступеньку — фибриллу, диаметр которой не превышает десятых долей микрона. Фибриллы в свою очередь объединяются в волокна диаметром 7—10 μ и пучки диаметром 30—100 μ [17, 18].

Если представить себе перечисленные выше элементы структуры в виде жестких цилиндров кубической (наиболее рыхлой) или гексагональной (наиболее плотной) укладки (рис. 29), можно подсчитать, что диаметр окружностей, вписанных между цилиндрами, составляет 0,50—0,25 их диаметра. Исходя из этой схематической картины, ясно, что, если бы элементы структуры обводненного коллагена были несжимаемыми, в дерме можно было бы обнаружить поры диаметром в несколько десятков микрон. Действительно, А. А. Пчелин, изучавший по методу Думанского — Кантора дифференциальную пористость высушенных кож обнаружил, что в них имеются поры с диаметром более 10 μ [19].

В обводненной дерме таких пор нет. Это объясняется тем, что при набухании в воде элементы структуры дермы увеличиваются

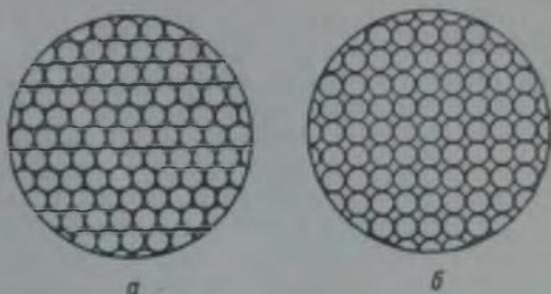


Рис. 29. Схемы расположения жестких цилиндров кубической и гексагональной укладки: а — гексагональная укладка; б — кубическая укладка

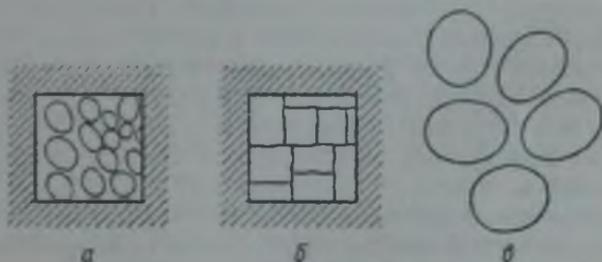


Рис. 30. Модели набухших элементов в свободном состоянии и в случае помещения их в оболочку: а — до набухания в оболочке; б — набухание в оболочке; в — набухание в свободном состоянии

в объеме, а промежутки между ними при этом сжимаются. Моделью набухающего элемента структуры коллагена может служить группа цилиндрических резиновых нитей, окруженных жестким футляром (рис. 30, а). Если поместить эту систему в бензин,

резиновые нити набухнут, будут давить друг на друга и потеряют цилиндрическую форму. В результате набухания промежутки между ними исчезнут (рис. 30, б). Этим набухание цилиндрических резиновых нитей, заключенных в футляр, отличается от их набухания в свободном состоянии. В последнем случае диаметр просвета между нитями будет возрастать пропорционально увеличению их толщины (рис. 30, в).

Совершенно очевидно, что вследствие набухания расстояние между молекулами каучука внутри каждой нити всегда будет увеличиваться.

Как уже сказано, набухание коллагена аналогично набуханию группы резиновых нитей, заключенных в футляр. Эластичным чулком, ограничивающим набухание элементов структуры дермы, являются оболочки на их поверхности. Хотя эти оболочки очень трудно обнаружить, существование их можно считать доказанным [5]. Помимо оболочек, набуханию коллагена препятствует наличие достаточно прочных межмолекулярных связей в его тонкой структуре.

Из сказанного выше ясно, что с увеличением степени набухания коллагена прежде всего закрываются («забухают») наиболее крупные поры, а затем все более и более мелкие.

Как известно, средние слои дермы в состоянии нажора прозрачны, как студень желатины. Это свидетельствует об исчезновении промежутков между субфибриллами, фибриллами и другими элементами структуры коллагена, наличие которых обуславливает мутность нейтрального голья и которые отсутствуют в студнях желатины. Суспензии и эмульсии приобретают прозрачность в тех случаях, когда диаметр частиц меньше 40 А [20]. При исследовании голья в состоянии нажора при помощи микроскопа можно обнаружить почти полную гомогенизацию микроструктуры. Фибриллы и волокна настолько сближаются, что границы между ними оптически неразличимы. Таким образом, голье в состоянии нажора в отношении закономерностей диффузии родственно концентрированному золю желатины. Количество белкового вещества в дерме, приведенной в состояние нажора, составляет 10—20% от ее веса. Промежутки между молекулами белка в такой структуре нельзя рассматривать как поры.

В нейтральном голье, которое содержит около 35% белкового вещества, промежутки между структурными элементами, видимыми при помощи микроскопа, в большей или меньшей степени сохраняются, хотя диаметр их значительно меньше, чем диаметр пор сухой кожи. Он может быть рассчитан по скорости фильтрации воды через структуру нейтрального голья. Такие расчеты произвел Б. М. Штыкин [21]. Он обнаружил, что через 1 см² нейтральной дермы толщиной около 0,4 см, под давлением 0,0967 атм фильтруется в среднем 0,0002 см³/сек воды, то есть 0,72 см³ в час. Эта скорость фильтрования воды соответствует среднему диаметру пор 0,17 м. Эти промежутки между элементами микроструктуры

набухшей в воде нейтральной дермы можно рассматривать как физические поры, в отличие от межструктурных зон в студне желатины или в голье, приведенном в состояние нажора.

П. Я. Френкель и автор этой книги показали, что в результате обработки голья в пикеле и в концентрированных растворах нейтральных сульфатов и других солей третьей группы происходит частичное обезвоживание голья, уменьшение его сжимаемости и, в то же время, увеличение пористости [5, 22].

В таком голье максимальный диаметр пор, рассчитанный по скорости фильтрования равновесного раствора, достигает 1—10 μ , то есть образуются такие же поры, какие пронизывают высушенную кожу по опытам А. А. Пчелина, упомянутым выше.

После дубления дермы основными солями хрома в присутствии хлористого натрия, а также углеводовродными синтанами (многоядерными ароматическими сульфокислотами), в ней образуются поры, имеющие диаметр такого же порядка, как и поры в голье, частично обезвоженном обработкой в пикеле или растворах солей третьей группы [22]. В результате дубления таннидами максимальный диаметр пор, пронизывающих дерму, резко сокращается [23].

Диффузия дубящих веществ в неподвижное голье, приведенное в состояние нажора, аналогична диффузии в концентрированные золи желатины. Диффузия формальдегида протекает несколько медленнее, чем в воду, но без всяких затруднений. Особых осложнений не возникает и при диффузии в толщу голья, подвергнутого кислотному набуханию, основных солей хрома.

Иначе ведут себя танниды. Они диффундируют в толщу дермы, приведенной в состояние нажора, необычайно медленно. Для полного продуба («прокраса») набухшего в кислоте голья толщиной 5—6 мм требуется несколько месяцев. Иногда наблюдается полное прекращение диффузии таннидов в средние слои дермы. Это явление, именуемое «задубом», родственно возникновению мембран на поверхности студня желатины и обусловлено фиксацией значительного количества таннидов на путях диффузии [8]. После образования задуба продубить таннидами средние слои дермы невозможно.

В нейтральное голье все дубящие вещества диффундируют быстрее, чем в дерму, приведенную в состояние нажора. Это свидетельствует о том, что путями проникновения дубителей в этом случае отчасти являются упомянутые выше поры между элементами микроструктуры, исчезающие в результате нажора. Задуб при дублении нейтрального голья образуется лишь при использовании для дубления таннидов еловой коры. Остальные растительные дубильные вещества в толщу нейтральной дермы диффундируют очень медленно, однако обычно задуба при этом не наблюдается.

Зависимость скорости проникновения дубящих веществ в голье от интенсивности их фиксации на путях диффузии можно обнаружить и при отсутствии задуба. Например, скорость прокраса дермы таннидами можно ускорить во много раз, если их предварительно

растворить в ацетоне [24]. Частицы танидов из этого раствора коллагеном не связываются. Поэтому для фиксации дубителя в структуре коллагена ацетон должен быть удален из полуфабриката путем промывки водой. Интересно, что температура сваривания кожи, выдубленной этим методом, выше, чем у кожи, выдубленной водным раствором тех же танидов без использования ацетона.

Чтобы избежать избыточной фиксации основных хромовых солей в сосочковом слое дермы и этим повысить тягучесть кожи, а также предотвратить появление морщин на ее лицевой поверхности («стяжки»), полуфабрикат перед дублением подвергают пикелеванию и усиливают связывание хромовой соли путем удаления кислоты лишь после завершения равномерного прокраса [25, 26].

Приведенные выше примеры показывают, что ускорение проникновения дубящих веществ в голье может быть достигнуто путем замедления их фиксации или уменьшения количества фиксируемого вещества. Это правило имеет общий характер и может быть подтверждено многочисленными примерами, помимо указанных выше. Образование задуба можно рассматривать как предельный случай, возникающий в результате очень большой фиксации дубящих веществ на путях диффузии в дерму. Ту же зависимость между диффузией и фиксацией можно обнаружить и при изучении процессов крашения кожи, а также текстиля [15].

Количественным показателем скорости проникновения дубящих веществ в голье, так же как и различных растворенных веществ в студни, может служить коэффициент D' внутренней диффузии. Б. М. Штыкан доказал применимость уравнения (II, 6) для определения коэффициента внутренней диффузии D' из данных о скорости прокраса [21].

В табл. 28 приведены некоторые цифры, приближенно характеризующие скорость диффузии разных дубящих веществ в дерму [26]. Приняты следующие обозначения: D — коэффициент диффузии в воду в $см^2/сутки$; D' — коэффициент внутренней диффузии в дерму в $см^2/сутки$; $K = \frac{D}{D'}$ — коэффициент изменения скорости диффузии.

Таблица 28

Величины, характеризующие скорость проникновения дубящих веществ в дерму

Наименование дубителя	D	Диффузия в неподвижное голье				Динамическое проникновение в условиях дубильного барабана в нейтральное голье	
		в состоянии нажора		нейтральное			
		D'	K	D'	K	D'	K
Формальдегид	0,8	0,6	1,33	0,6	1,5	1	0,8
Основные соли хрома . . .	0,3—0,5	0,05	6—10	0,1—0,15	2—5	1—2	0,15—0,5
Таниды . . .	0,5—0,9	0—0,0005	>1000	0,001—0,005	100—900	0,01	50—90

Как уже сказано, данные табл. 28 являются очень приближенными. В действительности коэффициенты D' и K зависят от очень многих факторов. Известно, например, что диффузия с поверхности дермы, ограниченной более рыхлым сосочковым слоем, протекает быстрее, чем с противоположной поверхности (с бахтармы). Очень важное значение имеет плотность дермы. В более рыхлые топографические участки дермы таниды диффундируют быстрее, чем в плотные участки.

В полуфабрикate после очень кратковременного зольения или совсем не подвергавшемся этой обработке, все поры заполнены межучточным или основным веществом белкового характера. Если это вещество не удалено, диффузия танидов в толщу дермы замедляется [27].

Эпидермис, сохраняющийся на поверхности сосочкового слоя в меховом производстве, полностью останавливает диффузию основных солей хрома, которые в этом случае проникают в дерму только с противоположной поверхности [28].

Рассмотренные выше закономерности диффузии различных веществ в студни и голье до некоторой степени изменяются в том случае, если жидкость, в которую они погружены, перемешивается. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные В. М. Фридмана, характеризующие скорость диффузии тиосульфата в желатиновый студень:

Условия диффузии	D' (в условных единицах)
Без перемешивания окружающего раствора	1,0
С перемешиванием:	
300 об/мин.	1,7
600 "	2,5
1200 "	3,3

Такое ускорение диффузии в результате усиленного перемешивания можно объяснить тем, что при этом происходит разрушение граничных жидкостных слоев, которые, как показал Б. В. Дерягин и его сотрудники, обладают повышенной вязкостью [29].

3. ВНЕДРЕНИЕ В ДЕРМУ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ДУБИЛЬНОГО БАРАБАНА

В практике современного кожевенного производства для ускорения проникновения дубящих веществ в дерму широко используются дубильные барабаны, в которых полуфабрикат подвергается непрерывной разминке. Эта разминка происходит потому, что при вращении барабана полуфабрикат захватывается выступами на его внутренних стенках (кулаками или полками), поднимается на некоторую высоту, затем соскальзывает и падает вниз. Разминка будет усиливаться с увеличением высоты падения, зависящей от диа-

метра барабана [30]. Запас кинетической энергии в конце падения должен быть достаточным для того, чтобы обеспечить изгиб дермы. Поэтому разминка в барабанах более мягкой дермы (голья, кожи хромового дубления и т. д. при условии, если полуфабрикат имеет незначительную толщину) успешно осуществляется даже в лабораторных барабанах диаметром около 0,8 м, в то время как обработка таннидами более толстой и менее деформируемой кожи в дубильных барабанах малого диаметра не достигает цели.

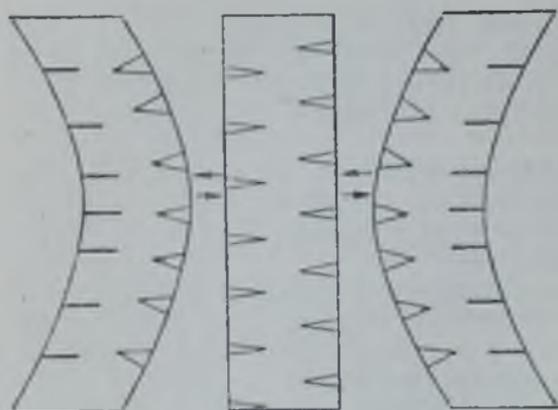


Рис. 31. Схематическое изображение изменения деформации микропор кожи при дублении в барабане

При раскрытии микропор в них проникает дубящий раствор. В результате перемещения центра изгиба дермы расширившиеся микропоры вновь закрываются. В процессе вытеснения жидкости при сжатии микропоры частицы дубящего вещества, фиксированные поверхностью, «застревают». Эти процессы схематически изображены на рис. 31.

Таким образом, микропоры внутри дермы в условиях дубления в барабане превращаются в «распределительные каналы», из которых частицы дубящего вещества диффундируют в окружающую структуру коллагена.

Г. А. Арбузов именует механизм внедрения дубящих веществ в толщу дермы в барабане эффектом губки [31]. Можно назвать его также эффектом нагнетания. Этот термин будет использован при дальнейшем изложении в этой книге.

По мнению И. Б. Басса, ускорение дубления в результате использования барабанов объясняется не только эффектом нагнетания, но и вминанием дубящего раствора, зажатого в узких зазорах между трущимися друг о друга и о стенки поверхностями полуфабриката.

И вследствие нагнетания, и в результате вминания при дублении в барабане в микропоры голяя внедряется дубящий раствор.

Механизм проникновения частиц дубящего вещества в толщу дермы в результате ее разминки при дублении в барабане иной, чем при их диффузии в неподвижном голье. Изгибание дермы приводит к расширению микропор, примыкающих к наружной по отношению к центру изгиба поверхности полуфабриката, и к сжатию микропор, примыкающих к внутренней поверхности.

Этот процесс будет протекать уже не по закону диффузии, а по закону перемещения жидкости в капиллярах.

Скорость этого перемещения по формуле Пуазейля равна:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta L} \quad (II. 7)$$

где: Q — объем жидкости (в $см^3/сек$), стационарно протекающей через капилляр радиуса r и длины L за 1 сек.; η — вязкость жидкости, ΔP — перепад давления.

В данном случае перепад давления создается благодаря увеличению объема капилляра. По формуле Пуазейля, скорость перемещения жидкости в капиллярах пропорциональна четвертой степени его радиуса. Это свидетельствует о том, что ускорение проникновения дубящих веществ в дерму в результате использования барабана определяется диаметром микрокапилляров, пропитывающих голяе. Как показано выше, в дерме, приведенной в состояние нажора, эти микрокапилляры полностью закрываются. Эффект нагнетания дубящих веществ в результате использования барабана в этом случае незначителен. Значительно большее ускорение дубления достигается при обработке в барабане нейтрального голяя. П. Я. Френкель и автор этой книги показали, что особенно сильное расширение микропор дермы происходит в результате ее пикелевания, обработки сульфатами или другими солями третьей группы [5, 22].

Аналогичное действие производит обработка дермы углеводородными синтанами, а при некоторых условиях и основными солями хрома. Обработанный таким образом полуфабрикат продубливается танидами в барабане особенно быстро. Некоторые цифры, приближенно характеризующие ускорение проникновения дубящих веществ в дерму в результате использования барабана, приведены в табл. 28. Наглядным подтверждением значения, которое имеет эффект нагнетания в условиях обработки полуфабриката в дубильном барабане, является то, что такая обработка приводит к поглощению дермой не только растворенных дубящих веществ, но и нерастворенного жира (в условиях замшевого дубления) [32], осадков, выпадающих из растворов танидов [33], а также порошкообразных тел, например, высокодисперсных глин, частицы которых имеют диаметр 0,2—0,3 μ [34].

В условиях обработки голяя в дубильном барабане скорость перехода дубящих веществ из внешнего раствора в полуфабрикат превышает скорость их распределения по слоям дермы. Поэтому равномерный прокрас достигается позднее, чем завершение поглощения танидов из жидкости. Этот факт установлен опытами Л. Н. Жемочкина [35].

Помимо эффектов нагнетания и вмивания, ускорение проникновения дубящих веществ в дерму в результате использования бара-

бана несомненно обусловлено и другими причинами: возможностью использования более концентрированных растворов без увеличения расхода дубящего вещества, непрерывным размешиванием жидкости, содержащей дубитель, повышением температуры в результате трения и т. д. Однако среди всех этих факторов ускорения дубления в результате использования барабана эффекты нагнетания и вминания являются наиболее важными.

4. ДУБЛЕНИЕ КАК СОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

Общее количество дубителя, накапливающегося в единице объема дермы после завершения дубления, обычно значительно превышает концентрацию дубителя в окружающем растворе. Практически на кожевенных заводах всегда стремятся создать такие условия обработки, при которых концентрация дубящих веществ в использованном растворе была бы минимальной. Такое неравномерное распределение дубящего вещества между объемом дермы и окружающей жидкостью может возникнуть лишь в результате фиксации частиц дубителя белком. Как уже было отмечено, реакции, которые создают этот эффект, очень разнообразны. В зависимости от вида дубителя и условий дубления процесс взаимодействия может быть обусловлен образованием связей различного типа: химических, обладающих большей прочностью, и молекулярных (например, водородных).

Прежде всего необходимо рассмотреть взаимодействие дубящих веществ с белками дермы обобщенно, без конкретизации способа фиксации того или другого дубителя, то есть как процесс сорбции [36]. Этим термином обозначается поглощение из окружающего пространства газообразных и растворенных веществ доступным для их диффузионного проникновения объемом поглотителя.

Адсорбцию, то есть поглощение газообразных и растворенных веществ на фазовых поверхностях твердого или жидкого тела, можно рассматривать как частный случай сорбционного взаимодействия, протекающего в условиях, когда диффузия частиц поглощаемого вещества в глубь конденсированной фазы невозможна.

Заслуга открытия явлений адсорбции из раствора принадлежит русскому ученому Т. Е. Ловицу [37].

В рассматриваемых далее системах сорбентом является обводненный коллаген, а сорбируемым веществом — частицы дубителя.

Для достижения сорбционного равновесия в процессе дубления необходимо, чтобы дубящее вещество совершенно равномерно распределялось во всей толще дермы. Как показано выше в табл. 28, время сквозного «прокраса» голья таннидами исчисляется сутками, а формальдегидом и основными солями хрома — часами. Продолжительность «прокраса» значительно меньше, чем время, необходимое для достижения полного сорбционного равновесия, то есть для равномерного распределения дубящих веществ по всем слоям кожи.

При завершении дубления в практических условиях проверки равномерности распределения дубящих веществ не производится, и полное сорбционное равновесие обычно не достигается [38, 39, 40].

Неравномерность распределения дубящих веществ по слоям кожи проявляется тем сильнее, чем плотнее микроструктура дермы и чем ниже коэффициент внутренней диффузии. Ряд примеров, подтверждающих эту закономерность, приводится в следующих главах книги.

Для устранения неравномерности распределения дубящих веществ по слоям и топографическим участкам дермы, а также для уменьшения времени установления сорбционного равновесия, при исследовании поглощения дубителей коллагеном обычно применяется гольевой порошок, который изготавливается путем измельчения обезвоженного голья [41].

Хотя при использовании этого сорбента процесс диффузии сильно ускоряется, и в этом случае для достижения сорбционного равновесия требуется известное время, в течение которого дубитель проникает в толщу отдельных кусочков препарата.

Некоторые типичные данные, характеризующие сорбцию коллагеном различных дубящих веществ, приводятся в табл. 29 [42].

Таблица 29

Сорбция различных дубящих веществ коллагеном (типичные данные)

Показатели	Вид дубящего вещества			
	НСНО	дисульфодифенилметан (синтан)	таннин	основной сульфат хрома
Молекулярный вес	30	360	1700	600
Количество дубителя, фиксируемое 1 г коллагена:				
в г	0,015	0,4	0,7	0,12 ¹
в миллимолях	0,5	1,1	0,37	0,2
Число молекул дубителя, сорбируемое участком структуры коллагена с молекулярным весом 10^6	50	110	37	20
Число сорбированных молекул в % от числа аминокислотных остатков белка ²	4,7	10,4	3,3	1,8
Максимальное число связей в структуре коллагена, которое может образовать 1 молекула дубителя	2	4	10^4	4^3

¹ Считая, что 1 г Cr_2O_3 соответствует 1,7 г основной хромовой соли (см. главу IV).

² Участок структуры коллагена с мол. весом 10^6 состоит из 1063 аминокислотных остатков [5].

³ Считая по 2 места внутри координационной сферы на каждый атом хрома.

⁴ В молекуле таннина всего 25 функциональных групп могут реагировать с белком, однако значительная их часть всегда остается свободной.

Данные табл. 29 имеют очень важное значение. Они показывают, что количество сорбированных коллагеном молекул формальдегида, диоксидисульфодифенилметана (синтана), таннина и основного сульфата хрома сильно различаются. Это обнаруживается как при сопоставлении весов поглощенного дубящего вещества на 1 г коллагена, так и количества сорбированных молекул по отношению к числу аминокислотных остатков белка. Результаты этого расчета свидетельствуют о том, что в процессе фиксации дубящих веществ участвует только часть аминокислотных остатков структуры коллагена.

В табл. 29 приведены величины сорбции в условиях избытка дубящих веществ в растворе. В очень многих случаях в дерму в процессе дубления вводится значительно меньшее количество дубящих веществ, сообщающее готовому фабрикату все необходимые свойства. Совершенно очевидно, что в этом случае аминокислотных остатков, участвующих в фиксации дубителя, будет еще меньше.

Если произвести сравнение свойств препаратов коллагена с разным содержанием дубителя, можно обнаружить, что эффект дубления нарастает постепенно, с увеличением числа дополнительных связей между молекулярными цепями белка, образованием которых объясняются все важнейшие проявления эффекта дубления.

Таким образом, четкое разграничение голя и выдубленной кожи, содержащей минимальное количество фиксированного дубителя, невозможно.

Характерной особенностью коллагена как сорбента является то, что в процессе фиксации дубящих веществ могут участвовать различные функциональные группы его молекулы, содержащие кислород или азот: кислотные или основные группы боковых цепей, гидроксилы, пептидные связи и др. При этом один и тот же дубитель обычно реагирует с функциональными группами разного типа.

Естественно поэтому, что отдельные частицы дубящего вещества, сорбированные коллагеном, фиксированы с различной прочностью.

Некоторая их часть связана настолько прочно, что не поддается удалению без разрушения белка. Другая часть может быть возвращена в раствор путем промывки водой или химической обработки, не изменяющей коллагена. Кроме того, в момент завершения дубления в микроструктуре кожи механически «застревает» некоторое количество дубящего вещества, вообще не фиксированного коллагеном. Эта фракция поглощенного дубителя легко удаляется даже при слабой промывке водой. В зависимости от вида дубящего вещества фракционирование по прочности связывания производится разными методами, которые будут рассмотрены в дальнейших главах книги.

Прочность фиксации дубящих веществ, достигнутая в момент сорбции, не остается постоянной. С течением времени она обычно возрастает, особенно сильно в результате сушки кожи.

Поэтому при исследовании фиксации дубящих веществ все последующие обработки должны проводиться в одинаковых условиях.

В практических условиях дублению всегда подвергается дерма, набухшая в воде. При изучении сорбции дубящих веществ гольевым порошком предварительное обводнение этого последнего также является обязательным.

При дублении сухого гольевого порошка на изменение концентрации дубящего раствора будет влиять также поглощение белком воды. В. А. Виленский, В. А. Павлова и позднее А. Г. Пасынский показали, что преимущественное поглощение безводным белковым веществом молекул воды приводит даже к повышению концентрации растворенного в воде вещества, несмотря на то, что это последнее также сорбируется белком [43, 44]. Поэтому изменение концентрации дубящего раствора, в который погружен гольевой порошок, не подвергнутый предварительному обводнению, не характеризует количество сорбированного дубителя. Помимо этого, при дублении сухого гольевого порошка фиксация дубящих веществ отчасти опережает процесс обводнения, который приводит к увеличению расстояний между молекулярными цепями коллагена. Распределение дубящих веществ в структуре недостаточно обводненного белка затруднено. Это также создает дополнительные осложнения. Наиболее точные результаты получаются при определении количества сорбированного дубящего вещества путем анализа выдубленной кожи или выдубленного гольевого порошка.

5. ТЕОРИЯ СОРБЦИИ

Сорбция дубящих веществ происходит вследствие их связывания функциональными группами молекул коллагена. В зависимости от вида дубителя в этом связывании могут участвовать амино-группы боковых цепей, карбоксильные группы, гидроксилы, а также другие атомные группировки в структуре белка, содержащие азот и кислород. Условимся называть атомные группировки, притягивающие растворенные частицы дубителя, активными центрами структуры сорбента.

Если обозначить этот активный центр через B , а частицу сорбируемого дубителя через D , процесс взаимодействия может быть изображен общим уравнением равновесия:



Примем, что G — общая концентрация активных центров, то есть их содержание в 1 см^3 структуры дермы; $G_{\text{своб}}$ — концентрация (объемная) свободных активных центров, которые еще не фиксировали дубящих частиц; G — концентрация (объемная) активных центров, которые фиксировали дубящее вещество; C — равновесная концентрация дубителя в окружающем растворе.

Таким образом:

$$\Gamma_{\text{своб}} = \Gamma_{\infty} - \Gamma. \quad (\text{II}, 9)$$

Скорость фиксации растворенных частиц (v_A) пропорциональна концентрации молекул в растворе (c) и концентрации свободных активных центров сорбента:

$$v_A = K_A c \Gamma_{\text{своб}} = K_A c (\Gamma_{\infty} - \Gamma). \quad (\text{II}, 10)$$

Скорость обратного процесса — отрыва фиксированных частиц в результате молекулярно-кинетического движения (v_D) — пропорциональна объемной концентрации активных центров, которые фиксировали дубитель, и не зависит от концентрации раствора, так как количество молекул воды много больше числа частиц растворенного вещества.

$$v_D = K_D \Gamma. \quad (\text{II}, 11)$$

Учитывая, что в состоянии равновесия скорости прямого и обратного процесса равны, и обозначив отношение $\frac{K_A}{K_D}$ через a , получаем:

$$K_A c (\Gamma_{\infty} - \Gamma) = K_D \Gamma; \quad \frac{\Gamma}{a} = c (\Gamma_{\infty} - \Gamma),$$

откуда

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{ac}{ac + 1}. \quad (\text{II}, 12)$$

Константа a , входящая в это уравнение и характеризующая отношение скоростей сорбции и десорбции, носит название коэффициента сорбционной активности. Значение этой константы a определяется сродством активных центров сорбента и сорбируемых частиц и зависит от химического строения обоих компонентов взаимодействия.

Таким образом, приходим к выражению, по форме аналогичному уравнению Лангмюра, которое чаще всего используется при рассмотрении явлений адсорбции на поверхности раздела двух фаз.

Возможность применения выражения, аналогичного уравнению Лангмюра, при рассмотрении процессов взаимодействия в объеме студней и волокнистых веществ, впервые была отмечена С. М. Липатовым [45].

Если сорбционная активность очень велика, то есть

$$a \gg 1, \text{ то } \frac{ac}{1+ac} \rightarrow 1; \Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}.$$

В этом случае изотерма сорбции изображается прямой, параллельной оси концентрации. Такую форму изотерма сорбции приобретает, если в результате взаимодействия образуется прочное, не диссоциирующее при температуре опыта химическое соединение.

При меньших значениях сорбционной активности максимальная сорбция ($\Gamma = \Gamma_{\infty}$) достигается лишь при повышении равновесной концентрации во внешнем растворе, то есть при $C > 1$. В этом случае также

$$\frac{ac}{1+ac} \rightarrow 1; \Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}.$$

При очень низких значениях равновесной концентрации и средних значениях константы сорбционной активности ($C \rightarrow 0; 1 < a < \infty$) можно считать, что знаменатель правой части выражения (II, 12) близок к единице. Следовательно, в этих условиях:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = ac. \quad (\text{II, 13})$$

Уравнение (II, 13) показывает, что коэффициент сорбционной активности (a) равен тангенсу касательной к кривой, изображающей функцию $\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = f(c)$, проведенной из начала координат.

Если $a = \frac{v_A}{v_D} = 1$, то есть если скорости молекулярного прилипания и обратного процесса десорбции совпадают, система приобретает совершенно иной характер. Уравнение (II, 12) для ее описания применить нельзя.

В этом случае распределение растворенного вещества между жидкостью и телом, в которое вещество может диффундировать, подчиняется закону распределения Шилова — Нернста в его простейшей форме:

$$\Gamma = Kc, \quad (\text{II, 14})$$

где: Γ — количество поглощенного вещества; C — равновесная концентрация, а K — коэффициент пропорциональности.

На рис. 32 изображены схемы изотерм сорбции при значениях $a \gg 1$ (случай образования недиссоциированного химического соединения), при $a = 1$ (случай диффузионного распределения при отсутствии сорбционного взаимодействия), а также при промежуточных значениях коэффициента a (типичный случай распределения растворенного вещества между сорбентом и окружающей жидкостью).

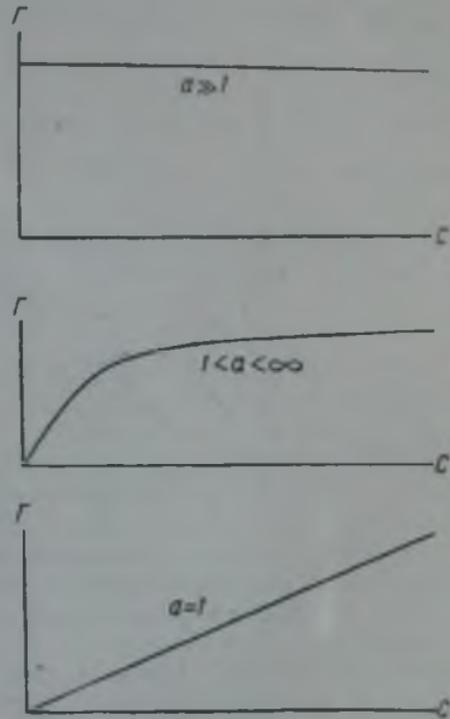


Рис. 32. Типы сорбционных изотерм

На рис. 33 показано, каким образом влияет на форму изотерм сорбции изменение значения констант.

Приведенное выше уравнение изотермы сорбции выведено для предельно простого случая взаимодействия. Оно дает возможность представить себе общую картину этого процесса и показывает, в каком направлении изменяется количество сорбированного вещества в зависимости от ряда важных факторов. Этим определяется значение уравнения сорбции при рассмотрении таких сложных систем, как коллаген — дубящее вещество, несмотря на то, что в этих случаях всегда возникают различные осложнения. Очень

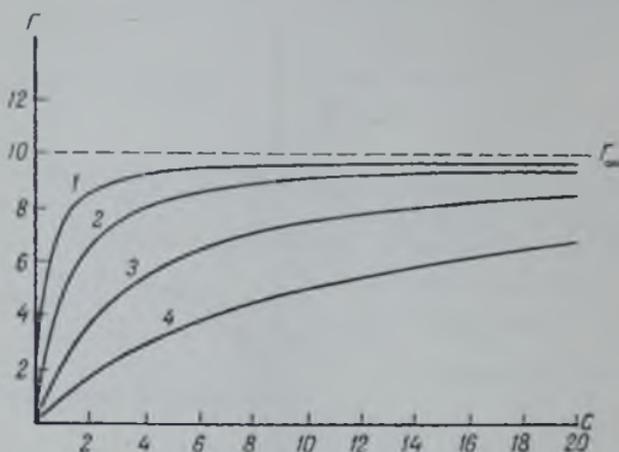


Рис. 33. Формы сорбционных изотерм при различных соотношениях коэффициентов Γ_{∞} и a :

$$1-a = 0,3 \Gamma_{\infty}; 2-a = 0,1 \Gamma_{\infty}; 3-a = 0,03 \Gamma_{\infty}; 4-a = 0,01 \Gamma_{\infty}$$

большое значение имеет то, что частицы дубителя обычно реагируют не с одним типом сорбционных центров структуры белка, а с несколькими. Различные функциональные группы коллагена, фиксирующие дубитель, обладают неодинаковой сорбционной активностью.

Равновесие сильно осложняется и в тех случаях, когда взаимодействие белка с дубящим веществом имеет характер ионного обмена, если каждый активный центр структуры коллагена сорбирует несколько частиц (многослойная сорбция), а также в тех случаях, когда в голье диффундирует смесь частиц, обладающих различной сорбционной активностью.

Поэтому данные относительно сорбции дубящих веществ коллагеном способствуют разъяснению механизма дубления лишь при условии их критического использования и на основе максимально возможной конкретизации реакции взаимодействия.

По предложению русского ученого М. С. Цвета, различия в сорбционной активности широко используются для разделения

компонентов сложных смесей методами «хроматографического анализа» [46, 47, 48].

Используя теорию квант можно доказать, что при наличии в такой смеси частиц разного молекулярного веса, но родственного химического строения, прежде всего будут сорбироваться наиболее крупные частицы [49]. Это подтверждается многочисленными экспериментальными данными [48]. Значение дисперсности, которая наряду с «сорбционной устойчивостью» влияет на процесс сорбции растворенных и особенно коллоидных частиц, подчеркивает Н. П. Песков и другие советские исследователи [50, 51]. Термин «сорбционная устойчивость» введен в учение о коллоидах Н. П. Песковым. Исходя из рассмотренной выше теории сорбции, мерой сорбционной устойчивости может служить обратная величина коэффициента сорбционной активности (то есть $\frac{1}{a}$).

6. ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ ДУБЯЩИХ ВЕЩЕСТВ НА МОСТИКИ. СВЯЗЫВАЮЩИЕ МОЛЕКУЛЫ КОЛЛАГЕНА, НЕ ПОДВЕРГНУТОГО ДУБЛЕНИЮ

В зависимости от вида дубителя в фиксации его частиц принимают участие те или иные функциональные группы молекулы коллагена, например, пептидные, карбоксильные, гидроксильные, amino-группы и др. Взаимодействие между молекулярными цепями в структуре коллагена, не подвергнутого дублению, осуществляется в результате образования связей между теми же самыми группами. Если силы их сродства будут использованы на присоединение частиц, не образующих межмолекулярных мостиков, интенсивность взаимодействия между белковыми цепями в структуре коллагена уменьшается. Это проявляется в снижении температуры сваривания и дополнительном набухании дермы и особенно заметно при сорбции коллагеном незлектролитов и нейтральных солей, не обладающих дубящим действием [5].

Частичное нарушение связей между функциональными группами структуры коллагена в результате их взаимодействия с молекулами дубителя маскируется образованием новых межмолекулярных мостиков, которое всегда происходит при дублении и может быть обнаружено лишь в случае разрушения этих мостиков, то есть удаления дубителя. Путем промывки водой дубитель из коллагена удалить не удается. Удаление его путем химического воздействия чаще всего приводит к разрушению белка.

Такого разрушения не происходит при обработке кожи хромового дубления раствором виннокислого калий-натрия (сегнетовой соли), которая может быть использована для «раздубливания».

Полное раздубливание кожи хромового дубления сегнетовой солью может быть достигнуто лишь при условии, если дубление было очень кратковременным, и кожа, не подвергнутая пролежке

или сушке, сразу переносится в раствор сегнетовой соли (1*N* концентрации) [52]. При исследовании процесса раздубливания сегнетовой солью контрольные образцы голя также были погружены в раствор того же соединения.

Обработка хромированных и контрольных образцов продолжалась 60 суток. За это время раствор сегнетовой соли сменялся каждые 3 суток. В результате было достигнуто полное раздубливание. После удаления сегнетовой соли промывкой раствором хлористого натрия, а затем водой раздубленные и контрольные образцы были подвергнуты исследованиям, результаты которых приведены в табл. 30.

Таблица 30

Влияние фиксации основных солей хрома на межмолекулярные связи в структуре голя

Характеристика образцов	Температура сваривания в °	Привес при набухании воздушно-сухих образцов в воде в течение 24 час. в %	Выход желатинны в % к абс. сухому веществу
Голе, подвергнутое хромированию и раздубливание сегнетовой солью	60,3	165,0	0,64
Голе, обработанное сегнетовой солью	63,2	154,5	0,36

Определение выплавления желатинны было произведено по методу, описанному Ю. С. Московской [53].

Данные, которые приведены в табл. 30, подтверждают, что сорбция дубящих веществ приводит не только к образованию дополнительных мостиков между цепями в структуре коллагена, но и к частичной замене связей, которые существовали между молекулами этой структуры до дубления.

**7. ДОСТУПНОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА
ДЛЯ ЧАСТИЦ ДУБИТЕЛЯ**

В результате многочисленных исследований тонкой структуры коллагена, большая часть которых выполнена в Советском Союзе А. Л. Зайдес, С. И. Соколовым, Н. С. Фокиной, М. П. Котовым и рядом других ученых, можно считать установленным наличие в ней кристаллических зон [5].

Этот вывод, помимо данных рентгеновского структурного анализа и результатов исследования при помощи поляризационного микроскопа, подтверждается тем, что А. Л. Зайдес и И. А. Синицкой удалось получить электрограммы коллагена с большим количеством четких интерференций, характерных для кристаллических тел [54], а также тем, что сваривание коллагена, которое приводит к плавлению кристаллических зон, сопровождается поглощением тепла [5].

Несмотря на наличие в коллагене высокоориентированных участков, его структура далека от полной кристалличности. Это подтверждается тем, что на рентгенограммах, наряду с нечеткими кристаллическими интерференциями, обнаруживается диффузное рассеивание лучей Рентгена, которое указывает на то, что в структуре, в промежутках между высокоориентированными участками, имеются зоны, в которых молекулярные цепи упорядочены в меньшей степени.

Как уже было отмечено, наличие таких менее ориентированных участков объясняет аналогичный характер кривых деформации различных волокон, независимо от того, имеются в их структуре кристаллические зоны или они отсутствуют.

В структуре коллагена высокоориентированные зоны сохраняются и в условиях взаимодействия с водой. В этом случае расстояние между смежными белковыми молекулами в плоскости боковых цепей на 40—50% больше, чем в воздушносухом состоянии [5].

Это свидетельствует от том, что частицы воды беспрепятственно распределяются между всеми молекулярными цепями коллагена и в кристаллических зонах структуры, и, тем более, в менее ориентированных. Точно также все молекулярные промежутки в обводненном коллагене доступны для частиц очень многих других соединений. Это подтверждается тем, что стехиометрические расчеты, сделанные исходя из этих представлений, подтверждаются экспериментальными данными.

Так, например, кислотная емкость коллагена соответствует общему числу основных групп боковых цепей, рассчитанному по данным относительно аминокислотного состава [5]. Количество азота, отщепляемого при дезаминировании азотистой кислотой, примерно соответствует числу остатков лизина всех молекул коллагена [55].

Размер молекул формальдегида не превышает размеров анионов NO_2 или SO_4 и многих других частиц, для распространения которых трехмерная сетка структуры коллагена не является препятствием. Поэтому можно полагать, что при дублении формальдегидом никаких затруднений для его равномерного распределения между молекулярными цепями коллагена не возникает. Формальдегид обладает наименьшим молекулярным весом из всех дубящих веществ. В ряде других случаев эффект дубления обусловлен взаимодействием коллагена со значительно более крупными частицами. Например, различные таниды имеют молекулярный вес выше 1000 [8]. Для проникновения таких частиц не все молекулярные «щели» коллагена обладают достаточными размерами. Эти «щели» еще сильнее уменьшаются вследствие прилипания проникающих частиц, обладающих значительной сорбционной активностью к белку. Это приводит к тому, что в тонкой структуре коллагена остаются участки, которые для танидов недоступны. Функциональные группы белка, расположенные на этих участках, остаются

после завершения дубления неизменными. Неодинаковая доступность структуры сорбента для частиц различных размеров схематически изображена на рис. 34.

Явление обволакивания участков тонкой структуры коллагена продуктом его взаимодействия с дубящими веществами, обусловленное тем, что частицы этих последних не могут проникнуть сквозь все участки молекулярной трехмерной сетки белка, родственное образованию мембран на поверхности взаимодействия студня желатины и раствора тани-

дов, которое было уже описано и подробнее рассматривается в XI главе.

В некоторых случаях это обволакивание элементов структуры дубящим веществом проявляется в образовании объемистых отложений, которые впервые удалось увидеть при помощи электронного микроскопа А. Л. Зайдес [56]. Такие отложения, образуемые танидами на субфи-

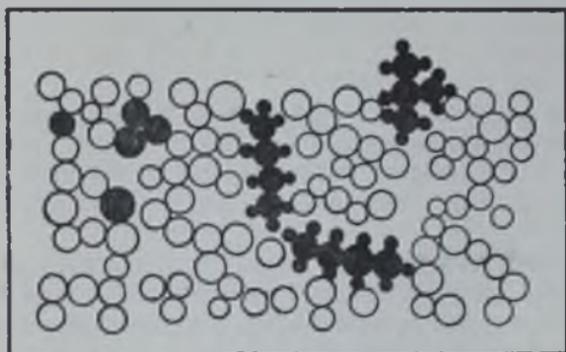


Рис. 34. Доступность структуры сорбента для частиц разного размера и формы. Белые кружки — атомы структуры сорбента; темные кружки — атомы сорбируемого соединения

бриллах коллагена, полностью маскируют их характерную попереочную исчерченность. Это показано на рис. 35.

Представления о неполной доступности тонкой структуры коллагена для частиц некоторых дубящих веществ, и прежде всего танидов, подтвержденные многочисленными экспериментальными данными, были развиты советскими исследователями [31, 57, 58]. Они дают возможность понять многие закономерности процесса дубления.

Некоторые исследователи рассматривают процесс обволакивания элементов структуры коллагена в результате отложения дубящих веществ как общий и наиболее характерный признак дубления [59]. Такое обобщение не подкреплено экспериментальными данными.

Много правильнее считать, что неполная доступность структуры коллагена для частиц танидов, приводящая к образованию участков, белковое вещество которых не соприкасается и не реагирует с молекулами дубителя, является предельным случаем. Другим предельным случаем можно считать полную доступность тонкой структуры коллагена для взаимодействия с молекулами формальдегида.

В зависимости от целого ряда факторов, например от степени

разрыхления и обводненности тонкой структуры коллагена, характера дубящего вещества и условий дубления, распределение частиц дубителя в большей или меньшей степени отличается от распределения формальдегида или воды.

Дать количественную характеристику степени доступности тонкой структуры коллагена для частиц дубителя очень трудно. Для этого нужно было бы создать препараты коллагена со структурой,



Рис. 35. Электронная микрофотография отложений таннидов в структуре коллагена

полностью открытой для частиц любых размеров, в которой всякие осложнения, обусловленные неполной доступностью отдельных участков, были бы исключены. Таких препаратов коллагена не существует. Однако в качестве некоторого приближения к таким открытым структурам можно рассматривать частицы разбавленных растворов желатины, как это показано далее.

Разъяснению представлений о том, что доступность тонкой структуры коллагена зависит от вида и размера частиц дубящего вещества, может способствовать сопоставление дубления с процессами ионного обмена в структуре природных и синтетических цеолитов и пермутитов [60, 61, 62].

Эти соединения являются алюмосиликатами, в структуре которых содержится кристаллизационная вода и катионы, участвующие в реакции ионного обмена. Типичными представителями цеолитов, встречающихся в природе, являются минералы: шабазит $[Al_2Si_1O_{12}]_n Ca_n(6H_2O)_n$, натролит $[Al_2Si_8O_{10}]_n 2Na_n(2H_2O)_n$ и др.

Аналогичные соединения, получаемые синтетически, называются пермутитами.

При погружении в водный раствор соли или кислоты щелочные или щелочноземельные катионы структуры цеолита или пермутита могут в эквивалентных количествах обмениваться на катионы окружающего водного раствора. Этот процесс ионного обмена легко может быть изучен при помощи простых аналитических методов. Установлено, например, что 70% ионов кальция в структуре шабазита можно заменить на ионы бария [63]. Это свидетельствует о том, что остальные 30% ионов кальция (ионный радиус $0,99 \text{ \AA}$) расположены в участках структуры шабазита, недоступных для ионов бария (ионный радиус $1,35 \text{ \AA}$). Совершенно очевидно, что ионы, имеющие размеры, превышающие размеры полостей, остающихся между атомами, образующими кристаллическую решетку, в нее не проникают. В этом случае происходит так называемая «ионная блокада», в результате которой обмен возможен только на внешних поверхностях кристаллов [64].

Однако и в этих структурах, так же как и в коллагене, повышение сорбционной активности даже небольших ионов может вызвать сужение путей диффузии и полное прекращение обмена ионов в полостях, расположенных внутри кристалла. Так, например, в структуру натролита одновалентный ион калия (ионный радиус $1,33 \text{ \AA}$) проникает без всяких затруднений, вытесняя ион натрия. Ионы магния (ионный радиус $0,65 \text{ \AA}$), кальция (ионный радиус $0,99 \text{ \AA}$) или бария (ионный радиус $1,35 \text{ \AA}$), обладающие большей сорбционной активностью в реакции с алюмосиликатами, чем катионы щелочных металлов, в структуру натролита вообще не проникают [64]. В данном случае затруднение проникновения в тонкую структуру несомненно обусловлено повышенной сорбционной активностью щелочноземельных катионов, а не их размерами. Этот случай родственен явлению «задуба», возникающему в результате отложения избыточного количества таннидов на путях их диффузии в структуру дермы.

Рассмотренные выше реакции в структуре алюмосиликатов, сопровождающиеся различными осложнениями, обусловленными размерами частиц и их сорбционной активностью, значительно ближе к процессам взаимодействия коллагена и дубящих веществ, чем явления адсорбции пористыми телами, например активированным углем, силикагелем и т. д. Термин «пористый адсорбент» в применении к обводненной дерме так же условен, как и в применении

к кристаллическим алюмосиликатам, используемым в качестве ионообменников.

Однако при изучении типичных адсорбционных процессов также обнаруживаются осложнения, обусловленные неодинаковой доступностью микропор для молекул различных размеров, родственные вышензложенным осложнениям при дублении. Это явление, обычно именуемое «эффектом ультрапористости», было подробно изучено М. М. Дубининым и другими советскими исследователями [65, 66]. Ниже приводятся данные относительно объема одного и того же активированного угля, применяемого для адсорбции различных соединений [66].

Адсорбированное вещество	Объем пор, использованный при адсорбции, в см ³ /г
Кислоты и спирты жирного ряда с неразветвленной цепью	0,27—0,29
Фенол	0,26
Циклогексанол	0,24
Бензойная кислота	0,22
Салициловая кислота	0,19
Краситель метиленовый синий	0,20
Краситель конго красный	0,04

Эти цифры показывают, что ультрапоры использованного образца активированного угля особенно плохо доступны для частиц полукolloидного красителя конго красный, хотя он и обладает значительной сорбционной активностью при взаимодействии с адсорбентом.

Явления, родственные эффекту ультрапористости, очевидно, можно обнаружить при распределении дубящих веществ в полостях между субфибриллами и фибриллами коллагена.

8. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ НА УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА

Совершенно ясно, что адсорбция какого-либо вещества на поверхности микропор, не затрагивающая структуры самого пористого вещества, не должна изменять расстояний между его молекулами и их взаимной ориентации.

В отличие от этих процессов, дубление приводит к существенным изменениям степени ориентации элементов тонкой структуры коллагена. Важнейшими методами изучения тонкой структуры коллагена, как и других волокнистых веществ, являются рентгеновский структурный анализ и исследование двойного лучепреломления [5].

Для исследования изменений в тонкой структуре коллагена, которые происходят при дублении, был неоднократно использован рентгенографический метод. На рентгенограммах пучков коллагена,

не подвергнутых дублению, можно обнаружить ряд правильно расположенных пятен, соответствующих ряду повторяющихся внутриструктурных расстояний (периодов идентичности).

Наиболее характерные интерференционные пятна на рентгенограммах коллагена соответствуют следующим периодам идентичности в структуре воздушносухого коллагена: $2,8 \text{ \AA}$ — по длине пучков, $4,6$ и $10,0 \text{ \AA}$ — в направлениях, перпендикулярных длине волокна. При этом расстояние 10 \AA характеризует межмолекулярные промежутки, в которых расположены боковые цепи, а расстояние $4,6 \text{ \AA}$ соответствует среднему расстоянию между молекулярными цепями коллагена в плоскости основного молекулярного зигзага, в котором боковые цепи отсутствуют. Помимо интерференций, соответствующих важнейшим, упомянутым выше внутриструктурным расстояниям, на рентгенограммах коллагена можно обнаружить целый ряд других пятен и полудуг, общепризнанная интерпретация которых отсутствует [5]. Особо следует отметить наличие интерференций, соответствующих очень большим межструктурным расстояниям, например 640 \AA по оси волокна [67].

Если рентгенографическому исследованию подвергаются не изолированные пучки коллагена, а кусочки дермы, в которых волокна расположены под разнообразными углами к направлению лучей Рентгена, интерференционные пятна на рентгенограммах превращаются в концентрические окружности, расположенные на тех же расстояниях.

Исследование структуры изолированных пучков коллагена дает более точные результаты, чем рентгенографический анализ кусочков голя и кожи. Выделение коллагеновых пучков из дермы для рентгенографического исследования впервые было осуществлено А. Л. Зайдес и С. И. Соколовым в Центральном научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности [68].

Данные рентгенографического исследования коллагена дают возможность охарактеризовать, помимо межструктурных расстояний, также общую упорядоченность тонкой структуры коллагена. О ней можно судить по четкости интерференционных пятен, их размерам и форме, а также по интенсивности диффузного рассеяния лучей Рентгена, вызывающего образование общей вуали на рентгенограмме.

А. Л. Зайдес и С. И. Соколов, изучавшие при помощи рентгеновского анализа влияние дубления на структуру коллагена, установили, что при этом всегда происходит частичное нарушение всей ориентации [68].

Для сопоставления и измерения интенсивности интерференций на рентгенограммах, а также для точного измерения периодов идентичности применяются самопишущие микрофотометры. При помощи

этих приборов изменение интенсивности почернения различных сечений рентгенограммы регистрируется в виде кривых.

Типичные микрофотометрические кривые, характеризующие изменения рентгенограмм коллагеновых волокон в результате дубления, приведены на рис. 36. На этих кривых уменьшение интенсивности интерференций и образование общей вуали в результате дубления выражено очень резко.

Чтобы представить себе процессы, происходящие в тонкой структуре коллагена во время дубления и приводящие к упомянутым выше изменениям рентгенограммы, нужно учесть, что дубление производится в водной среде. При набухании в воде расстояние между



Рис. 36. Влияние дубления на кривые интенсивности почернения рентгенограмм:

1 — недубленого коллагенового волокна; 2 — волокна хромового дубления

молекулами коллагена в плоскости боковых цепей возрастает от 10 до 14—15 Å [5]. Таким образом, в водной среде между молекулами в тонкой структуре коллагена образуются прослойки воды. Это облегчает частицам дубителя возможность внедрения между молекулами белка в плоскости боковых цепей.

В тех точках структуры набухшего коллагена, где фиксированы частицы дубителя, параллельное расположение молекул коллагена в процессе сушки неизбежно должно нарушиться. Установлено, что это нарушение упорядоченности тем сильнее, чем больше дубящего вещества связано в структуре коллагена. После удаления большей части фиксированных танидов или солей хрома рентгенограммы волоконистого белка дермы приобретают большую четкость [69].

Аналогичные изменения рентгенограммы коллагена, как и при дублении, свидетельствующие об уменьшении степени упорядоченности его тонкой структуры, происходят в результате обработки воздушносухих коллагеновых пучков при их размалывании или разминании путем вальцевания [69].

Если бы частицы дубителя были фиксированы каждым аминокислотным остатком структуры коллагена или хотя бы большей частью этих остатков, можно было бы ожидать, что в результате дубления произойдет не только уменьшение степени упорядоченно-

сти тонкой структуры, но и изменение межмолекулярных расстояний. Такие изменения происходят, например, при этерификации целлюлозы, когда к каждому остатку глюкозы, то есть к каждому звену макромолекулы, присоединяется несколько остатков азотной, уксусной или еще какой-либо кислоты [70].

В табл. 29 были приведены данные, свидетельствующие о том, что при дублении большая часть аминокислотных остатков остается неизменной. Кроме того, в ряде случаев эти неизменные аминокислотные остатки образуют зоны, в которые дубитель вообще не смог проникнуть.

Поэтому характерное для процесса дубления уменьшение упорядоченности тонкой структуры коллагена обычно не сопровождается изменением основных межмолекулярных расстояний [71]. Из этого общего положения имеется лишь одно исключение. При исследовании дубления коллагена фосфорно-вольфрамовой кислотой А. Л. Зайдес и С. И. Соколов обнаружили, что эта обработка приводит к появлению новых интерференций на рентгенограммах [71].

В противоположность основным межмолекулярным расстояниям, длинные периоды идентичности (порядка 640 \AA), направленные по длине молекулярных цепей, в результате дубления обычно укорачиваются на 2—3% [72].

А. Л. Зайдес, а также другие авторы обнаружили, что в результате дубления происходит некоторое колебание ширины и периода повторяемости поперечных полос, обнаруживаемых при электронно-микроскопическом исследовании [73, 74]. Эта поперечная полосатость, так же как и длинные периоды идентичности на рентгенограммах, до сих пор остается необъясненной. Поэтому никаких выводов на основании изменения их размеров сделать нельзя.

Помимо рентгеновского структурного анализа для характеристики степени ориентации анизотропных материалов может быть использовано исследование двойного лучепреломления. Этот метод был использован А. Л. Зайдес для изучения дубления формальдегидом и фосфорно-вольфрамовой кислотой [75]. Н. С. Фокина и В. М. Барбой применили его при исследовании изменений тонкой структуры коллагена в процессе хромового дубления, а С. М. Когенман — растительного дубления [76, 77].

При этом оказалось, что уменьшение показателя общего двойного лучепреломления по сравнению с необработанным коллагеном составляет: при дублении формальдегидом — 17,9%, фосфорно-вольфрамовой кислотой — 59,5% и таннидами — 23%.

Таким образом, данные относительно уменьшения общего двойного лучепреломления изолированных пучков дермы, которое происходит вследствие дубления, так же как и данные рентгеновского структурного анализа, свидетельствуют о том, что в результате дубления всегда происходит уменьшение упорядоченности структуры коллагена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выдубленной коже дубящее вещество должно быть распределено во всей толще дермы. Если голье неподвижно, проникновение частиц дубителя в его толщу обусловлено диффузией.

В тех случаях, когда этот процесс протекает в капиллярных системах или студнях, он характеризуется коэффициентом внутренней диффузии D' , имеющим меньшую величину, чем коэффициент свободной диффузии в растворитель D . Взаимодействие между диффундирующими частицами и веществом студня влияет на скорость диффузии и распределение частиц по слоям. Однако в тех случаях, когда размеры диффундирующих частиц много меньше размеров путей диффузии внутри студня, эти осложнения изменяют скорость проникновения сравнительно в небольших пределах.

С увеличением размера частиц скорость их проникновения в студень, по сравнению со скоростью свободной диффузии, уменьшается.

Зависимость толщины слоя продукта реакции студня и диффундирующих частиц (a) от продолжительности диффузии (t) выражается следующим равенством:

$$a = \sqrt{2D't}.$$

Если диффундирующее вещество может фиксироваться на путях проникновения в очень больших количествах, взаимодействие происходит только на поверхности. Это можно наблюдать, например, при соприкосновении студня желатины концентрации выше 3—4% с раствором таннидов. В этом случае $D' = 0$.

Промежутки между элементами структуры в голье колеблются от 14—15 Å (между молекулами белка) до величин 100 000 Å (между обезвоженными пучками). В результате нажора межструктурные промежутки сечением более 40 Å исчезают. Поэтому дерма в состоянии нажора родственна студням желатины. В нейтральном голье, содержащем около 65% воды, имеются поры максимального диаметра 1700 Å. Скорость диффузии дубящих веществ в нейтральное голье выше, чем в полуфабрикат в состоянии нажора.

Ускорение диффузии может быть достигнуто замедлением фиксации или уменьшением количества фиксируемого вещества. Это правило имеет общий характер. Образование «задуба», то есть полное прекращение диффузии дубящих веществ в толщу голья, можно рассматривать как предельный случай, возникающий в результате очень большой фиксации дубителя на путях диффузии.

При обработке голья в дубильном барабане внедрение дубящих веществ ускоряется в результате «нагнетания» раствора в поры дермы. Это нагнетание особенно ускоряет дубление в том случае, если поры имеют максимальный диаметр, то есть при полном отсутствии нажора.

Фиксацию дубящих веществ функциональными группами структуры коллагена, содержащими азот или кислород, можно рассматривать как процесс сорбции. Для быстрейшего достижения сорбционного равновесия при изучении закономерности этого процесса вместо дермы часто используется гольевой порошок. Количество молекул, сорбируемое дермой, зависит от вида дубящего вещества, но всегда бывает значительно меньшим, чем число аминокислотных остатков структуры коллагена.

С увеличением количества дубителя, сорбированного коллагеном, эффект дубления нарастает постепенно. Дубящее вещество в коже обычно может быть разделено на ряд фракций, фиксированных с различной прочностью. Прочность фиксации дубящих веществ, достигнутая в момент сорбции, с течением времени постепенно возрастает, особенно сильно в результате сушки кожи.

Нужно учитывать, что сорбционные центры коллагена расположены не только на поверхности микропор, но и в объеме сорбента, аналогично ионам, способным к обмену, в структуре кристаллических алюмосиликатов.

Закономерности изменения сорбционного равновесия между коллагеном и раствором дубителя могут быть качественно выражены уравнением изотермы сорбции, аналогичным уравнению Лангмюра.

Закономерности сорбции дубящих веществ коллагеном сильно осложнены тем, что одна сорбируемая частица фиксируется несколькими центрами, а также тем, что виды и активность сорбционных центров белка очень разнообразны и, кроме того, возможностью ионного обмена, многослойной сорбции, химической неоднородностью частиц дубителя и т. д. Поэтому данные относительно сорбции дубящих веществ коллагеном способствуют разъяснению механизма дубления лишь при условии их критического использования и на основе максимально возможной конкретизации реакции взаимодействия.

Сорбция дубящих веществ приводит не только к образованию дополнительных мостиков между цепями структуры коллагена, но и к частичной замене тех связей, которые существовали между молекулами этой структуры до дубления.

Частицы формальдегида, который по сравнению со всеми остальными дубителями обладает наименьшим молекулярным весом, распределяются между частицами в структуре обводненного коллагена так же беспрепятственно, как вода. При использовании для дубления соединений, обладающих большим молекулярным весом, в структуре коллагена остаются участки, между цепями которых крупные частицы, особенно если эти последние обладают значительным сорбционным сродством к белку, не проникают.

В результате дубления внутримолекулярные расстояния в коллагене, рассчитанные по данным рентгеновского структурного анализа,

остаются неизменными или изменяются в незначительной степени. Вместе с тем дублирование всегда приводит к значительному уменьшению упорядоченности тонкой структуры коллагена.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. Рейзман М. А., Технология и товароведение кожевенного сырья, ч. 1. Гизлепром, 1935.
2. Жуков И. И., Коллоидная химия, ч. 1, ЛГУ, 1949.
3. Manegold E. Koll. Z., 82—269, 1938.
4. Ган Ф., Дисперсионный анализ, Госхимиздат, 1940.
5. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, 1949.
6. Реформатский А. Н., Z. Phys. Ch., 7—34, 1891.
7. Стендер В. В., Диафрагмы для электролиза водных растворов, Госхимиздат, 1948.
8. Михайлов А. Н., Коллоидная химия танинов, Гизлепром, 1935.
9. Шульман М. С., «Коллоидный журнал», VI—379, 1940.
10. Furth O., Biochem. Z., 90—265, 1918, 92—139 и 166, 1918.
11. Эпштейн Я. А., «Коллоидный журнал» XIV—383, 1952.
12. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. Академии наук СССР, 1947.
13. Липатов С. М., Коллоидно-химические основы крашения, «Основа», 1929; Физико-химия коллоидов, Госхимиздат, 1948.
14. Бромберг А. В. и Мальцева О. С., «Коллоидный журнал», XII—9, 1950.
15. Валько Э., Коллоидно-химические основы текстильной технологии, Гизлепром, 1940.
16. Зайдес А. Л. и Пупко С. Л., Доклады Академии наук СССР, 65—227, 1949.
17. Румянцев А. В., Микроструктура кожи, Гизлепром, 1934.
18. Булгаков Н. В., Романовская овчина, Гизлепром, 1946.
19. Пчелин А. А., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 203.
20. Шапиро А. Е., Нитроцеллюлозные и водные краски, Гизлепром, 1948.
21. Штыкан Б. М., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 4, 1937, стр. 54; Koll. Beihefte, 45—1, 1937.
22. Френкель П. Я., Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 44.
23. Михайлов А. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, Гизлепром, 1932.
24. Roddy W., JALCA, 1943, стр. 184.
25. Чернов Н. В., Аронова Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтеева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлепром, 1952.
26. Михайлов А. Н., Материалы конференции по ускоренным методам хром-растительного дубления, Гизлепром, 1952.
27. Каверзнева Е. Д. и Москова Ю. С., Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1935; № 9, 1936.
28. Пурим Я. А., «Легкая промышленность», № 9, 1948, стр. 14.
29. Дерягин Б. В., Труды всесоюзной конференции по коллоидной химии, изд. АН УССР, 1952, стр. 26.
30. Майзель М. М., Квяткевич И. К., Пин Л. Г., Машины и аппараты кожевенного и мехового производства, Гизлепром, 1950.
31. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлепром, 1941.
32. Маркович В. А., Производство замши и лайки, Гизлепром, 1941.
33. Лабзин Г. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1934, стр. 676.
34. Манденов Р. П., Хазарадзе Г. И., Фалькович Д. Г., «Легкая промышленность», № 11—12, 1946, стр. 17.

35. Жемочкин Д. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 57.
36. Ребиндер П. А., «Сорбция», «Абсорбция», «Адсорбция», Физический словарь, 1940.
37. Ловиц Т. Е., *Nova Acta Acad. Sc.*, т. 5, стр. 41 и 54, 1789; т. 15, стр. 326, 1806.
38. Любич М. Г., Материаловедение обувного и шорно-седельного производства, Кожевенные материалы, Гизлегпром, 1937.
39. Раевский А., «Вестник кожевенной промышленности», № 7—8, 1929.
40. Theis E. R., *JALCA*, 1948, стр. 379, 443, 515.
41. Татарская Р., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 508; № 11—12, стр. 607.
42. Михайлов А. Н., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952, стр. 117.
43. Виленский В. А. и Павлова В. А., «Коллоидный журнал», VI—607, 1940.
44. Пасынский А. Г. и Черняк Р. С., «Коллоидный журнал», XII—460, 1950.
45. Липатов С. М., «Журнал русского физико-химического общества», т. 57, 1925, стр. 31 и 48; т. 58, 1926, стр. 983; т. 59, 1927, стр. 112; т. 61, 1929, стр. 1259; т. 62, 1930, стр. 1785.
46. Цвет М. С., Хроматографический анализ, изд. Академии наук СССР, 1946.
47. Гапон Е. Н. и Гапон Т. Б., «Успехи химии», XVII—452, 1948.
48. Фукс Г. И. в кн. «Новые методы синтеза и исследование органических соединений», вып. 1, 1951.
49. Mark H., *Z. Phys. Ch.*, т. 180—392, 1939.
50. Песков Н. П., сборник «Современные проблемы коллоидной химии в кожевенной промышленности», изд. Менделеевского общества, 1937, стр. 51.
51. Соколов С. И. и Воюцкий С. С., «Легкая промышленность», № 10—11, 1944, стр. 21.
52. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 102.
53. Москова Ю. С., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 1, 1937.
54. Зайдес А. Л. и Синицкая И. Г., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
55. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 83.
56. Зайдес А. Л., «Легкая промышленность», № 3, 1952, стр. 26.
57. Арбузов Г. А., Михайлов А. Н., Соколов С. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1935, стр. 246.
58. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия таннидов, ЦНИКП, 1940.
59. Басс И. Б., Материалы конференции по кожевенной технологии (теория процессов), изд. НИТОкожобувьмех, 1947.
60. Вигнер Г., Избранные труды, Сельхозиздат, 1940.
61. Кунин Р. и Майерс Р., Ионнообмены смолы, Инонздат, 1952.
62. Антипов-Каратаев И. Н. и Кадер Г. М., «Коллоидный журнал», IX—81, 111, 1947.
63. Wiart L., *Bull. Soc. Fr. de Mineralogie*, т. 56—87 и 187, 1933.
64. Гапон Е. Н. и Гапон Т. Б., сборник «Хроматографический метод разделения ионов», Инонздат, 1949.
65. Дубинин М. М., Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935; сборник «Методы изучения катализаторов», изд. Академии наук СССР, 1948.
66. Киселев А. В., сборник «Методы изучения катализаторов», изд. Академии наук СССР, 1948.
67. Порай-Кошиц Е. А., «Успехи химии», т. XVI—690, 1947.
68. Зайдес А. Л. и Соколов С. И., сборник «Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы», Гизлегпром, 1937, стр. 141.
69. Highberger J., *JALCA*, 1938, стр. 289; *Nature*, т. 143—1067, 1939.

70. Козлов П. В., Физико-химия эфирно-целлюлозных пленок, Госкиноиздат, 1948.
71. Зайдес А. Л. и Соколов С. И., сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
72. Беар R., JALCA, 1951, стр. 107 и 124.
73. Зайдес А. Л., «Легкая промышленность», № 3, 1952, стр. 26.
74. Вогаску R., JALCA, 1952, стр. 312.
75. Зайдес А. Л., сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
76. Фокина Н. С. и Барбой В. М., Сборник работ Украинского института кожевенной промышленности, т. III, 1940, стр. 16.
77. Когенман С. М., Связь температуры сваривания с механизмом гигротермии, МТИЛП, 1945.

ГЛАВА III

ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСО- И ОЛ-ГРУПП

Из различных неорганических веществ, обладающих дубящим действием, при выработке кожи чаще всего используются соли трехвалентного хрома. Соединения, в которых этот элемент является двух- или шестивалентным, способностью превращать голие в выдубленную кожу не обладают.

Cr^{3+} является типичным ионом-комплексобразователем. Его координационное число равно шести. Это значит, что координационная сфера вокруг одного центрального иона Cr^{3+} состоит не более чем из шести комплексно присоединенных частиц, именуемых аддендами [1].

В настоящее время описаны сотни комплексных соединений хрома, содержащих различные адденды [2, 3, 4, 5]. Из них многие были синтезированы и изучены одним из основоположников учения о комплексных соединениях Л. А. Чугаевым и другими химиками в нашей стране [6, 7, 8, 9, 10]. Советская химическая наука в настоящее время занимает первое место в мире в области синтеза, изучения и применения комплексных соединений.

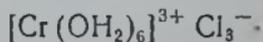
В зависимости от того, сколько центральных ионов-комплексобразователей содержится в одной молекуле, комплексные соединения трехвалентного хрома можно разбить на одноядерные и многоядерные.

Прежде всего должны быть рассмотрены одноядерные хромовые комплексы, имеющие более простое строение.

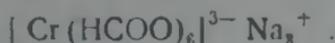
Адденды, образующие внутреннюю сферу комплексной частицы, в свободном состоянии являются либо молекулами, либо ионами.

Типичными электронейтральными аддендами являются вода, аммиак, различные спирты, амины, а также другие неионизированные соединения.

В качестве примера комплексной хромовой соли, содержащей только молекулярные адденды, можно привести гексаквохром-хлорид:



Ионными аддендами в координационной сфере Cr^{3+} могут быть анионы различных неорганических и органических кислот. Примером таких соединений, часто именуемых ацидокомплексами, может служить гексаформиатохромат натрия:



Оба приведенные выше соединения относятся к однородным комплексам, так как они содержат во внутренней сфере одинаковые адденды. Гораздо многочисленнее неоднородные комплексы, в координационной сфере которых одновременно присутствуют различные адденды, например молекулы воды и хлоро-группы. Схема последовательного замещения молекул воды во внутренней сфере гексаоквохромхлорида на ионы Cl^- приводится в табл. 31.

Таблица 31

Типы одноядерных комплексных соединений $\text{Cr}(\text{III})$,
содержащие в качестве аддендов H_2O и Cl^-

Тип соединения	Схема образования или изменения координационной сферы	Формула молекулы	Заряд и валентность комплекса	Число ионов, образующихся при растворении в воде одной молекулы	Наименование иона или молекулы
I	$\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \text{Cl}_3^-$	3+	4	Гексаоквохромхлорид
II	$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_5 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2+} \text{Cl}_2^-$	2+	3	Моноклоропентаквохромхлорид
III	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_5 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl} \end{array} \right]^{2+} - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$	1+	2	Дихлоротетраоквохромхлорид
IV	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right]^+ - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right]$	Молекула в водном растворе не распадается на ионы		Трихлортриаквохром
V	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right]^- - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_4 \end{array} \right]^- \text{Na}^+$	1-	2	Тетрахлордиаквохромат натрия
VI	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2)_2 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_4 \end{array} \right]^- - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\left[\begin{array}{c} (\text{OH}_2) \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_5 \end{array} \right]^{2-} \text{Na}_2^+$	2-	3	Пентакворомоноквохромат натрия
VII	$\left[\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \text{Cr} \\ \text{Cl}_5 \end{array} \right]^{2-} - \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$[\text{CrCl}_6]^{3-} \text{Na}_3^+$	3-	4	Гексахлорохромат натрия

На примере серии соединений, приведенных в табл. 31, можно проследить изменение знака и величины заряда (валентности) комплекса в зависимости от числа ионных аддендов в координационной сфере.

Нетрудно подсчитать, что заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей.

Так как молекулы воды не заряжены, ясно, что монохлоропентаквохром является двухвалентным катионом:

$$E = +3 - 1 = +2.$$

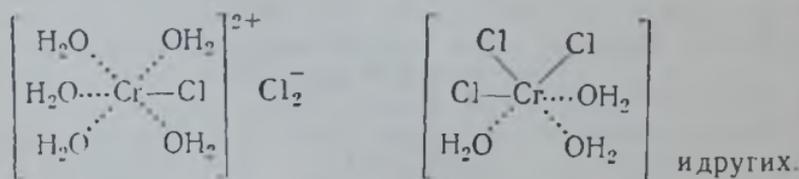
Аналогичное вычисление для трихлортриаквохрома показывает, что $E = +3 - 3 = 0$, то есть, что эта комплексная частица электронейтральна.

Заряд пентахлоромоноаквохрома равен:

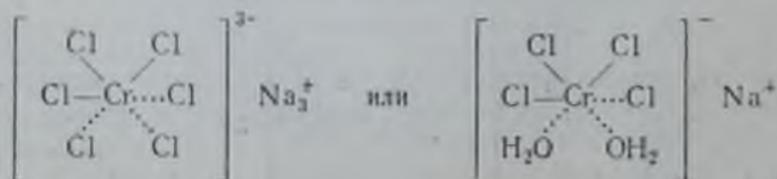
$$E = +3 - 5 = -2.$$

В этом последнем случае комплексная частица является двухвалентным анионом.

Структурные формулы комплексных частиц изображаются обычно несовершенным способом, предложенным А. Вернером. Этот способ, несмотря на его условность, до настоящего времени имеет широкое распространение. Связь между комплексообразователем и ионными аддендами изображается в виде сплошной черточки только при условии, если суммарный заряд этих последних не превышает валентности центрального иона координационной сферы, например в соединениях:



Для обозначения связи координационного центра с избыточными ионными аддендами, вызывающими изменение знака заряда комплексной частицы, используются пунктирные черточки, например в соединениях:



Этим же символом изображается взаимодействие между ионом-комплексообразователем и молекулярными аддендами.

Все ионы хлора, содержащиеся в водном растворе гексаквохромхлорида, можно осадить в виде серебряной соли. При добавлении азотнокислого серебра к монохлоропентаквохромхлориду или к дихлоротетраквохромхлориду в осадок выпадает только та часть Cl^- , которая связана в молекуле комплексного соединения ионногенно. Частицы Cl^- , расположенные во внутренней сфере, реагируют с ионами серебра только после разрушения комплекса.

В соединениях IV, V, VI и VII типов (табл. 28) Cl^- полностью «маскирован», то есть целиком связан в комплексных частицах и не может быть обнаружен при помощи реакций, характерных для хлор-иона.

Для доказательства координации ионов можно использовать также результаты измерений электропроводности раствора.

Известно, что молекулярная электропроводность различных соединений, распадающихся в водном растворе на одинаковое число ионов, выражается величинами одного и того же порядка.

Ниже в табл. 32 приводится зависимость средних показателей электропроводности миллимолярных растворов различных солей от числа ионов, которое образуется в результате диссоциации одной молекулы [2]:

Таблица 32

Зависимость электропроводности от числа ионов, образующихся из одной молекулы

Число ионов	2	3	4	5
Молекулярная электропроводность в обратных омах при 25°	99—131	235—279	408—432	528—558

На рис. 37 изображена зависимость электропроводности раствора комплексных солей от числа заряженных аддендов во внутренней сфере [3].

При диссоциации комплексных соединений I типа образуется 4 иона, II типа — 3 иона, III типа — 2 иона. Молекулы солей IV типа не диссоциированы. В результате перезарядки комплекса при дальнейшей координации заряженных аддендов электропроводность системы снова возрастает. Соли V типа диссоциируют на 2 иона, VI — на 3 и VII — на 4 иона.

Замещение одних аддендов другими обычно проявляется в изменении растворимости комплексного соединения, его окраски и т. д. Так, например, фиолетовый водный раствор гексаквохромхлорида при кипячении становится зеленым в результате замещения части комплексно связанных молекул воды ионами хлора. Изменение

кривой светопоглощения, которое при этом происходит, изображено на рис. 38 [11].

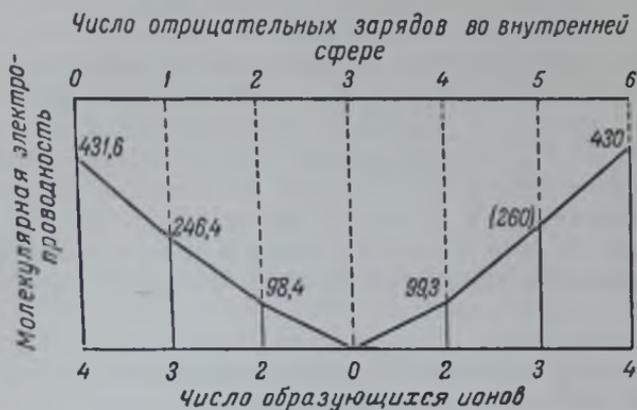


Рис. 37. Типичная зависимость молекулярной электропроводности ряда комплексных солей (конц. 0,001 моля/л) трехвалентного металла с координационным числом 6 от количества отрицательно заряженных заместителей во внутренней сфере комплекса

В качестве примера аддендов в рассмотренных выше комплексных соединениях Cr(III) фигурировали молекулы воды (акво-группы), а также ионы Cl⁻. Большая часть упомянутых комплексных солей была выделена в виде индивидуальных веществ.

Аналогичным образом удалось изолировать и другие индивидуальные комплексы Cr(III) с многочисленными аддендами в различных сочетаниях. Характерные примеры таких одноядерных соединений трехвалентного хрома приводятся ниже.

Так же, как молекулы воды, во внутренней сфере иона-комплексообразователя можно обнаружить и многие другие неионизированные соединения, например: аммиак, мочевины, пиридин, этилен-

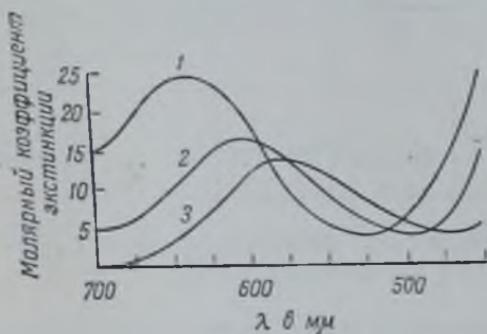


Рис. 38. Влияние числа координированных хлоридных групп на кривые светопоглощения в растворах хлоридов хрома:

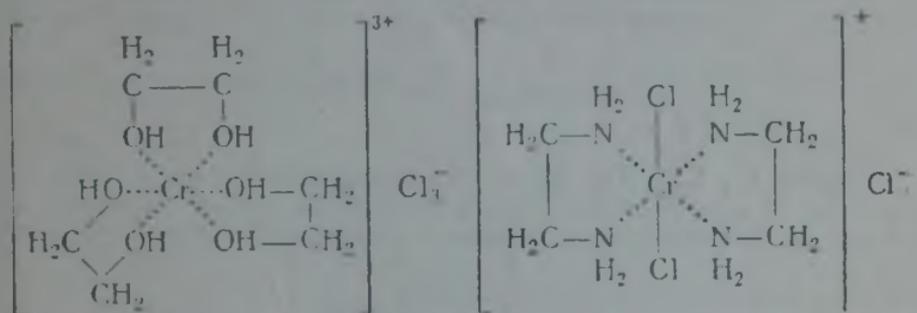
1 — [CrCl₂(H₂O)₄]Cl; 2 — [CrCl(H₂O)₅]Cl₂; 3 — [Cr(H₂O)₆]Cl₃

диамин, этанол, этиленгликоль, глицерин и т.д. Если в частице электронейтрального адденда имеется только одна полярная функциональная группа, каждая молекула занимает во внутренней сфере иона-комплексообразователя одно место. Это значит, что координационная емкость таких аддендов равна единице.

В качестве примера можно привести такие соли, как гексамминхромхлорид $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, трихлоротриэтанолхром $[\text{CrCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]$ и т. д.

Существует много комплексных соединений хрома, содержащих одновременно различные электронейтральные адденды. К их числу относится, например, триаквотриамминхромниодид $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ и т. д.

Координационная емкость электронейтральных аддендов, в структуре которых имеется несколько полярных функциональных групп, часто соответствует количеству этих последних. Например, выделены и изучены такие соединения, как триэтиленгликольхромхлорид, диэтилендиамминдихлорохромхлорид и др.:



Комплексные соединения этого типа, содержащие молекулярные или ионные адденды, которые занимают в координационной сфере два места, именуются клешневидными.

Координационная емкость аддендов не всегда равна числу полярных функциональных групп их структуры. Известны также комплексные соединения, у которых такое соответствие отсутствует.

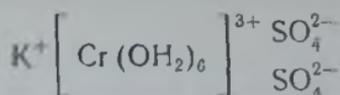
Например, в молекуле мочевины имеется три полярные функциональные группы. Поэтому можно было бы ожидать, что внутренняя сфера хромового комплекса будет содержать не более двух молекул $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$. В действительности установлено образование гек-

сакарбамидохромхлорида $[\text{Cr}(\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array})_6]\text{Cl}_3^{3+}$. Точно так же каждая

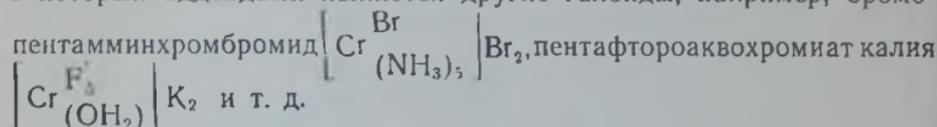
молекула глицерина занимает в координационной сфере не три места, а только два. Установлено существование соединения три-

глицеринхромхлорида $[\text{Cr}(\text{OH}-\text{CH}_2)_2(\text{OH}-\text{CH})_2]\text{Cl}_3^{3+}$.

Среди соединений трехвалентного хрома, в координационной сфере которых содержатся только аква-группы, одним из важнейших являются хромокалиевые квасцы. Впервые эта соль, так же как и ряд других простейших соединений хрома, была получена и описана А. А. Мусиным-Пушкиным в конце XVIII столетия [12]:

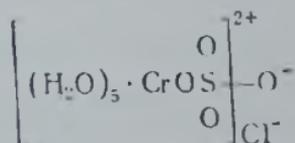


Ионные адденды комплексных соединений трехвалентного хрома также разнообразны, как и молекулярные. Помимо солей, содержащих в координационной сфере ионы Cl^- , которые были рассмотрены в табл. 31, известен целый ряд аналогичных комплексных частиц, в которых аддендами являются другие галогены, например, бром-



Помимо F^- , Cl^- , Br^- , J^- , в координационную сферу иона Cr^{3+} вступают и другие неорганические анионы кислот, содержащих фосфор, азот, серу и т. д. Выделены, например, такие соединения, как нитратопентаминхромиодид $\left[\text{Cr} \begin{matrix} \text{NO}_3 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{matrix} \right] \text{J}_2$ и др.

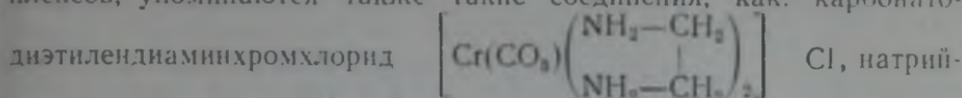
Для химии кожевенного производства особенно большое значение имеют комплексные соединения, образующиеся в результате взаимодействия Cr^{3+} с анионами серной кислоты, которые обычно занимают в координационной сфере хрома два места, как, например, в молекулах дисульфатодиаквохромикислоты $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}$ или трисульфатохромикислоты $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]\text{H}_3$ и др. Менее типичными являются соединения, в которых координационная емкость SO_4^{2-} равна единице. К таким комплексным молекулам относится, например, сульфатопентаквохромхлорид



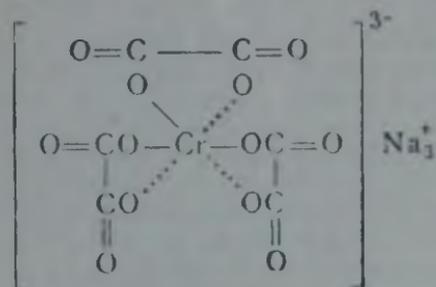
Ионными аддендами очень многих выделенных из раствора и изученных комплексных соединений трехвалентного хрома являются анионы слабых кислот, например угольной, синильной, роданистоводородной, сернистой, азотистой, а также органических соединений жирного и ароматического рядов, содержащих карбоксильную группу.

Особенно подробно изучены комплексные соединения трехвалентного хрома, в координационной сфере которых содержится от одного до шести анионов роданистоводородной кислоты CNS^- .

В монографиях и обзорах, посвященных химии хромовых комплексов, упоминаются также такие соединения, как: карбонато-

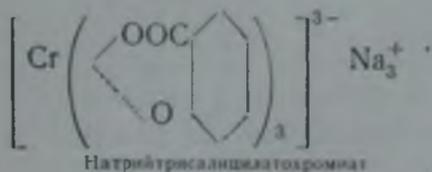


гексацианохромат $[Cr(CN)_6] Na_3$, нитритопентамминхромхлорид $[Cr(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$, упомянутый уже натрийгексаформиатохромат $[Cr(HCOO)_6] Na_3$ и т. д. Анионы многоосновных карбоновых кислот, реагируя с ионом-комплексообразователем, образуют циклические «клетшевидные» структуры. Одним из таких клетшевидных соединений является, например, натрийтриоксалатохромат



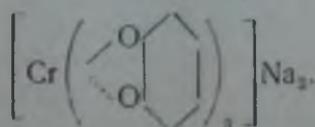
Установлено также образование одноядерных хромовых комплексов, в которых содержится 2 и 1 остаток шавелевой кислоты.

В клетшевидном соединении натрийтрисалицилатохромат анион салициловой кислоты является двухосновным. Второй отрицательно заряженной группой в данном случае является кислород фенольного гидроксила.

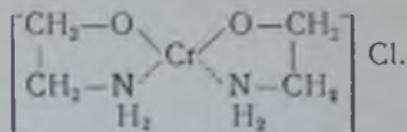


При взаимодействии Cr^{3+} с пирокатехином $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array} \right)$ это со-

единение реагирует как двухосновная кислота. При этом образуется натрийтрипирокатехинохромат

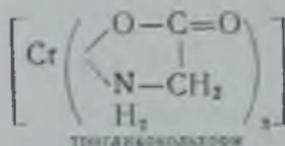


Фенольные гидроксилы ионизированы в большей степени, чем алифатические окси-группы, при координации которых заряд комплексной частицы обычно не изменяется. Однако из этой закономерности также имеются исключения. Например, в координационно ненасыщенном комплексе, содержащем две молекулы этаноламина, спиртовые гидроксилы ионизированы.



Клешневидные структуры часто называют внутрикомплексными, отождествляя эти два термина. Однако правильнее именовать внутрикомплексными только соединения, содержащие бифункциональные адденды, у которых одна группа координируется как анион, а другая не влияет на заряд внутренней сферы.

Типичным примером такого внутрикомплексного соединения являются продукты взаимодействия Cr^{3+} с гликоколем и другими альфа-аминокислотами, которые впервые были описаны Л. А. Чугаевым [13] и подробно изучены в СССР Л. М. Волштейном [10].



Образование окрашенных или малорастворимых внутрикомплексных соединений широко используется в аналитической практике [14, 15, 16].

Строение неоднородных комплексов, которые характеризуются одновременным присутствием во внутренней схеме двух или большего количества различных аддендов, зависит также от их расположения по отношению к иону-комплексобразователю. В соединениях с координационным числом 6 адденды расположены у вершин октаэдра, в центре которого находится ион трехвалентного хрома (рис. 39).

Допустим, например, что во внутренней сфере содержится 2 ацидо-группы, а остальные 4 места координационной сферы заняты двумя молекулами воды.

В этом случае возможны две изомерные формы комплексного соединения — цис и транс.

В первом случае аква-группы расположены у смежных углов октаэдра, во втором — у противоположных, то есть на одной прямой с центральным атомом внутренней сферы. Опыт показывает, что кристаллы цис-диакводиэтаноламинхромхлорида окрашены в оранжево-красный цвет, а кристаллы транс-изомера того же соединения — в оранжево-коричневый.

С увеличением числа аддендов разного строения, одновременно присутствующих во внутренней сфере, возможность получения геометрических изомеров еще более возрастает.

Наряду с одноядерными соединениями трехвалентного хрома, типичные представители которых были приведены выше, различным исследователям удалось изолировать также ряд многоядерных комплексов. К таким частицам относится ряд сульфатохром-комплексов, например, три-сульфатогексаакводихром

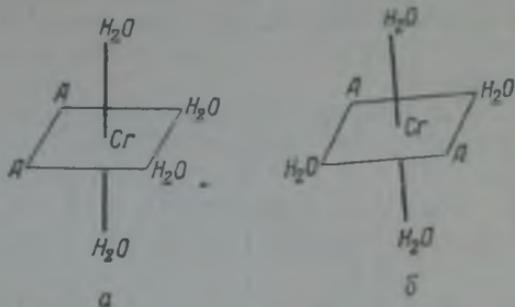
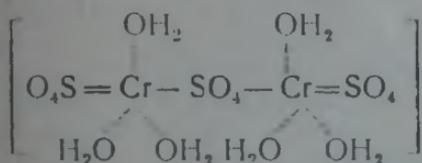
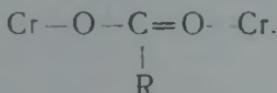


Рис. 39. Цис-транс-изомерия хромацидо-комплексов (А-ацидо-группы)
а - цис-форма; б - транс-форма

В этом соединении связь между ионами Cr^{3+} осуществляется через посредство двухвалентного кислотного остатка SO_4 .

Мостиками между атомами-комплексообразователями могут являться не только анионы многовалентных кислот, но и карбоксильные группы, как, например, в ацидоаквотрихром-ионах. В этих соединениях связь между ионами Cr^{3+} осуществляется при помощи двух или трех мостиков:



К ионам этого типа относятся:

- гексаацетатодиаквотрихром $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$,
- пентаацетатотриаквотрихром $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$,
- гексаформиатодиаквотрихром $[\text{Cr}_3(\text{HCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ и другие.

Известны также аналогичные комплексные ионы, содержащие остатки других кислот того же гомологического ряда (до нониловой), а также анионы кислот: бензойной, бромуксусной и циануксусной [2].

Несмотря на то, что структура указанных выше трихром-комплексов точно не установлена, их образование является бесспорным доказательством возможности координации одной и той же карбоксильной группы двумя ионами Cr^{3+} .

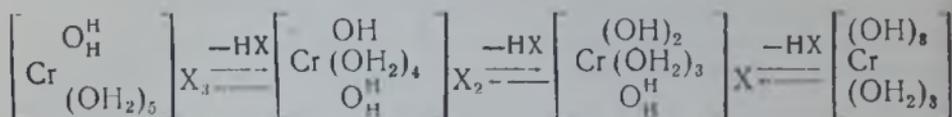
2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА, СОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСО- И ОЛ-ГРУППЫ

Все рассмотренные выше адденды комплексных соединений хрома являются анионами различных кислот или электронейтральными молекулами. Наряду с координированными частицами

этих двух типов во внутренней сфере хромового комплекса часто можно обнаружить также ионы OH^- (гидроксо-группу), образующиеся в результате гидролиза или внедряющиеся в комплекс путем замещения различных других аддендов.

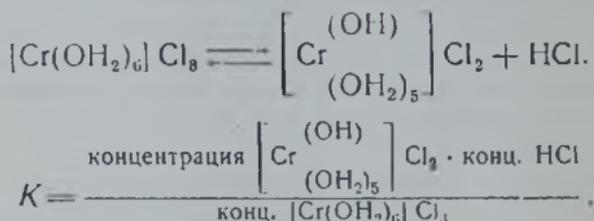
Причиной гидролиза в данном случае является отщепление от координированных молекул воды ионов H^+ вследствие их отталкивания центральной частицей комплекса, несущей одноименный заряд [2].

Реакция гидролиза комплексных солей хрома, содержащих акво-группы, может быть изображена следующей схемой:



В этой схеме X — одновалентный анион.

Количественным показателем процесса образования во внутренней сфере аквокомплексов групп OH является константа гидролиза (K). Для того, чтобы показать принцип ее расчета, напомним уравнение первой степени гидролиза гексаквохромхлорида:

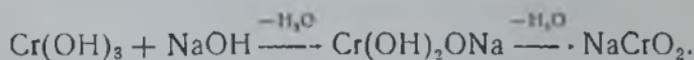


Так как HCl полностью диссоциирована, а концентрации гидроксопентаквохромхлорида и соляной кислоты в правой части уравнений равны, можно написать:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{конц.} \left[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6 \right] \text{Cl}_3}$$

Как показал Н. Бьеррум, при 25° константа гидролиза рассмотренной выше реакции равна $0,89 \cdot 10^{-4}$.

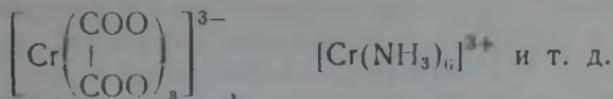
Максимальное количество ионов OH^- в координационной сфере $\text{Cr}(\text{III})$ не превышает трех. В присутствии избытка щелочи гидроксид хрома превращается в растворимые в воде хромиты:



Соли, во внутренней сфере которых, наряду с другими аддендами, содержатся гидроксо-группы, именуются основными. Смещению равновесия в направлении образования основных солей способствует добавление к водному раствору щелочей, нейтрализующих кислоту, которая отщепляется в результате протекающей реакции.

Иногда считают, что рассмотренный выше механизм образования основных хромовых солей путем гидролиза является единственно возможным.

Однако с этой точки зрения нельзя объяснить появление ионов OH^- во внутренней сфере многочисленных комплексов, не содержащих аква-групп, например в гексацито-, гексаммино- или ацидо-амминокомплексах, например, в ионах:

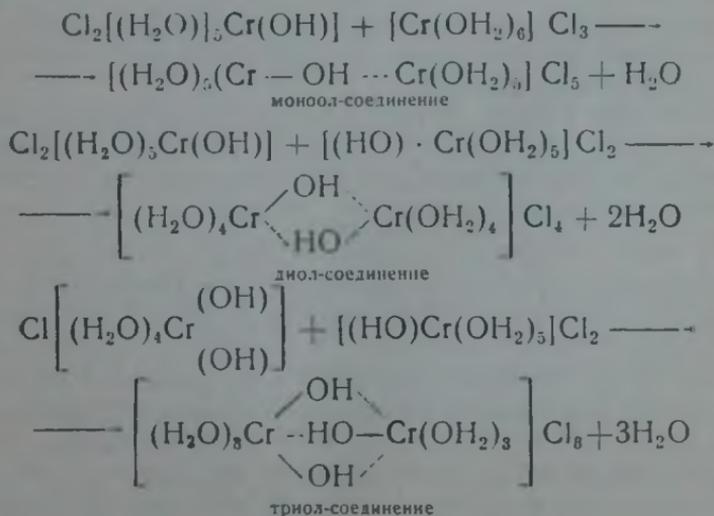


В действительности известно, что соединения, содержащие эти адденды, в щелочной среде при повышении температуры разрушаются.

При этом в осадок выпадает нерастворимая в воде гидроокись хрома. Таким образом, можно констатировать, что ион OH^- появляется во внутренней сфере комплексов не только в результате гидролиза аква-групп, но и вследствие замещения других аддендов.

Примером одноядерной основной соли трехвалентного хрома, выделенной в чистом виде, может служить гидроксодиаквотриамминхромхлорид $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{Cr}(\text{OH}_2)_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$. Количество известных соединений этого типа очень незначительно. Это объясняется их нестойкостью. После появления во внутренней сфере комплекса гидроксо-группы, обладающей координационной емкостью, равной единице, она теряет первоначальные свойства в результате процесса, именуемого олификацией или образованием ол-соединений. В таких комплексах ион OH^- именуется ол-группой и обладает координационной емкостью, равной двум.

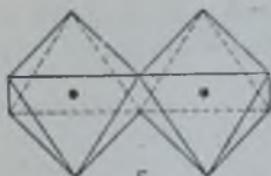
Реакции олификации могут быть изображены следующими схемами:



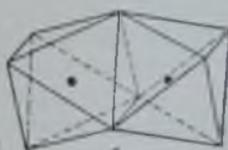
Максимальное число ол-групп, соединяющих два иона Cr^{3+} , не может превышать трех. Это соответствует тому, что координационные сферы ионов комплексообразователей имеют форму двух октаэдров с одной общей вершиной, с общим ребром или общей гранью.



а



б



в

Рис. 40. Двухъядерные хромовые комплексы с мостиками между комплексообразователями:

а — с одним; б — с двумя;
в — с тремя мостиками

Большее число вершин двух смежных октаэдров одновременно сблизить невозможно (рис. 40).

Совершенно очевидно, что в результате реакций, аналогичных вышеприве-

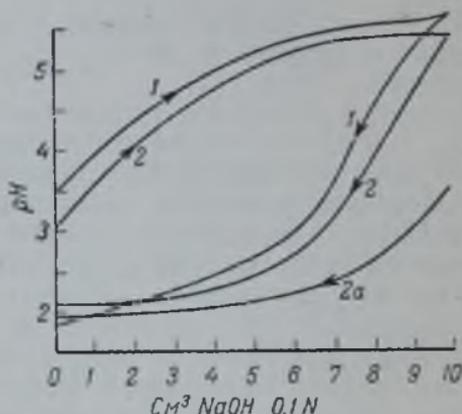


Рис. 41. Кривые прямого и обратного титрования хромнитрата и хромсульфата: 1—сульфат хрома; 2 — нитрат хрома; 2а — нитрат хрома через 7 суток

денным, могут возникать не только двухъядерные комплексы, но и соединения, во внутренней сфере которых содержится большее число ионов-комплексообразователей.

Ол-группа отличается от гидроксо-группы не только координационной емкостью, но и тем, что она не участвует в гидролитическом равновесии, характерном для гидроксо-соединений. Это равновесие можно изобразить следующей схемой:



В результате олификации ион OH^- в большей или меньшей степени утрачивает способность реагировать с кислотой, выделяющейся в результате гидролиза аква-группы. Поэтому одним из следствий олификации является дополнительный гидролиз и образование в системе свободной кислоты. Например, значение рН дигидроксо-

тетрааквохромнитрата $[(H_2O)_4Cr(OH)_2]NO_3$, кривые титрования которого приведены на рис. 41, непосредственно после введения в комплекс гидроксо-групп равнялось 5,3. Через 7 суток стояния при комнатной температуре величина рН снизилась в результате олификации до 3,6. Неолифицированные группы ОН, содержащиеся в комплексном соединении, при подкислении раствора немедленно превращаются в аква-группы. Аналогичная реакция в олифицированных соединениях происходит лишь после того, как под влиянием кислоты ол-группа превращается в гидроксо-группу, то есть после того как произойдет деолификация. Этот процесс протекает очень медленно. Поэтому, как показано на рис. 41, кривые прямого и обратного потенциометрического титрования комплексных солей хрома не совпадают [5]. Разрыв между кривыми прямого и обратного титрования тем больше, чем позднее проводится это последнее. Особенно быстро протекает процесс олификации при повышенной температуре. Еще одним важным следствием олификации хромовых комплексов является увеличение их молекулярного веса, значения которого были рассчитаны по скорости диффузии. Эти данные приводятся в табл. 33 [5].

Таблица 33

Влияние олификации солей хрома на молекулярный вес комплексных частиц

Число групп ОН на 1 ион Cr^{3+}	Средний молекулярный вес			Число атомов хрома в 1 молекуле		
	нитратов хрома	хлоридов хрома	сульфатов хрома	нитрата хрома	хлорида хрома	сульфата хрома
0	346	267	608	1	1	2
1	442	484	796	1,7	2,3	3,7
1,5	758	737	947	3,4	4,0	5,2
2	4080	1700	—	22,1	10,8	—

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что с увеличением числа групп ОН в комплексе степень олификации растет. Молекулярный вес основных хромхлоридов и нитратов ниже, чем хромсульфатов. Очевидно, в этих соединениях мостиками между ионами-комплексобразователями одной и той же внутренней сферы являются не только ол-группы, но и остатки серной кислоты.

Влияние различных факторов на степень олификации основных солей хрома, а также на скорость этого процесса подробнее рассматривается дальше (см. стр. 160).

3. ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОСТИ И СТЕПЕНИ ОЛИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Для дубления кожи обычно применяются основные соли хрома. Поэтому количественная характеристика содержания комплексно связанных групп ОН имеет первостепенное значение и широко используется не только в исследованиях, но и для повседневного химического контроля процессов хромового дубления [3, 17, 18, 19].

Общераспространенная методика определения основности применима при анализе только таких растворов, в которых содержатся катионные или незаряженные хромовые комплексы, и имеет косвенный характер. Для расчета основности раствора выполняется два определения:

а) оксидометрическим методом определяется общее количество хрома;

б) путем титрования горячего разбавленного раствора щелочью в присутствии фенолфталеина определяется общее количество кислоты.

По этим данным кислотность раствора M может быть выражена следующим образом:

$$M = \frac{y}{x} \cdot 100, \quad (\text{III}, 1)$$

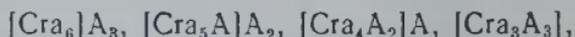
где x — количество эквивалентов хрома (один атом хрома соответствует трем эквивалентам); y — количество эквивалентов кислоты в системе. При этом явление олификации игнорируется.

Если в комплексе имеются группы ОН, количество эквивалентов кислоты в системе, естественно, должно быть меньше, чем количество эквивалентов хрома. Эта разность используется для приближенной характеристики основности раствора солей трехвалентного хрома.

Таким образом, основность B , или число основности раствора, выраженное в %:

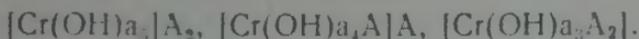
$$B = 100 - M = 100 - \frac{y}{x} \cdot 100 = 100 \frac{x - y}{x}. \quad (\text{III}, 2)$$

При титровании щелочью горячих разбавленных растворов соединений хрома нейтрализуется не только ионогенно связанная кислота, но в результате разрушения комплекса реагируют и координированные кислотные адденды. Поэтому все соединения типов



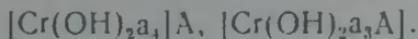
где: a — молекулярные адденды, A — одновалентные анионы, имеют кислотность, равную 100%, и число основности, равное 0.

При наличии в комплексах по одной группе ОН на каждый атом хрома аналогичный ряд соединений имеет следующий вид:



В этих комплексах кислотность равна $66\frac{2}{3}\%$, а число основности — $33\frac{1}{3}\%$.

Для соединений с двумя группами OH можно построить следующий ряд:



Кислотность комплексов этого типа равна $33\frac{1}{3}\%$, а основность — $66\frac{2}{3}\%$.

Очевидно также, что кислотность гидроокиси хрома равна 0, а число основности этого соединения — 100%.

В тех случаях, когда хромовый комплекс заряжен отрицательно, то есть когда во внутренней сфере содержится более трех отрицательных аддендов (анионов кислот и групп OH), описанный выше метод определения кислотности и числа основности неприменим.

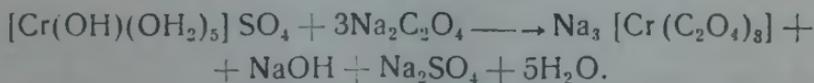
Для примера попробуем рассчитать кислотность и число основности следующего соединения:



Непосредственное сопоставление количества групп OH и эквивалентов хрома указывает на то, что основность этого соединения равна $33\frac{1}{3}\%$, в то время как в результате расчета по данным анализа при помощи вышеприведенной формулы можно сделать ошибочный вывод, что число основности равно 0.

Общепринятый метод определения числа основности дает не вполне точные результаты также в том случае, если в катионных или незаряженных комплексах содержатся ионные адденды, обладающие повышенной координационной активностью. Несмотря на то, что титрованию щелочью подвергаются подогретые растворы, в осадок выпадает не гидроокись, содержащая 3 группы OH на каждый атом хрома, а соединение, в составе которого имеется меньшее количество гидроксидов и, кроме того, присутствуют ацидо-группы.

Поэтому заслуживает внимания определение числа основности путем обработки раствора избытком оксалата натрия [19]. При этом образуется триоксалатохромат Na и отщепляется 1 моль едкого натра на каждый моль гидроксо- или ол-групп в хромовом комплексе:



Образующаяся щелочь нейтрализуется кислотой, которая вносится в раствор одновременно с оксалатом. Избыток кислоты после завершения реакции оттитровывается.

Наиболее существенным дефектом методов определения числа основности растворов хромовых солей является то, что при анализе этим способом полностью игнорируется явление олификации комплексных частиц и связанный с ним дополнительный гидролиз.

Принятые при определении числа основности раствора методы титрования не дают возможности отличить анионы хромового комплекса (ионогенно и координационно связанные) от свободной кислоты, которая отщепилась в результате дополнительного гидролиза при олификации.

Для определения этой избыточной кислоты были предложены различные методики индикаторного, кондуктометрического и потенциометрического титрования [3, 5, 20].

Однако даже при интерпретации данных, полученных путем титрования более совершенным, кондуктометрическим методом, возникают серьезные осложнения. Поэтому при изучении хромового дублирования для характеристики используемых соединений обычно применяется методика определения числа основности раствора. Действительную основность хромовых комплексов, определенную с учетом олификации, часто именуют степенью основности.

Результаты сопоставления чисел основности раствора и значений основности хромовых комплексов, несмотря на недостаточную надежность этих последних, все же свидетельствуют о возможности значительных расхождений. Ниже (табл. 34) приводятся данные, которые относятся к растворам хромокалиевых квасцов, содержащих 10 г хрома в 1 л и разное количество щелочи. Перед анализом растворы были подвергнуты кипячению [5].

Таблица 34

**Расхождение между числами и степенями основности
в прогретых растворах хромовых солей**

Число основности в растворе в %	0	16	28,2	37,9
Степень основности в %	22	24	31,4	40,1

Для количественного определения степени олификации хромовых комплексов используется то, что ол-группы реагируют с кислотой значительно медленнее, чем гидроксо-группы.

Для анализа, прежде всего, путем титрования определяется число основности раствора хромовой соли по отношению к числу эквивалентов хрома. К другой порции раствора добавляется количество соляной кислоты, достаточное для полной нейтрализации всех комплексно связанных групп ОН (то есть гидроксо- и ол-групп).

При этом гидроксо-группы немедленно нейтрализуются, а количество кислоты, соответствующее ол-группам, может быть определено путем обратного титрования, которое проводится при комнатной температуре.

Степень олификации (S) вычисляется по следующей формуле [3]:

$$S = \frac{b - a}{a - a} \cdot 100\%, \quad (III, 3)$$

где: a — число миллиэквивалентов HCl , добавленное к раствору непосредственно перед титрованием; b — число миллиэквивалентов щелочи, израсходованное при обратном титровании, проведенном без подогревания; a — число эквивалентов $NaOH$, израсходованное при обратном титровании раствора, подвергнутого кипячению.

При определении степени олификации титрование часто проводится кондуктометрическим методом.

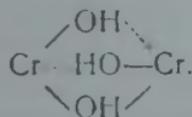
В некоторых случаях прочность мостиков, соединяющих ионы Cr^{3+} одной и той же координационной сферы, настолько велика, что они не разрушаются даже после длительного кипячения раствора в присутствии избытка соляной кислоты.

Ниже приводятся результаты одного из таких опытов [21].

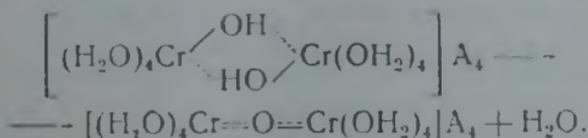
В раствор основного хромнитрата было введено количество HCl , эквивалентное числу групп OH в комплексе. Обратное титрование было произведено немедленно. Степень олификации оказалась равной 4,3%.

В параллельном опыте обратное титрование кислоты было произведено после кипячения раствора основного нитрата хрома в течение 6 час. Степень олификации в этом случае равнялась 48,5%.

Такое упрочнение многоядерных хромкомплексов можно объяснить образованием трех ол-мостиков между двумя ионами Cr^{3+} :



Существует также предположение, что устойчивость некоторых многоядерных хромкомплексов к действию кислоты возрастает вследствие превращения ол-соединений в оксо-соединения, в которых ионы Cr^{3+} связаны не посредством групп OH , а кислородными мостиками. Это превращение можно изобразить следующей схемой:



Достаточно надежного критерия для разграничения ол- и оксо-соединений хрома не существует. Возможность образования этих последних в водном растворе сомнительна [22].

4. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Возникновение соединений между ионом-комплексобразователем и различными заряженными или электронейтральными частицами, присутствующими в растворе, далеко не во всех случаях удается доказать путем выделения и исследования индивидуального продукта взаимодействия. Чаще всего в растворе возникает сложное равновесие, в котором участвуют комплексные частицы, содержащие различные адденды. Например, при растворении гексаквохромхлорида в воде можно обнаружить, что в состоянии равновесия в системе, кроме этого соединения, будут присутствовать и хлоропентаквохромхлорид и дихлоротетраквохромхлорид. Соотношение между количеством этих соединений будет зависеть от концентрации и температуры раствора. Эти данные приведены в табл. 35 [5].

Таблица 35

Влияние концентрации и температуры на равновесие в водных растворах хромхлоридов

Температура в °	Концентрация в молях	Общее количество хрома (в %), содержащегося в виде		
		$[\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Cr}(\text{OH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
25	1,06	85,3	12,2	2,5
25	0,01	99,75	0,25	—
100	1,06	46,2	54,6	0
100	0,42	26	52	22
100	0,32	20	57	23
100	0,27	10	52	38
100	0,16	2,4	47,2	50,4

В рассмотренной выше сравнительно простой системе имеется только два типа частиц, обладающих способностью координироваться во внутренней сфере комплекса, и все же в состоянии равновесия были обнаружены три различных соединения.

В аналогичных системах, содержащих более двух ионизируемых или гомеоплярных компонентов, идентифицировать все разновидности комплексных частиц, образующихся в состоянии равновесия, обычно не удается. Особенно большие осложнения возникают, если во внутренней сфере присутствуют группы OH^- или другие адденды, способствующие превращению одноядерных комплексов в многоядерные.

Все отрицательно заряженные частицы или атомные группы, координированные во внутренней сфере комплекса, то есть анионы

кислот, атомы кислорода диссоциированных гидроксидов органических соединений, а также гидроксо-группы и ол-группы, именуются негативизирующими аддендами.

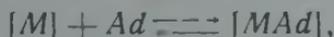
Данные, приведенные в табл. 35, свидетельствуют также о том, что частицы в растворах комплексных соединений хрома не только разнообразны, но и крайне изменчивы. В результате изменения концентрации и температуры раствора равновесие в системе сильно смещается.

Такое многообразие образующихся соединений и их лабильность обусловлены различиями энергии и даже механизма координации ионов и молекул раствора, окружающего комплексную частицу, в его внутренней сфере.

В примере, который был приведен в табл. 35, координация молекул воды и ионов хлора определяется следующими схематизированными уравнениями равновесия:



или, в общем виде:



где $[M]$ — ион-комплексообразователь и Ad — адденд.

Разумеется, что в реальных системах равновесие осложнено гидратацией ионов металла-комплексообразователя и координируемых частиц в свободном состоянии.

Константа равновесия K этой схематической реакции равна:

$$K = \frac{C_{[AdM]}}{C_M \cdot C_{Ad}}, \quad (\text{III}, 4)$$

где C_M и C_{Ad} — концентрация исходных частиц, участвующих во взаимодействии, а

C_{AdM} — концентрация образовавшегося соединения.

Эту константу, по аналогии с константой сорбционной активности, которая выводится из аналогичного уравнения, можно назвать константой координационной активности или координационной устойчивости. В исследованиях, посвященных комплексным соединениям, очень часто для характеристики взаимодействия используется обратная величина константы координационной активности, именуемая константой нестойкости [1, 2].

Если константа координационной активности известна, легко вычислить разность свободных энергий системы до и после реакции (ΔF) [23].

$$\Delta F = RT \ln K, \quad (\text{III}, 5)$$

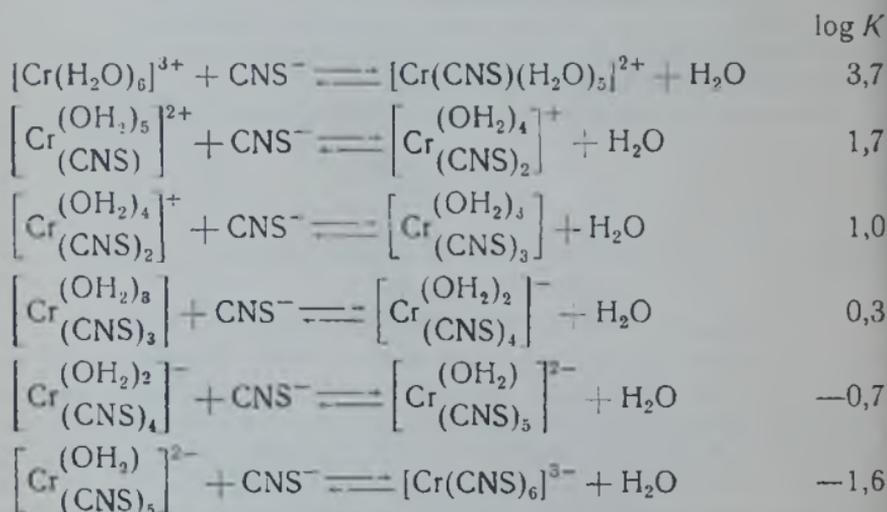
где: R — газовая константа; T — абсолютная температура и K — константа координационной активности, при вычислении которой значение концентрации продукта реакции находится в числителе.

Используя уравнения термодинамики, можно показать, что разность свободных энергий системы до и после реакции является мерой сродства между веществами, которые в ней участвуют. Термин «сродство» в данном случае обозначает совокупность химических и физических условий, создающих возможность взаимодействия.

Таким образом, путем сопоставления логарифмов констант равновесия можно охарактеризовать сродство различных аддендов к центральному иону координационной сферы. Определение этих констант производится при помощи различных, главным образом электрохимических и оптических методов [2, 15, 24].

Реакции взаимодействия между Cr^{3+} и различными присоединенными к нему атомными группами, для которых вычислены константы координационной активности, очень немногочисленны [24]. Тем не менее, из этих данных можно сделать ряд важных выводов. Установлено, например, что при постепенном заполнении координационной сферы одинаковыми аддендами сродство центрального иона к частицам того же типа уменьшается. Это подтверждается значениями логарифмов констант равновесия реакций последовательной координации во внутренней сфере Cr^{3+} шести анионов роданистоводородной кислоты, которые приводятся ниже [24].

Схемы реакций:



Помимо констант отдельных ступеней равновесия для характеристики сродства между центральным ионом и последовательно координируемыми однородными аддендами, можно использовать обобщенную константу, которая вычисляется по следующей формуле:

$$K_{\text{ср}} = \sqrt[n]{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_n}, \quad (\text{III}, 6)$$

где: n — координационное число центрального иона; $K_1, K_2 \dots$
 $\dots K_n$ — константы последовательных ступеней равновесия.

Аналогичные изменения энергии взаимодействия, как и в рассмотренной выше системе, установлены и в ряде других реакций образования комплексных соединений [24]. Однако существуют и некоторые отступления от общей закономерности. Например, логарифм константы комплексной активности, характеризующий энергию взаимодействия с ионом серебра первой молекулы аммиака при образовании $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, равен 3,20, второй молекулы аммиака — 3,83.

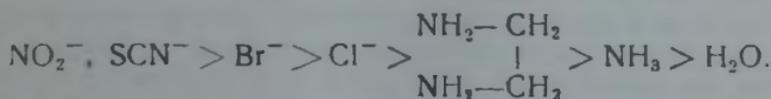
В этом последнем случае ярко проявилась лабильзация внутренней сферы комплекса — координация первого адденда усилила сродство между центральным ионом и второй координированной частицей.

Возможность лабильзации внутренней сферы в результате присоединения к центральному иону некоторых аддендов была открыта в 1926 г. И. И. Черняевым. Он показал, что в комплексных частицах, имеющих форму октаэдра или квадрата, на химическую подвижность и реакционную способность любого внутрисферного заместителя, а также на прочность его связи с центральным атомом металла, сильно влияет природа адденда, занимающего транс-положение.

Координация ионов NO_2^- , CN^- , SCN^- и др. особенно облегчает замещение и вытеснение аддендов, расположенных в транс-положении [25]. Это явление именуется закономерностью транс-влияния. Особенно подробно оно было изучено на примере различных соединений платины, но, по мнению И. И. Черняева, тот же эффект обнаруживается и у производных хрома [26]. В этом последнем случае исследование пространственного расположения аддендов сильно осложнено возможностью их внутрисферной перегруппировки.

В дальнейшем закономерность транс-влияния была подтверждена и обоснована многочисленными работами ряда других советских исследователей, а также распространена на явления термического распада комплексов [1, 2, 27, 28].

И. И. Черняев показал, что в комплексных соединениях платины и некоторых родственных ей элементов отдельные адденды по интенсивности транс-влияния могут быть расположены примерно в следующей последовательности:



Важным фактором, усиливающим координационное сродство аддендов к центральному иону, является их участие в циклических (клевшевидных) структурах. Например, логарифм средней кон-

станты равновесия иона $\left[\text{Co} \left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_3 \right]^{+3}$ равен 1,69, а гексамин кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ равен 1,55 [4].

Как уже было отмечено, увеличение прочности комплексных частиц в результате образования циклических структур впервые было установлено в России Л. А. Чугаевым [29].

5. КООРДИНАЦИОННОЕ СРОДСТВО РАЗЛИЧНЫХ АДДЕНДОВ К ИОНУ Cr^{3+}

Значения констант координационной активности определены лишь для немногих соединений трехвалентного хрома, содержащих в качестве аддендов ионы Cl^- , CNS^- , OH^- . Ниже приводятся логарифмы обобщенных констант комплексной активности Cr^{3+} этих трех аддендов [24]:

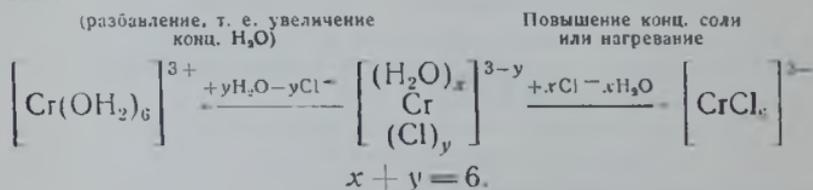
$$\text{OH}^- \log K_{cp} = 8,0.$$

$$\text{CNS}^- \log K_{cp} = 2,4.$$

$$\text{Cl}^- \log K_{cp} = -1,0.$$

Эти данные свидетельствуют о том, что группа OH^- связана в комплексе прочнее, чем анион роданистоводородной кислоты, а этот последний обладает значительно большим сродством к иону Cr^{3+} , чем Cl^- .

В тех случаях, когда значения констант неизвестны, качественное представление о сродстве к центральному иону тех или иных аддендов могут дать результаты их взаимного вытеснения из внутренней сферы. В простейших системах, таких как водные растворы гексаквохромхлорида, возможными «претендентами» на места в координационной сфере Cr^{3+} являются только ионы Cl^- и молекулы H_2O . Схематически это можно изобразить следующим образом:



Данные, которые были приведены в табл. 35, подтверждают, что при увеличении относительного количества молекул воды в системе, то есть при разбавлении раствора, равновесие сдвигается влево. Точно так же путем добавления какой-либо нейтральной соли, содержащей Cl^- , можно вызвать замещение аква-групп в координационной сфере на ионы галоида. Несмотря на то, что в рассматриваемой системе общее количество молекул воды во много раз превышает число анионов, некоторое количество этих последних

всегда можно обнаружить в координационной сфере трехвалентного хрома. Это свидетельствует о том, что Cl^- обладает к иону-комплексообразователю большим средством, чем молекулы воды.

В данном случае система содержит только две разновидности частиц, обладающих средством к иону-комплексообразователю.

Если в водном растворе одновременно присутствуют различные анионы или электронейтральные молекулы, способные координироваться, равновесие очень сильно осложняется.

Приступая к описанию равновесия в таких системах, рассмотрим следующий пример.

Допустим, что в водном растворе одновременно присутствуют ионы Cl^- и CNS^- в эквивалентных количествах. Совершенно очевидно, что из этих двух кислотных остатков во внутренней сфере трехвалентного хрома можно будет преимущественно обнаружить CNS , значение константы координационной активности которых выше.

Рассмотрим теперь аналогичную систему, в которой присутствуют эквивалентные количества анионов SO_4 и SO_3 . Константы их координационной активности неизвестны. Тем не менее, и в этом случае можно утверждать, что во внутренней сфере Cr^{3+} будет преимущественно обнаружен тот из анионов, который обладает большим средством к иону-комплексообразователю.

Для опыта, результаты которого приводятся ниже, к раствору одного моля $\text{K}^+[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавлено 2 моля Na_2SO_3 [4]. Все операции проводились при 18° . Через одни сутки в растворе была определена концентрация ионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Как уже было отмечено, координированные кислотные остатки без предварительного разрушения комплекса при анализе не обнаруживаются. В результате исследования рассматриваемой смеси во внутренней сфере хромового комплекса, помимо аква-групп, были обнаружены только анионы SO_3^{2-} в количестве 0,76 моля на каждый атом хрома, то есть 38% от всего числа ионов сернистой кислоты, введенной в раствор. В то же время оказалось, что ионы серной кислоты полностью осаждались из раствора обычными реагентами. Это значит, что в условиях данного опыта они были полностью вытеснены из координационной сферы иона-комплексообразователя. Следовательно, ионы SO_3^{2-} обладают к хромовому комплексу большим средством, чем ионы SO_4^{2-} .

Аналогичным образом можно сопоставить средство к центральному иону самых разнообразных аддендов.

Вполне понятно, что для сравнительной характеристики координационного средства к Cr^{3+} различных ионов и молекул по указанному выше принципу можно использовать только системы, в которых они содержатся в эквивалентных количествах.

Увеличивая концентрацию тех или иных координируемых частиц, можно создать условия, при которых они будут замещать во внутренней сфере другие адденды, даже в том случае, если эти последние обладают большим средством к иону-комплексообразователю.

Например, при очень большом избытке в системе анионов серной кислоты можно достичь замещения координированных ионов SO_3^{2-} ионами SO_4^{2-} .

Точно также повышение концентрации Cl^- и снижение количества анионов роданистоводородной кислоты приводит к полному или частичному разрушению комплексных частиц, состоящих из Cr^{3+} и CNS^- , и образованию хлорокомплексов.

Совершенно очевидно, что избыток тех или иных ионов или молекул, необходимый для полного вытеснения всех остальных аддендов, будет тем больше, чем меньшим сродством к иону-комплексобразователю обладает координируемый заместитель.

Изменение строения комплексной частицы трехвалентного хрома обычно влияет на окраску раствора, а также на интенсивность светологлощения. Для количественной характеристики этих изменений можно использовать определение погашения (экстинкции) [15, 30].

Если концентрация раствора и толщина не изменяется, погашение

$$D = \log \frac{J_0}{J}, \quad (\text{III}, 7)$$

где: J_0 — интенсивность падающего светового потока;
 J — интенсивность светового потока, проникшего через слой окрашенного прозрачного тела толщиной в 1 см.

Кривые, изображающие зависимость погашения от длины световых волн, обычно именуется спектрофотометрическими. Типичные кривые этого вида, полученные при исследовании ряда хлорохром-комплексов, были приведены на рис. 38 (стр. 128).

Изменение спектрофотометрической кривой сульфата хрома в результате добавления щавелевой кислоты изображены на рис. 42 [19].

Кривая, полученная при исследовании раствора, содержащего 8 молей щавелевой кислоты на 1 атом хрома, свидетельствует о том, что даже при таком незначительном избытке ионов $(\text{COO})_2^{2-}$ в системе присутствует исключительно триоксалатохромат.

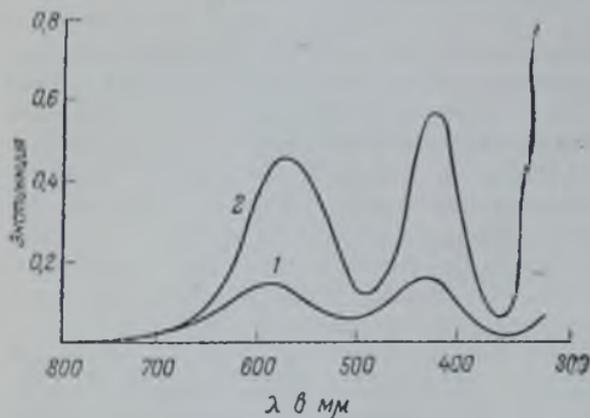


Рис. 42. Спектрофотометрическая кривая сульфата хрома и той же соли в присутствии щавелевой кислоты:
 1 — $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (0,05% Cr_2O_3); 2 — то же + 20 молей $(\text{COOH})_2$ на каждый моль Cr_2O_3 .

В этих условиях анион SO_4^{2-} и аква-группы из координационной сферы Cr^{3+} полностью вытеснены. Аналогичное вытеснение комплексно связанных анионов серной кислоты и молекул воды вызывает добавление к раствору сульфата хрома, также и других карбоновых кислот, например: муравьиной, уксусной, винной и т. д.

Однако для достижения максимального значения погашения, соответствующего полному насыщению координационной сферы Cr^{3+} этими анионами, требуется значительно больший избыток кислоты, чем при образовании триоксалатохромата. Изменение экстинкции раствора хромсульфата в присутствии различных количеств муравьиной, уксусной, винной и лимонной кислот, при длине световой волны 420 м μ , изображено на рис. 43 [19].

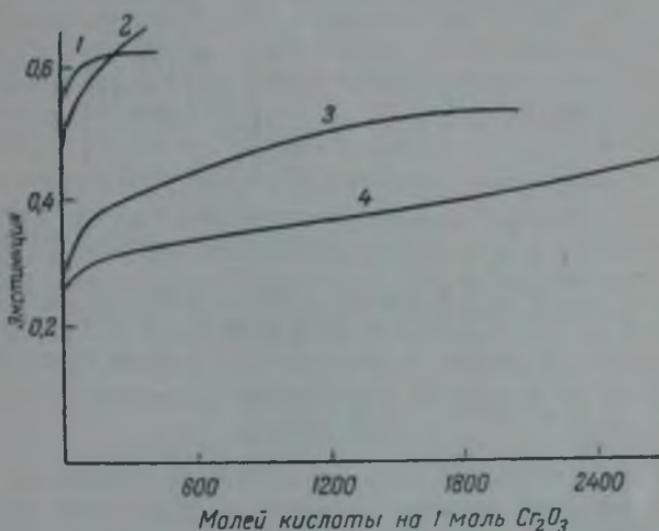


Рис. 43. Изменение экстинкции при $\lambda = 420$ м μ в растворах основного сульфата хрома в результате постепенного добавления анионов различных кислот:

1 — анион винной кислоты; 2 — анион лимонной кислоты; 3 — анион уксусной кислоты; 4 — анион муравьиной кислоты

Аналогичные, очень характерные результаты дает сопоставление погашения в зоне второго максимума спектрофотометрической кривой комплексных соединений хрома при длине волны около 580 м μ .

В табл. 36 приведены значения экстинкции, полученные в результате упомянутых выше и родственных им спектрофотометрических исследований [19]. Во всех случаях к раствору сульфата хрома было добавлено по 20 молей различных кислот на каждый атом хрома. Полученные результаты дают возможность сопоставить средство к иону-комплексообразователю ряда анионов.

Помимо упомянутых выше аналитических и спектрофотометрических методов для характеристики относительного средства различных аддендов координационной сферы трехвалентного хрома к иону-

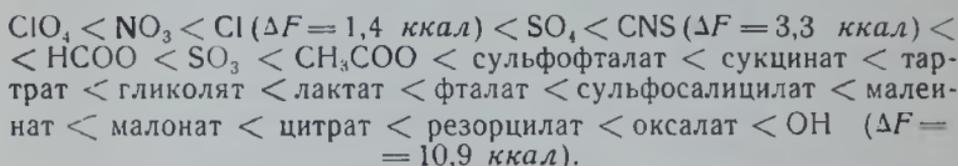
комплексообразователю могут быть использованы также результаты потенциометрического и кондуктометрического титрования, а также другие приемы исследования.

Таблица 36

Погашение в смесях хромсульфата и различных органических кислот (на каждый атом хрома добавлено 20 молей кислоты)

Наименование аниона кислоты	Погашение при длине волны	
	420 м μ	580 м μ
Щавелевой	1,16	0,930
Аминоуксусной (гликоколя)	0,649	0,840
Винной	0,56	0,578
Лимонной	0,520	0,547
Гликолевой	0,476	0,450
Уксусной	0,317—0,345	0,367—0,369
Монохлоруксусной	0,376	0,351
Муравьиной	0,296	0,327

Наиболее изученные адденды по их сродству к Cr^{3+} располагаются, примерно, в следующей последовательности [5, 22, 31]:



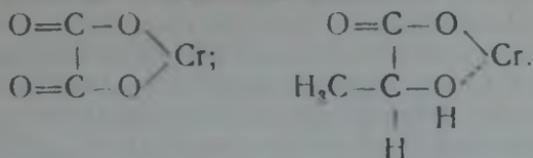
В скобках приведены немногочисленные известные величины изменения свободной энергии системы в результате координации кислотных остатков и группы OH . Вычисления произведены по усредненным значениям константы с учетом энергии гидратации свободных ионов [24].

Как отмечено выше, различные органические кислоты имеют неодинаковое координационное сродство к Cr^{3+} несмотря на то, что во всех случаях во взаимодействии с ионом-комплексообразователем участвует карбоксильная группа. До некоторой степени устойчивость различных ацидо-комплексов определяется константой диссоциации соответствующих кислот и возможностью образования устойчивых клешневидных структур [22].

С повышением константы диссоциации кислоты прочность ацидо-комплексов уменьшается. Так, например, анион уксусной кислоты обладает большим координационным сродством к Cr^{3+} , чем анион муравьиной кислоты, кислотный остаток сернистой кислоты координируется активнее, чем анион SO_4 , и т. д.

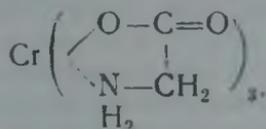
Многие многоосновные и оксикислоты обладают способностью к образованию клешневидных соединений.

Как показал Л. А. Чугаев, такие структуры во внутренней сфере комплексов обладают значительной прочностью при условии, если возникают пяти-, шести- и семичленные циклы. Эта закономерность обычно именуется правилом Чугаева. Пятичленные циклы образуются, например, при взаимодействии иона-комплексообразователя с анионами щавелевой и молочной кислот:

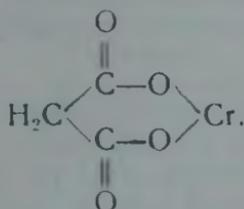


Сопоставление прочности лактатного и оксалатного комплексов свидетельствует о том, что циклы, в которых участвует одновременно кислород окси-группы и карбоксил, менее устойчивы, чем клешневидные структуры, образуемые дикарбоновыми кислотами.

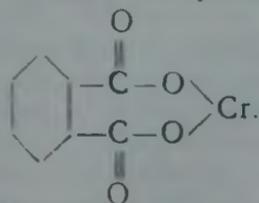
Прочные пятичленные внутрикомплексные соединения образуются при взаимодействии Cr^{3+} с гликоколем.



В качестве примера шестичленного цикла можно привести клешневидное соединение иона-комплексообразователя с малоновой кислотой:



Семичленный цикл возникает в комплексах, которые образует ион фталевой кислоты, а также янтарной, фумаровой и др.



При взаимодействии солей трехвалентного хрома с ароматическими соединениями, содержащими окси-группы и карбоксильные группы в орто-положении друг к другу, окси-группу в ортоположении к азо-группе и др., образуются нерастворимые в воде прочные клешневидные комплексы. Эта реакция используется при протравном крашении хлопчатобумажных волокон и тканей [32].

Помимо частиц, внесенных в приведенный выше перечень, известны комплексные соединения Cr^{3+} , содержащие многие другие анионы, а также неионизированные молекулы. Можно отметить, например, комплексы, содержащие остатки фосфорной, азотистой и угольной кислот, а также молекулы аммиака, мочевины и т. д. Положение этих аддендов в ряде, характеризующем координационное сродство, не установлено.

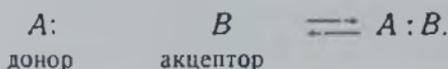
Как уже было отмечено, многочисленные ионы и молекулы, обнаруживаемые во внутренней сфере Cr^{3+} , различаются не только по своему сродству к иону-комплексобразователю, но и по механизму взаимодействия [1, 2].

Из современного учения о природе сил комплексообразования известно, что координация ионов и молекул является следствием:

а) электростатического притяжения между центральным ионом и аддендами, при котором частицы, участвующие во взаимодействии, в большей или меньшей степени поляризованы;

б) донорно-акцепторного взаимодействия, не связанного с возникновением новых электронных пар; при таком взаимодействии образование устойчивых электронных конфигураций типа благородных газов обусловлено тем, что электронная пара, необходимая для осуществления гомеоплярной связи, предоставляется только одной из частиц, участвующих в реакции (донором).

Таким образом, образование донорно-акцепторной связи может быть изображено следующей схемой:



Обычные гомеоплярные ковалентные соединения отличаются от донорно-акцепторных тем, что возникают новые электронные пары. При этом каждая из соединяющихся частиц представляет для пары, при помощи которой осуществляется связь, по одному электрону. Это можно изобразить следующей схемой:



Возникновение комплексных соединений вследствие электростатического притяжения между центральным ионом и аддендами всегда предшествует образованию донорно-акцепторной связи, которая может появиться только в случае сближения взаимодействующих частиц на расстояние, не слишком превышающее сумму их радиусов. Если такое сближение по каким-либо причинам невозможно, образование комплексных соединений практически ограничивается электростатическим взаимодействием [1].

Ионы Cr^{3+} можно отнести к группе универсальных комплексобразователей, так как они обладают способностью и к электростатическому и к донорно-акцепторному взаимодействию с многочисленными и очень разнообразными аддендами [33].

Важной отличительной особенностью комплексообразования, обусловленного электростатическим притяжением, является возможность обмена координированных аддендов на такие же частицы, содержащиеся во внешнем растворе [34].

Это можно доказать, используя для исследования меченые атомы [35, 36]. Так, например, добавляя к раствору триоксалатоионов железа и алюминия щавелевую кислоту, содержащую радиоактивный изотоп углерода, удалось показать, что ацидо-группы комплекса довольно быстро обмениваются со свободными ионами $(\text{COO})^{2-}$ раствора несмотря на то, что остаток щавелевой кислоты обладает значительным термодинамическим сродством к Fe^{3+} и Al^{3+} . Адденды, фиксированные во внутренней сфере в результате донорно-акцепторного взаимодействия, связаны с ионом-комплексообразователем аналогично атомам в органических соединениях и поэтому способностью к обмену с внешним раствором не обладают. Примером таких прочных донорно-акцепторных соединений являются триоксалатохроматы, ацидо-группы которых не обмениваются на свободные ионы щавелевой кислоты, содержащие радиоактивный изотоп углерода [37].

Таким образом, адденды, связанные с центральным ионом в результате донорно-акцепторного взаимодействия, устойчивы не только с статистической точки зрения, но и в кинетическом отношении [2].

6. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАЦИИ В ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСАХ РАЗЛИЧНЫХ КИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ

Одним из важнейших способов обнаружения координации в хромовых комплексах кислотных остатков является ионный обмен при взаимодействии с нерастворимыми в воде органическими катионитами или анионитами. Этим термином обозначаются высокомолекулярные смолы, в структуре которых содержатся атомные группировки кислотного или основного характера [38, 39, 40, 41].

В структуре кислотных ионитов, именуемых также катионообменниками, или катионитами, реакционной способностью обладают группы SO_3H , COOH , а также OH , расположенные в ядре или боковой цепи соединений ароматического ряда.

Способность к ионному обмену у смол основного характера (анионообменников) обычно обусловлена наличием ароматических или алифатических амино- и имино-групп.

Ионная реакция между кислотными группами катионитов и электролитами, которые содержатся в растворе, может быть изображена следующими схемами:



В этих схемах R — структура ионита, Me — катион и A — анион электролита.

Схема ионной реакции между функциональными группами анионитов и растворимым электролитом может быть выражена следующим образом:



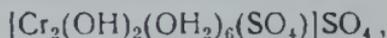
Для облегчения процессов ионного обмена иониты обычно применяются в порошкообразной форме. Анализ можно производить путем пропускания исследуемого электролита через трубку, наполненную порошкообразным ионообменником. Иногда вместо фильтрования используется взбалтывание раствора, к которому добавлен ионит, в замкнутом сосуде. После завершения фильтрования или взбалтывания раствор анализируется.

При анализе путем фильтрования равновесие устанавливается медленнее, чем при использовании метода взбалтывания, которому в связи с этим можно отдать предпочтение, так как с увеличением продолжительности взаимодействия между ионитом и комплексной солью строение ее внутренней сферы изменяется в большей степени.

Водорастворимые ионы, сорбированные смолами, удаляются из их структуры путем обработки избытком кислот или солей.

В соответствии с вышесказанным в структуре анионитов сорбируются отрицательно заряженные хромовые комплексы, а также ионогенно связанные кислотные остатки катионных комплексов.

Так, например, соединение, состав которого соответствует формуле:



содержит $66\frac{2}{3}$ эквивалентов кислоты на 100 эквивалентов Cr. Из этого количества кислоты половина, то есть $33\frac{1}{3}$ эквивалента на каждые 100 эквивалентов хрома, находится в ионизированном состоянии и сорбируется в структуре анионообменника [42].

Исследование того же комплексного соединения произведенное путем обработки катионитами, содержащими сульфо-группу, дает иные результаты.

Путем анализа раствора после 15-минутной реакции с катионообменником было обнаружено, что сорбированный комплекс содержал только 28 эквивалентов кислоты на 100 эквивалентов хрома. При удлинении взаимодействия до 2 час. содержание комплексно связанной серной кислоты снизилось до 16—18 эквивалентов. Это свидетельствует о том, что ионы RSO_3 -структуры катионита не только притягивают противоположно заряженные хромовые комплексы, но и координируются в их внутренней сфере, частично вытесняя содержащиеся в ней водорастворимые кислотные остатки.

Поэтому при фракционировании частиц в растворах соединений трехвалентного хрома посредством катионитов, содержащих сульфогруппу, продолжительность взаимодействия смолы и анализируемой системы, по возможности, сокращается.

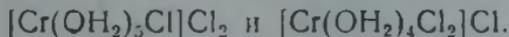
В отличие от ионов, не обладающих способностью координировать сульфогруппы катионита, Cr^{3+} при обработке солями или разбавленными кислотами извлекается из структуры смолы лишь частично. Для полной регенерации ионита в этом случае приходится использовать концентрированные растворы сильных кислот — соляной или серной.

Все же путем максимального сокращения продолжительности взаимодействия хромовых комплексов с катионитами, содержащими ион RSO_3^- , их удастся успешно использовать для изучения строения солей Cr (III).

Значительно большие осложнения возникают в том случае, если смола, применяемая при анализе, содержит карбоксильные группы. Далее будет показано, что эти последние чрезвычайно интенсивно координируются во внутренней сфере хромовых комплексов, поэтому применить для изучения их состава катиониты, содержащие ионы RCOO^- , не удастся [42].

7. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ХРОМА

Как было отмечено выше, координационная активность анионов соляной кислоты в хромовых комплексах очень невелика. Поэтому хлориды хрома являются типичными представителями комплексных соединений, во внутренней сфере которых не содержится прочно связанных ацидо-групп. Вторым характерным признаком хлоридов хрома является их крайняя изменчивость, которая проявляется даже при общем содержании кислотных остатков (ионогенно и комплексно связанных), равном числу эквивалентов хрома (то есть если число основности раствора равно нулю). Как показано в табл. 35 (стр. 142), в таких растворах можно обнаружить гексакво-хлоропентакво- и дихлоротетраквохромионы. При разбавлении и понижении температуры системы равновесие сдвигается в направлении образования акво-комплексов, растворы которых имеют фиолетовую окраску. Повышение концентрации и температуры раствора приводит к образованию зеленых комплексных солей



Равновесие между акво-группами и ацидо-группами во внутренней сфере устанавливается лишь постепенно. Об этом, например, свидетельствуют результаты фракционирования свежеприготовленных и простоявших некоторое время растворов кристаллического гексаквохромхлорида. Фракционирование производилось путем фильтрации через ионообменник. Эти данные приводятся в табл. 37 [43].

Изменение состава комплексов, образующихся в результате растворения $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$ в воде при комнатной температуре

Состав раствора	Продолжительность стояния раствора после приготовления	Катионные комплексы		Содержание Cr в некатионных комплексах в %	
		содержание Cr в %	содержание ацидо-групп в % от числа эквивалентов хрома		
$[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$ {	0,29 моля	5 мин.	76,4	64,7	23,6
	0,29	4 час.	100	32,3	0
	0,29	3 суток	100	4,0	0
	0,29	11 "	100	3,1	0
То же + 1 моль/л NaCl	7 "		100	4,7	0
То же + 3 моля/л NaCl	9 "		100	7,1	0

Данные табл. 37 свидетельствуют о том, что непосредственно после растворения кристаллического гексакрохмхлорида в системе можно обнаружить некоторое количество частиц, не являющихся катионами, а также положительно заряженные комплексы, содержащие координированные ацидо-группы. При стоянии раствора количество этих последних быстро уменьшается.

После старения в течение четырех недель координированных ацидо-групп в комплексах, аналогичных вышеописанным, вообще не остается [42].

В табл. 37 содержатся также данные, характеризующие влияние на равновесие в рассматриваемой системе избытка ионов Cl^- . Как и можно было ожидать, добавление к раствору NaCl замедляет замещение координированных ацидо-групп молекулами воды.

Вследствие гидролиза растворы всех упомянутых выше соединений имеют кислый характер. При добавлении NaCl pH растворов хромхлорида уменьшается. Хотя зеленые хромхлориды гидролизуются в меньшей степени, чем фиолетовые, даже в случае этих последних число групп OH, образующихся при комнатной температуре, в общем незначительно. Например, в свежеприготовленном 0,19 молярном растворе $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6\text{Cl}_3$, не подвергнутом подогреву, содержится только 1,9% гидролизованных комплексов. pH этого раствора равна 2,43 [5].

В результате олификации гидроксо-групп, протекающей при старении раствора, число гидролизованных комплексов растет, а pH раствора падает. Так, в упомянутом выше растворе через 4 мес. старения удалось обнаружить 2,9% гидролизованных комплексов, а значение pH снизилось до 2,26.

Если производить растворение гексаквохромхлорида при нагревании, процесс гидролиза и олификации образующихся зеленых ацидокомплексов протекает очень быстро. При последующем старении таких растворов, протекающем при комнатной температуре, часть ол-групп снова превращается в гидроксо-группы, происходит деолификация. Это проявляется в медленном повышении рН раствора. Цифры, которые приводятся в табл. 38, свидетельствуют о том, что степень олификации комплексов в таких прогретых растворах даже после четырехмесячного старения выше, чем в аналогичных растворах, не подвергнутых воздействию повышенной температуры [44].

Таблица 38

Влияние прогрева и старения на рН раствора хромхлоридов (концентрация 0,19 г-экв, т. е. 10 г/л хрома)

Момент измерения	рН раствора	
	негретых	кипяченных в течение 5 мин. и охлажденных
Немедленно	2,43	1,41
Через 72 часа	2,42	1,42
„ 4 недели	2,34	1,48
„ 5 мес.	2,26	1,63

Измерения скорости диффузии частиц 0,13 молярных растворов хромхлоридов, число основности которых равно нулю, свидетельствует о значительной агрегации частиц при кипячении. В результате пятиминутного нагрева их средний молекулярный вес возрастает в 2 раза, а через 1 час — даже в 3 раза [5].

Такое значительное укрупнение комплексных частиц несомненно свидетельствует о значительной олификации, происходящей при кипячении растворов гексаквохромхлорида.

Все приведенные выше данные относятся к растворам хлоридов хрома, в которых олификация происходила только вследствие старения или нагрева. В результате повышения основности раствора путем добавления щелочи образование ол-групп очень усиливается. Процесс олификации основных солей хрома протекает очень своеобразно. При подщелачивании раствора гексаквохромхлорида едким натром, после достижения числа основности 30 %, в первый момент смешения образуется муть, которая постепенно исчезает, особенно быстро при нагревании, и жидкость приобретает зеленую окраску. Выпадение неисчезающего осадка обнаруживается только при доведении числа основности раствора до 90 %. Более подробная характеристика явлений, которые наблюдаются при повышении основности раствора гексаквохромхлорида едким натром, приводится в табл. 39 [22].

Таблица 39

Условия выпадения и свойства осадка, образующегося при подщелачивании раствора гексаквохромхлорида едким натром (конц. Cr — 1 г/л, NaOH — 0,1N)

Число основности раствора, достигнутое путем добавления щелочи в один прием в %	Вид раствора после добавления щелочи	Раствор снова становится прозрачным при 20° через	Изменения, которые происходят при кипячении раствора немедленно после подщелачивания
10	Раствор прозрачный	—	—
20	То же	—	—
30	"	—	—
40	Легкая муть	от 15 мин.	Муть исчезает
50	Голубовато-серая муть		То же
60	То же		"
70	"		"
80	"		"
85	"	до 20 час.	} Остается незначительное помутнение
90	"		
95	"	При старении раствора муть уменьшается, но не исчезает	} Образуется осадок и коллоидная взвесь
97	"	То же	
99	"	Муть оседает через несколько суток	} Хлопьевидный легко оседающий осадок
100	"	Муть оседает через несколько часов	

Исчезновение мути, которое наблюдается при старении или нагревании продуктов взаимодействия гексаквохромхлорида и едкого натра, не является процессом деолификации, так как одновременно можно обнаружить дальнейший гидролиз, проявляющийся в снижении pH раствора. Это показано в табл. 40.

Таблица 40

Изменение pH в результате старения раствора хромхлорида в растворе с числом основности 80% (концентрация Cr — 1%, NaOH — 0,1N)

Продолжительность стояния раствора после повышения основности	Вид раствора	pH
Сразу	Сплошная молочная муть	5,3
Через 7,5 час.	Слабая муть	5,0
" 195 "	Муть отсутствует	4,8
" 48 "	" " " "	4,4
" 72 "	" " " "	4,4

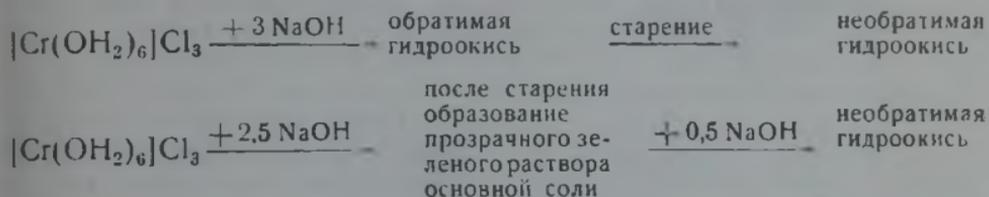
Явления, которые происходят при старении основных растворов хлорного хрома, несомненно связаны с существованием двух форм гидроокиси хрома.

При быстрой нейтрализации едким натром в присутствии фенолфталеина из раствора гексаквохромхлорида выпадает голубовато-серый осадок обратимой гидроокиси, легко растворимый в разбавленной кислоте. Образующийся при этом раствор имеет фиолетовую окраску.

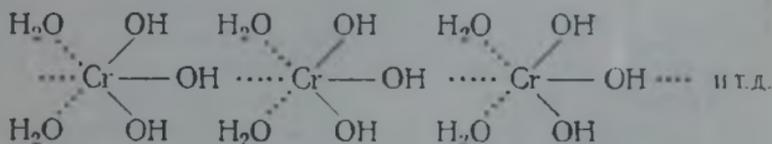
При старении, нагревании и высушивании обратимая гидроокись хрома постепенно переходит в необратимую форму, нерастворимую при комнатной температуре даже в концентрированных растворах сильных кислот.

Образование необратимой гидроокиси хрома происходит не только в результате старения обратимой формы, но и при нейтрализации зеленого раствора основного хромхлорида после его старения.

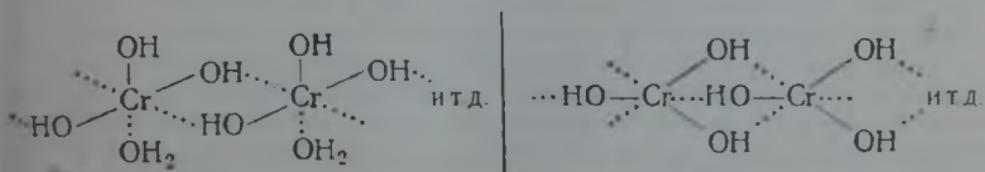
Сказанное выше можно изобразить следующей схемой:



Легкую растворимость обратимой гидроокиси в разбавленных кислотах можно объяснить тем, что в ее структуре ионы Cr^{3+} связаны в более крупные агрегаты одинарными ол-группами по следующей схеме:

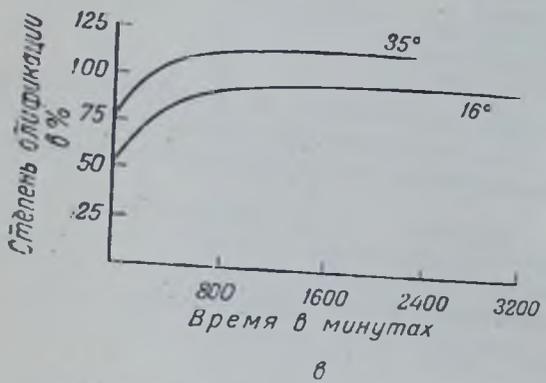
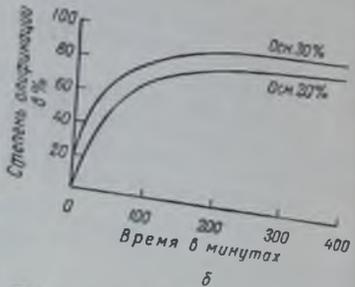
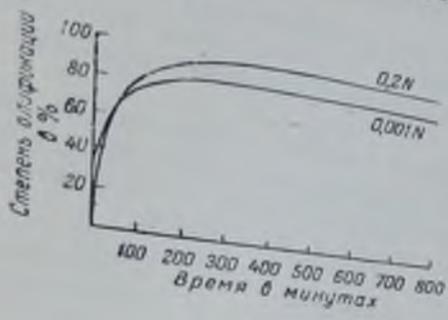
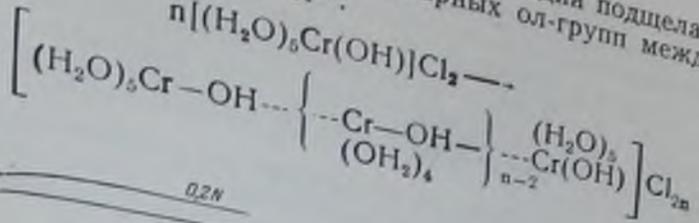


При старении обратимой гидроокиси олифицируются также и остальные группы OH с образованием более устойчивых к кислоте двойных и тройных мостиков между смежными ионами хрома.



Аналогичным образом можно себе представить процессы, которые происходят при подщелачивании хромхлоридов [22].

Образование исчезающей мути в первой стадии подщелачивания свидетельствует о возникновении одиарных ол-групп между большим числом смежных ионов Cr³⁺.



При старении и нагреве таких соединений одновременно происходят три процесса:

- 1) увеличение прочности части мостиков в результате соединения смежных ионов Cr³⁺ через посредство двух или трех ол-групп вместо одной;
- 2) дальнейшее смещение гидролитического равновесия и отщепление кислоты в результате олификации;
- 3) разрушение под действием этой отщепившейся кислоты одиарных, то есть менее прочных, ол-мостиков, сохранившихся в структуре комплексов.

Рис. 44. Влияние концентрации (а), числа основности (б) и температуры (в) на скорость олификации частиц в растворах хлорида хрома

Таким образом, старение приводит к разукрупнению и в то же время к упрочению комплексных частиц.

Аналогичные явления, несомненно, происходят не только при повышении основности растворов гексафторхромхлорида при помощи едкого натра, но и при старении других соединений трехвалентного хрома, содержащих координированные группы OH. Однако в более сложных системах, например при повышении основности раствора [Cr(OH₂)₆]Cl₃ при помощи углекислого натрия, вследствие побочных процессов образование исчезающей мути обнаружить не

удаётся. После добавления соды осадок гидроокиси появляется при основности раствора около 66%. При старении и нагреве системы он не растворяется.

Скорость олификации основных хромхлоридов возрастает при повышении концентрации, температуры и числа основности раствора и протекает очень быстро. Об этом свидетельствуют кривые на рис. 44. Обычно через несколько часов после начала реакции, после добавления щелочи без нагревания, система приходит в состояние, близкое к равновесному.

При кипячении раствора основного хромхлорида процессы гидролиза и олификации протекают особенно интенсивно. Это проявляется в снижении рН раствора. Обратный процесс, то есть уменьшение степени олификации комплексов, после охлаждения раствора происходит очень медленно. Это подтверждают данные табл. 41 [44].

Таблица 41

Влияние нагрева и старения на показатель активной кислотности растворов хромхлорида при основности 33 $\frac{1}{3}$ % и концентрации хрома 1,19 г-экв в 1 л (10 г/л Cr)

Способ приготовления	рН				
	сразу после приготовления	через 24 часа	через 7 час.	через 4 недели	через 4 мес.
[Cr(OH ₂) ₆]Cl ₃ растворяется в холодной воде и подщелачивается	4,40	3,25	—	2,77	2,76
Тот же раствор кипятится 5 мин.	2,22	2,32	2,46	2,79	2,79
Тот же раствор кипятится 60 час.	1,86	1,88	1,92	2,46	2,64

Выше, в табл. 33 (стр. 137) были приведены данные, свидетельствующие о том, что в олифицированных равновесных хромхлоридных растворах, имеющих основность 33 $\frac{1}{3}$ %, содержатся комплексные частицы, которые в среднем состоят из четырех атомов хрома. При основности аналогичного раствора, равной 66 $\frac{2}{3}$ %, среднее число ионов-комплексобразователей в одной частице достигает 10,8.

Кроме того, установлено, что растворы хромхлоридов высокой основности являются полидисперсными [5, 42]. Это объясняется описанным выше механизмом их образования. Вполне очевидно, что система, в которой одновременно происходят процессы укрупнения и упрочнения частиц, а также их дезагрегация, не может состоять из комплексов одинакового молекулярного веса [22]. Путем диализа раствора хромхлорида основности 57% было установлено, что большая часть содержавшегося в системе хрома через полупроницаемую мембрану из целлофана не проникала [42]. Основность комплексов,

из которых состояли крупные частицы, превышала 65%. Они имеют электронейтральный или анионный характер.

Особенно показательные результаты дает анализ растворов, содержащих основные хромхлориды при помощи ионитов. Эти данные приводятся в табл. 42 [42]. Перед анализом растворы для достижения равновесия хранились в течение четырех недель.

Таблица 42

Состав растворов основных хромхлоридов
(при концентрации 1 г-экв хрома в 1 л)

Состав раствора (условная формула, соответствующая общему составу соединения Cr)	Концентрация NaCl в растворе молей в 1 л	Число основности раствора в %	Cr катион- ных ком- плексов в %	Cr электро- нейтраль- ных комплексов в %	Содержа- ние ацидо- групп в катион- ных ком- плексах в % от числа г-экв хрома
$[Cr(OH)_3]Cl_3$	—	0	100	0	0
$[Cr_2(OH)_1(OH_2)_{10}]Cl_5$	—	16,7	100	0	0
$[Cr_2(OH)_2(OH_2)_8]Cl_4$	—	$33\frac{1}{3}$	100	0	0
$[Cr_2(OH)_2(OH_2)_8]Cl_4$	0,33	$33\frac{1}{3}$	100	0	0
	1,33	$33\frac{1}{3}$	93	7	—
	2,33	$33\frac{1}{3}$	86	14	—
	4,33	$33\frac{1}{3}$	81	19	—
$[Cr_2(OH)_1(OH_2)_7]Cl_3$	0,50	50	68	32	2
$[Cr_4(OH)_1(OH_2)_{17}]Cl_5$	0,42	60	53	47	4
$[Cr_4(OH)_3(OH_2)_{25}]Cl_3$	0,58	75	28	72	—

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что в растворах хромхлоридов высокой основности преобладают незаряженные комплексы, содержащие ацидо-группы. При повышении концентрации хлористого натрия такие же комплексы возникают и в растворе с основностью $33\frac{1}{3}$ %.

Превращение положительно заряженных частиц в достаточно концентрированных растворах основных хлоридов хрома в результате добавления NaCl в электронейтральные комплексы можно доказать не только путем фракционирования посредством катионо- или анионообменников. Аналогичный вывод можно сделать также в результате исследования электрофореза и спектров поглощения растворов [42]. В сильно разбавленных растворах, содержащих 1 г/л Cr, координации ионов Cl^- во внутренней сфере упомянутых выше комплексов обнаружить не удается [22].

8. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ ХРОМА

Из многочисленных и разнообразных соединений трехвалентного хрома в практике кожевенного производства для приготовления дубящих растворов чаще всего используют сульфаты, во внутренней сфере которых обычно содержатся ацидо-группы.

Исходными соединениями при получении хромсульфатных растворов, число основности которых равно нулю, часто являются гексаквохромсульфат $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и хромовые квасцы $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

Водные растворы этих последних можно рассматривать как смесь, в которой на каждую молекулу гексаквохромсульфата (то есть на каждые два атома хрома) содержится одна молекула K_2SO_4 .

Если растворение упомянутых выше хромсульфатов в воде производится без нагревания, жидкость имеет фиолетовую окраску. При старении этих растворов, а также при нагревании они зеленеют в результате замещения части аква-групп в комплексе сульфатогруппами. Несмотря на то, что сульфатохромкомплексы гидролизваны в меньшей степени, чем аква-комплексы, одновременно с координацией ионов SO_4^{2-} при старении и нагреве растворов происходит увеличение их активной кислотности. Это объясняется процессом гидролиза и олификации. Экспериментальные данные, характеризующие процессы, протекающие при старении и нагреве растворов сульфата хрома нулевой основности, приводятся в табл. 43 и на рис. 45 [5, 44].

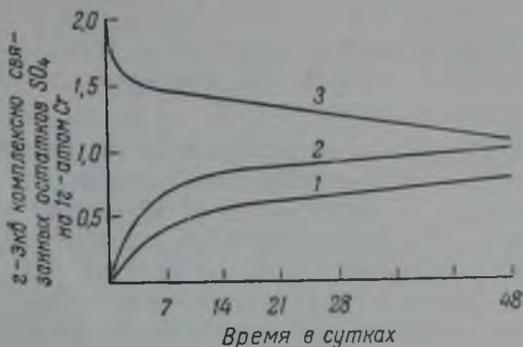


Рис. 45. Изменение комплексно связанных сульфатогрупп в разных препаратах гексаквохромсульфата (конц. 1% Cr):

1 — гексаквохромсульфат, растворенный при комнатной температуре; 2 — то же, в присутствии Na_2SO_4 , 0,5 моль; 3 — гексаквохромсульфат, растворенный при кипячении в течение 3 час.

Таблица 43

Влияние нагрева и старения на показатель активной кислотности хромсульфатных растворов нулевой основности (концентрация Cr 0,19 г-экв в 1 л, то есть 10 г/л Cr)

Способ приготовления раствора	рН						
	сразу после растворения	через					
		1 сутки	2 суток	3 суток	14 суток	23 суток	49 суток
Гексаквохромсульфат на холоду	2,68	—	—	2,65	—	2,38	2,30
То же и Na_2SO_4 (0,5 моля в 1 л)	2,99	—	2,82	—	2,56	—	2,34
Гексаквохромсульфат, кипячение 5 мин.	1,21	1,27	1,29	1,31	—	1,48	—
То же, кипячение 60 час.	1,20	1,20	1,28	1,28	—	1,48	—

Результаты исследования, проведенного методом ионного обмена, так же как и кривые рис. 45, подтверждают, что в равновесных водных растворах нулевой основности во внутренней сфере комплексов содержится обычно одна сульфато-группа на каждые два иона хрома [43]. Этим объясняется, почему, в отличие от хромхлоридов и нитратов, хромсульфаты даже при основности раствора, равной нулю, образуют двухъядерные комплексы (табл. 33, стр. 137).

Очевидно сульфато-группа образует мостик между обоими комплексобразователями: $\text{Cr} - \text{SO}_4 - \text{Cr}$.

При повышенной температуре координируется дополнительное количество ионов SO_4^{2-} , однако после охлаждения раствора они постепенно отщепляются. Одновременно при старении после остывания наблюдается уменьшение степени гидролиза и олификации и приближение значений рН к равновесному состоянию, характерному для растворов, которые не подвергались нагреванию.

Значительное дальнейшее усложнение структуры хромсульфатных комплексов происходит при повышении основности раствора путем подщелачивания. В отличие от хромхлоридов, в этих системах добавление едкого натра вызывает образование не исчезающего осадка при сравнительно низких значениях основности раствора. Если сульфат хрома был растворен без нагрева, помутнение происходит при основности около 33%. В системах, подвергнутых кипячению и затем охлажденных, осадок появляется после повышения числа основности до 45—50% [5].

Если гексаквохромсульфат был растворен при повышенной температуре, степень олификации комплексов в результате повышения основности очень быстро приближается к максимуму [5, 45]. При дальнейшем старении растворов укрупнение частиц, их гидролиз, олификация и сопутствующее этим процессам снижение рН очень замедляются. Об этом свидетельствуют данные табл. 44 [44].

Таблица 44

Влияние нагрева и старения на показатель активной кислотности хромсульфатных растворов различной основности

Момент измерения	С числом основности 12% (подщелачивание без нагрева)	С числом основности 33 $\frac{1}{3}$ %		С числом основности 50% (подщелачивание без нагрева)
		подщелачивание без нагрева	кипячение 5 мин. после подщелачивания	
Сразу после нагрева	—	4,24	2,41	—
Через 24 часа	—	3,19	2,53	—
• 48 "	2,84	3,19	2,60	3,34
• 2 недели	2,51	2,99	—	3,32
• 4 "	—	2,93	2,86	3,31

Эти данные показывают также, что ол-соединения, образовавшиеся при кипячении, в процессе дальнейшего старения при комнатной температуре частично разрушаются.

В этом случае происходит постепенное уменьшение активной кислотности системы.

Если хромокалиевые квасцы растворяются без нагревания, олификация комплексных частиц, происходящая в результате повышения основности, сильно замедляется [45].

Приведенные данные являются убедительным доказательством того, что по значению рН раствора комплексных соединений хрома нельзя судить о числе основности.

В табл. 33 было показано, что в результате процесса олификации возможно образование основных хромсульфатных комплексов, во внутренней сфере которых содержится до пяти ионов Cr^{3+} .

О заряде и составе частиц в хромсульфатных растворах при основности $33\frac{1}{3}\%$ можно судить по данным, полученным методом ионного обмена.

В табл. 45 приводятся данные, характеризующие влияние концентрации раствора и примеси нейтральных солей [42].

Таблица 45

Состав хромсульфатных растворов при основности $33\frac{1}{3}\%$

Концентрация Cr в мол	Добавлено Na_2SO_4 в мол л	Катионный хром в %	Электро- нейтральный хром в %	Анионный хром в %	$2\text{-экв } \frac{\text{SO}_4}{2}$ в % от 2-экв Cr в	
					катионном комплексе	некатионном комплексе
0,2	0	97	3	0	30	—
2,0	0	93	14	0	32	67
0,2	0,1	94	6	0	30	62
2,0	1,0	35	58	7	31	69

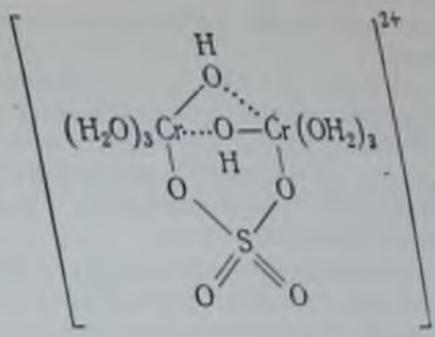
После добавления солей растворы, фигурирующие в табл. 45, были подвергнуты кипячению, а затем для достижения равновесия выдержаны в течение 4 недель при комнатной температуре.

Данные табл. 45 свидетельствуют о том, что при повышении концентрации, а также при добавлении сульфата натрия, в растворе сульфатов хрома при основности $33\frac{1}{3}\%$ возрастает количество электронейтральных комплексов, а также образуются частицы, несущие отрицательный заряд.

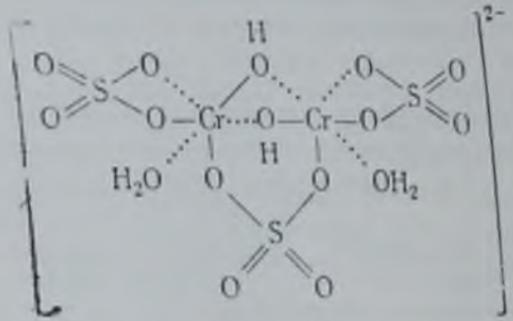
Не все сульфато-группы в катионных комплексах связаны одинаково прочно. Около половины вытесняется ионами RSO_3^- структуры катионита после двухчасового взаимодействия с хромовой солью, в то время как остальные остаются во внутренней сфере комплекса.

В результате исследования электропроводности сильно разбавленных растворов основного сульфата хрома А. Кюнцель предло-

жил следующую формулу двухъядерного катионного хромового комплекса, содержащего координированную сульфато-группу [22]:



Двухъядерные анионные хромовые комплексы в аналогичных системах содержат во внутренней сфере две дополнительные сульфато-группы:



В табл. 46 приводятся данные, которые показывают, что помимо концентрации и температуры, на заряд комплексных частиц в растворах основных хромсульфатов влияют также температурные воздействия. Анализ был произведен немедленно после остывания раствора, подвергнутого кипячению [42].

Таблица 46

Влияние температурных воздействий на состав хромсульфатных растворов при основности 33 1/3% (нагрев до испытания производился в течение 8 недель)

Концентрация Cr в г-экв	Температура в °	Содержание Cr в % в комплексах		
		катионных	эл ктро-нейтральных	анионных
0,8	4	98	2	0
0,8	20	97	3	0
0,8	40	71	22	7
1,0	100	65	21	14

После прекращения нагревания происходит медленное, продолжающееся месяцами, обратное превращение электронейтральных и анионных комплексов в катионные.

Важным следствием увеличения числа незаряженных и отрицательно заряженных комплексных частиц, содержащих координированные анионы SO_4^{2-} , является увеличение их размеров. Например, установлено, что при добавлении к раствору основного хромсульфата возрастающих количеств Na_2SO_4 скорость диффузии частиц постепенно уменьшается, то есть их размер увеличивается [46]. Результаты этих измерений изображены на рис. 46.

9. СОСТАВ И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНОВРЕМЕННО ДВА АНИОНА

Общей особенностью рассмотренных выше растворов сульфатов и хлоридов хрома является то, что во всех этих системах присутствуют всегда анионы только одной кислоты: или серной, или соляной.

В практике хромового дубления, а также при исследовании этого процесса обычно применяются растворы соединений трехвалентного хрома, в которых одновременно содержатся анионы разных типов, например Cl^- , SO_4^{2-} и т. д.

Ниже будут рассмотрены типичные системы, содержащие наряду с этими кислотными остатками также и другие адденды, обладающие повышенной координационной активностью.

На примере растворов, содержащих одновременно ионы SO_4^{2-} и Cl^- , можно показать, что в этих случаях состав комплексов определяется координационной активностью аддендов в комплексах, содержащих один и тот же ион-комплексобразователь. Соответствующие данные, полученные методом ионного обмена, приводятся в табл. 47 [42, 43].

Эти данные свидетельствуют о том, что добавление ионов SO_4^{2-} в растворы хлоридов хрома и хлорионов в растворы хромсульфатов вызывает уменьшение числа катионных комплексов.

Поскольку кислотные остатки соляной кислоты обладают меньшим координационным сродством к Cr^{3+} , чем сульфато-группы,

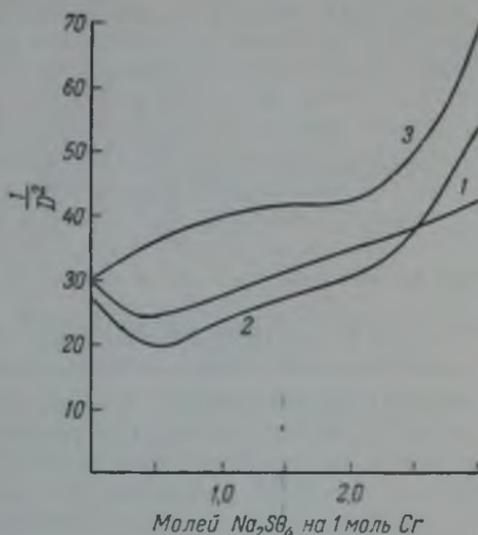


Рис. 46. Влияние Na_2SO_4 на показатель, характеризующий размер частиц основного сульфата хрома:

1 — сразу после растворения; 2 — через 1 час после растворения; 3 — через 3 часа после растворения

Таблица 47

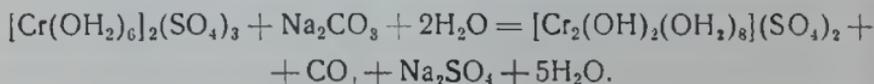
Изменение состава хромхлоридных комплексов при добавлении Na_2SO_4 и хромсульфатных — при добавлении NaCl

Исходные соединения	Концентрация Cr в мол/л	Число основности раствора в %	Добавленная соль		Содержание Cr в %	
			название	концентрация в мол/л	в катионных комплексах	в некатионных комплексах
Хромхлорид	0,2	0	—	—	100	0
	0,2	0	Na_2SO_4	0,6	88,8	11,2
	0,17	$33\frac{1}{3}$	—	—	100	0
Хромсульфат	0,17	$33\frac{1}{3}$	Na_2SO_4	1	60	40
	0,2	0	—	—	95,0	5,0
	0,2	0	NaCl	0,6	86,0	14
	0,17	$33\frac{1}{3}$	—	—	96	4,0
	0,17	$33\frac{1}{3}$	NaCl	2	88	12

уменьшение числа катионных комплексов в результате введения в систему ионов SO_4^{2-} вполне понятно. В то же время аналогичный эффект, производимый ионами Cl^- в растворах сульфатов хрома, является неожиданным. Он подтверждается также результатами измерения электропроводности смесей сульфата хрома и хлористого натрия, которые показали, что часть сульфато-групп в результате добавления NaCl из внутренней сферы комплекса вытесняется [22]. Повидимому, наблюдается явление, аналогичное описанному выше эффекту транс-влияния. Появление во внутренней сфере незначительного числа сульфато-групп способствует проникновению во внутреннюю сферу хромовых комплексов остатков соляной кислоты, замещающих аква-группы.

Увеличение лабильности хромовых комплексов в результате координации ацидо-групп возможно только в тех случаях, когда количество этих последних невелико. Если во внутренней сфере преобладают комплексноактивные адденды (например, сульфато- или сульфито- группы, а также остатки органических кислот), реакционная способность комплекса падает [47].

При получении дубящих растворов к сульфатам хрома, обычно используемым для этой цели, помимо хлористого натрия, добавляются и другие соли, анионы которых обладают значительно большей координационной активностью, чем ионы Cl^- и SO_4^{2-} . Особенно часто в дубящие соединения хрома вводится углекислый натрий, который используется для повышения основности раствора [3, 48, 49]. При выполнении этой операции комплексообразование игнорируется и расчет производится, исходя из следующей реакции:



В действительности происходит также образование основных хромовых комплексов, содержащих координационно связанную карбонато-группу. Повидимому, этот адденд одновременно связывается с двумя ионами Cr^{3+} по типу:



Поэтому при подщелачивании растворов хромовых солей содой без подогревания число основности раствора, определенное обычным методом, сильно отличается от действительной основности комплексных частиц (то есть от степени основности), которую можно вычислить, учитывая количество координированной углекислоты, выделяющейся при нагревании. Как видно из цифр табл. 48, разрушение карбонатохромкомплексов вызывает не только нагревание раствора, но и его старение при комнатной температуре и даже перемешивание [5, 44].

Таблица 48

Влияние старения, нагрева и перемешивания на содержание карбонатокомплексов в растворе хромсульфата

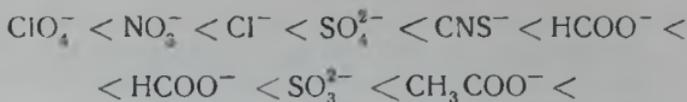
Способ приготовления смеси гексафторхромсульфата и соды	Расчетное число основности раствора в %	Действительная основность комплексных частиц через				
		30 мин.	24 час.	72 часа	8 суток	1 месяц
При комнатной температуре	50	35,9	39,0	—	46,9	49,2
То же	33	25,0	25,4	—	30,1	32,6
После смешения раствор кипятился 15 мин.	16	14,4	—	—	15,1	16,5
При комнатной температуре и силь- ном перемешивании	33,3	33,3	—	—	—	—
При комнатной температуре и силь- ном перемешивании	33,3	30,9	—	—	—	—

Комплексы, разрушающиеся при нагревании, образуются не только при координации во внутренней сфере Cr^{3+} ионов CO_3^{2-} , но и анионов азотистой кислоты [22].

При добавлении к зеленому водному раствору хромсульфата нитрита натрия или азотистой кислоты жидкость становится фиолетовой. Добавление к раствору хромовой соли нитрита натрия в количествах, значительно превышающих 3 эквивалента на 1 атом металла, приводит к образованию осадка лишь через несколько дней стояния при комнатной температуре или после нагрева.

В отличие от групп CO_3 и NO_2 , прочность связи с Cr^{3+} различных нелетучих аддендов с повышением температуры возрастает.

Как уже было указано на стр. 150, различные ионные адденды по их координационной активности в хромовом комплексе располагаются в следующей последовательности:



< сульфопталат < сукцинат < тартрат < гликолят < лактат <
< фталат < сульфосалицилат < малеинат < малонат <
< цитрат < резорцилат < оксалат < OH^- .

Добавление к растворам сульфатов, а также хлоридов и нитратов хрома, солей, анион которых обладает большей координационной активностью, чем SO_4^{2-} , обычно именуется маскировкой, так как при этом происходит значительное изменение состава и свойств комплексных частиц. Соответствующие соли, а также их анионы, часто называют маскирующими.

Этот термин возник в связи с тем, что в результате введения во внутреннюю сферу хромового комплекса большого числа комплексно активных аддендов осаждение высокоосновной соли или гидроокиси, которое происходит при подщелачивании немаскированного раствора, замедляется или даже предотвращается.

Отношение растворов хромовых солей к подщелачиванию обычно характеризуется числом помутнения [3].

Этот показатель иногда выражается в см^3 0,1 N раствора NaOH, которое необходимо добавить к 25 см^3 хромового соединения, содержащего 1 г/л Cr.

Прямой зависимости между числом помутнения и степенью

маскировки не имеется. Об этом свидетельствуют, например, кривые (рис. 47), которые характеризуют влияние ацетата натрия на число см^3 раствора щелочи концентрации 2,4 N, вызывающих образование мути в 70 см^3 раствора хлорного хрома (концентрация 2,317 г/л) [22].

Из различных нелетучих неорганических анионов, производящих маскирующее действие, наиболее изученным является SO_3^{2-} . Свойства сульфитохромкомплексов подробно изучили Э. Стиасни, А. Л. Зайдес и Е. М. Прейс [44, 50, 51]. Их образование прежде всего проявляется в том, что при добавлении к сульфату или хлориду хрома солей сернистой кислоты первоначальная фиолетово-зеленая окраска жидкости изменяется и раствор становится изумрудно-зеленым.

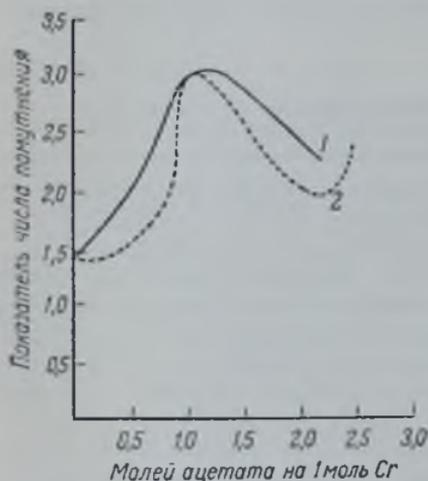


Рис. 47. Изменение точки помутнения раствора смесей сульфата хрома и CH_3COONa при добавлении NaOH (кривая 1) и NH_4OH (кривая 2)

Результаты фракционирования при помощи ионообменников продуктов взаимодействия основного сульфата хрома и различных количеств сульфита натрия приводятся в табл. 49 [42].

Таблица 49

Результаты маскировки сульфата хрома
(основность $33\frac{1}{3}\%$) посредством сульфита натрия

Число z -эква Na_2SO_3 на 1 атом Cr	рН раствора	Содержание Cr в % в комплексах		
		катионных	незаряжен- ных	анионных
0	2,9	96	4	0
1	3,4	63	37	0
2	4,0	12	79	9
2,5	4,8	(2)	86	12
3	5,7	0	85	15

Характерной особенностью сульфитохромкомплексов является их значительная изменчивость, которая отчасти обусловлена разрушением сульфито-групп в результате окисления.

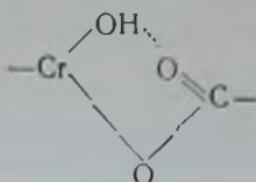
Помимо кислотного остатка сернистой кислоты, способностью маскировать хромовые комплексы обладают и другие неорганические анионы, например остатки орто-, пара- и мета-фосфорных кислот, а также продуктов полимеризации этой последней.

Анионы органических кислот, производящие маскирующее действие, значительно более разнообразны. Их координация во внутренней сфере хромовых комплексов в сильной степени зависит от рН раствора. Как показано на рис. 48, повышение активной кислотности системы препятствует проникновению во внутреннюю сферу остатков уксусной кислоты [20].

Кривые на рис. 48 свидетельствуют о том, что при низких значениях рН координация ацетато-групп не только замедляется, но и конечное их содержание в хромовом комплексе очень невелико. Если бы влияние активной кислотности раствора сводилось к изменению диссоциации карбоксильных групп, ионизация которых при снижении рН уменьшается, можно было бы ожидать только замедления координации в хромовом комплексе остатков уксусной кислоты. По мере их проникновения во внутреннюю сферу хромового комплекса вследствие смещения равновесия в растворе образуются новые карбоксильные ионы, обладающие способностью к координации.

Тот факт, что этот процесс при низких значениях рН не только замедляется, но почти претовращается, свидетельствует о том, что способностью прочно координировать группу COO обладают хромовые комплексы основного характера, образующиеся при повышении рН системы.

В таких комплексах могут возникать пятичленные циклы следующего строения:



По правилу Чугаева, такие циклы обладают значительной устойчивостью. Возможность их образования при взаимодействии между хромовыми комплексами и остатками карбоновых кислот, обуслов-

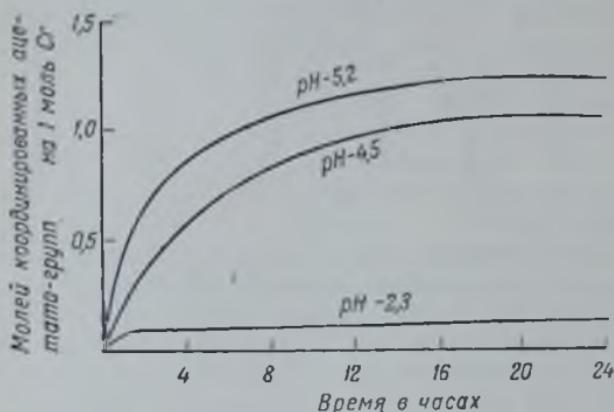


Рис. 48. Влияние рН на кинетику координации в хромсульфатном комплексе ацетато-групп

лена возникновением водородной связи между карбонильным кислородом карбоксила и гидроксо-группами. Количество этих последних резко возрастает при повышении рН системы. Изложенное выше предположение, имеющее первостепенное значение для разъяснения закономерностей хромового дубления, высказывается впервые.

При введении в раствор сульфата хрома или других немаскированных хромовых соединений солей органических карбоновых кислот происходят следующие процессы:

а) изменяется значение рН раствора и смещается кривая потенциометрического титрования;

б) анион добавленной соли с большей или меньшей скоростью координируется во внутренней сфере комплекса, замещая акво- или ацидо-группы;

в) связь между координируемым аддендом и комплексообразователем с течением времени упрочняется;

г) происходит укрупнение комплексных частиц, а в некоторых случаях даже общее структурирование системы.

Введение маскирующих солей, вытесняющих акво-группы, то есть уменьшающих гидролиз, вызывает повышение рН раствора. Ниже

приводятся значения раствора гексахромхлорида концентрации 1 г/л Cr, определенные непосредственно после добавления 3 г-экв различных солей на каждый моль хрома [22].

	pH
[Cr(OH) ₂] ₆ Cl ₃ без соли	2,62
+ сульфит натрия . . .	3,25
+ формиат натрия . . .	3,80
+ ацетат натрия . . .	3,95
+ оксалат натрия . . .	3,62

Если маскирующие анионы преимущественно вытесняют из внутренней сферы сульфато-группы или другие анионы сильных кислот, в результате маскировки pH раствора снижается. Это происходит, например, при добавлении к хромосульфату натриевых солей оксикислот — молочной, гликолевой и др. (рис. 49). Изменение кривой потенциометрического титрования растворов сульфата хрома, которое происходит при добавлении маскирующих солей, показано на рис. 49 [19].

Если для определения чисел основности используется оксалатный метод (стр. 140), можно убедиться в том, что координированные группы OH при добавлении маскирующих аддендов к неподогретому раствору основного сульфата хрома из внутренней сферы комплекса не вытесняются [19].

Скорость процесса замещения во внутренней сфере комплекса молекулярных и ионных аддендов в результате маскировки зависит от координационной активности вносимого аниона, а также от температуры раствора. В табл. 50 приводятся данные, характеризующие скорость координации анионов уксусной и муравьиной кислот [22].

Цифры табл. 50 показывают, что с повышением сродства адденда к иону-комплексобразователю скорость координации возрастает.

На скорость вытеснения из внутренней сферы хромовых комплексов влияет их олификация. Например, при добавлении 20 молей щавелевой кислоты на один моль хрома к раствору азотнокислого хрома немедленно после его подщелачивания до числа основности 33 1/3% процесс повышения pH, обусловленный внутрисферным замещением гидроксо-групп, заканчивается в течение 100 мин. Если такой же раствор перед подщелачиванием подвергнуть кипячению, то есть превратить гидроксо-группы в ол-группы, координация остатков щавелевой кислоты продолжается более суток.

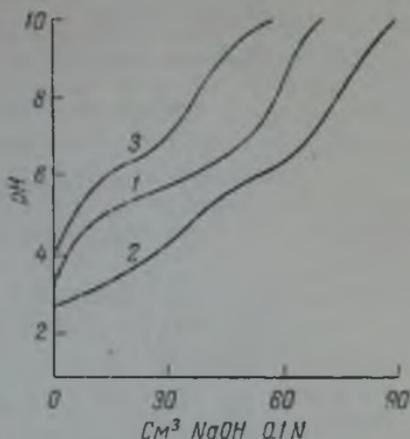


Рис. 49. Влияние добавления ацетата и гликолята натрия на кривые потенциометрического титрования сульфата хрома (основн. 33 1/3%, конц. 2,5 г/л Cr₂O₃):

- 1 — Cr(OH)SO₄; 2 — Cr(OH)SO₄ + 3 моля гликолята Na на 1 моль Cr₂O₃;
- 3 — Cr(OH)SO₄ + 2 моля ацетата Na на 1 моль Cr₂O₃.

Таблица 50

Скорость образования ацидокомплексов при добавлении к раствору гексакромохлорида (концентрации Cr 1 г/л), ацетата и формиата натрия (на каждый моль Cr — 3 молекулы соли)

Момент измерения	% координированных анионов	
	ацетата	формиата
Сразу после добавления солей	10	0
Через 10 мин.	15,8	0,83
" 30	23,0	3,34
" 1 час	27,5	7,50
" 2	32,5	10,8
" 20	38,3	17,5

Кривые на рис. 50 свидетельствуют о том, что с повышением температуры раствора скорость координации анионных аддендов возрастает [20].

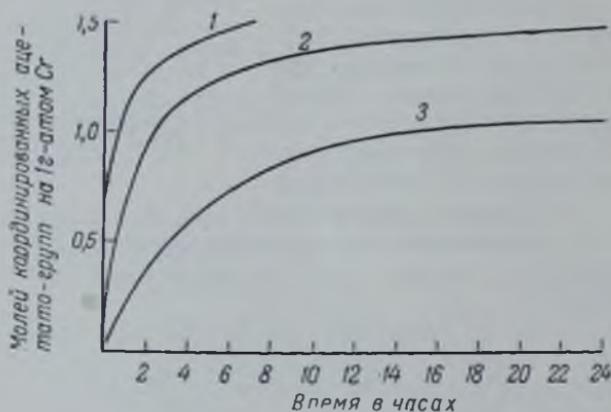


Рис. 50. Влияние температуры на скорость координации в хромовом комплексе остатков уксусной кислоты: 1 — при 40°; 2 — при 25°; 3 — при 10°

Максимальное количество ацидо-групп, координируемых при постоянной температуре, зависит от их сродства к иону-комплексобразователю, а также от избытка соответствующих анионов в растворе, окружающем комплексную частицу.

Так, например, путем кондуктометрического титрования разбавленных растворов смесей сульфата хрома с солями различных органических кислот установлено, что максимальное число ацетато-групп во внутренней сфере не превышает трех на один атом хрома, а оксалато-групп достигает шести [22].

Среди различных маскирующих солей особое место занимают формиаты.

Анион НСОО^- — обладает меньшим координационным сродством к Cr^{3+} , чем все другие кислотные остатки, содержащие карбоксильную группу. Даже после нагревания во внутренней сфере координируется не более двух формиато-групп на один атом хрома [22]. Поэтому и при значительном избытке формиата натрия, даже после нагрева и старения, 80% хромовых комплексов, присутствующих в растворе, сохраняют положительный заряд. Повидимому, во внутренней сфере Cr^{3+} координируются не только ионы НСОО^- , но и частично недиссоциированные молекулы муравьиной кислоты [19].

В системе, содержащей 0,5 моля фталевой кислоты на каждый моль хрома в растворе основного хромсульфата, содержится 65% незаряженных комплексов и только 35% катионных. Отрицательно заряженные комплексы отсутствуют [42].

Помимо роста числа координированных ацидо-групп, при старении растворов хромовых солей, содержащих маскирующие анионы, происходит постепенное увеличение прочности их координации ионом-комплексобразователем. Это подтверждают, например, результаты следующего опыта [22].

При добавлении к раствору гексаквохромхлорида 1,5 моля сульфита на каждый моль хрома жидкость немедленно приобретает изумрудную окраску, характерную для сульфитохромкомплексов.

О координации ионов SO_3 свидетельствует также отсутствие образования осадка и мути после добавления аммиака.

Если к свежеприготовленному таким образом раствору сульфитохромкомплекса добавить соляную кислоту, координированные ионы переходят во внешнюю сферу, жидкость приобретает фиолетовую окраску исходного гексаквохромхлорида. Если произвести подкисление через 1 час после добавления к раствору хромовой соли сульфита натрия, исчезновение изумрудной окраски уже не происходит. Это свидетельствует о том, что с течением времени происходит упрочнение сульфитохромкомплексов.

Точно так же устойчивость ряда маскированных соединений хрома к подщелачиванию обнаруживается не одновременно с изменением окраски раствора вследствие комплексообразования, а позднее.

Увеличение прочности связи между центральным ионом и маскирующими анионами, которое происходит при старении комплекса, можно объяснить возникновением донорно-акцепторного взаимодействия между ними взамен электростатического.

Еще одним важным следствием старения ацидокомплексов трехвалентного хрома, содержащих маскирующие анионные адденды, является постепенное укрупнение частиц. На рис. 51 приведены кривые, характеризующие относительные размеры комплексов в смеси основного хромсульфата и ацетата натрия [46]. Определения дисперс-

ности были произведены по скорости диффузии методом пористого диска [52]. Уже в первые минуты после образования ацетатохром-комплексов размеры частиц в растворах, содержащих максимальный избыток уксуснокислого натрия, увеличиваются более чем в 11 раз. При введении 12,25 моля ацетата на каждый атом хрома система через 40 суток старения приобретает коллоидный характер. Средний молекулярный вес комплексов достигает в этом случае 68 000. При содержании в растворе не более 1,13 моля кислоты на атом

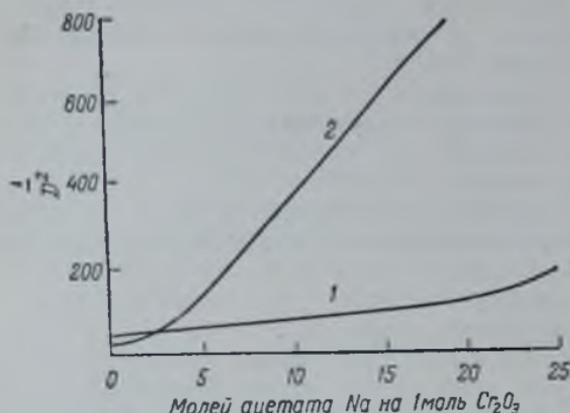


Рис. 51. Влияние добавления ацетата Na к основному хромосульфату на величину, характеризующую размер частиц:

1 — немедленно после добавления ацетата; 2 — через 40 суток после добавления ацетата

хрома значительного укрупнения частиц обнаружено не было. Аналогичным образом, но в меньшей степени, влияет на размер комплексов добавление к раствору основного сульфата хрома гликолята, тартрата и цитрата натрия.

Применение в качестве маскирующих добавок солей муравьиной кислоты ни при каких условиях заметного увеличения размеров хромовых комплексов не вызывает.

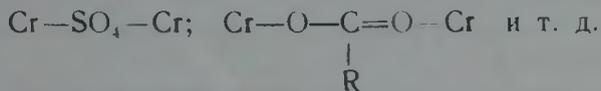
В целом ряде систем, содержащих соли с координируемым анионом, в результате укрупнения комплексов наблюдается выпадение осадков или общее структурирование раствора, завершающееся его застудневанием.

Как уже было отмечено, осадки образуются при введении в систему более 0,5 моля солей фталевой, адипиновой и субериновой кислоты на каждый моль хрома.

Характерное структурирование наблюдается в растворах, содержащих сульфитохромкомплексы. Как показала А. Л. Зайдес, при старении вязкость системы постепенно возрастает, и в течение нескольких часов жидкость превращается в студень. После длитель-

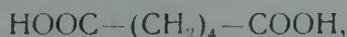
ного старения студень снова растворяется, повидимому, в результате окисления сульфита в сульфат. Аналогичное застудневание вызывает добавление к раствору основного сульфата хрома солей янтарной и фумаровой кислот.

Укрупнение частиц, которое наблюдается в очень многих случаях образования ацидохромкомплексов (в том числе и сульфатоккомплексов), очевидно, объясняется тем, что координационная емкость координируемых анионов равна двум, даже если соответствующая кислота является одновалентной. Такие адденды в очень многих случаях соединяют между собой ионы-комплексобразователи одной и той же координационной сферы. Очень вероятно образование одинарных, двойных и тройных мостиков следующего типа:



Примеры таких мостиков, обнаруженные в хорошо изученных индивидуальных соединениях хрома, были приведены раньше (стр. 133).

При координации анионов двухосновных кислот, между карбоксильными группами которых расположено более двух углеродных атомов, как, например, в случае адипиновой кислоты



образование прочных клешневидных соединений невозможно, так как возникают циклы, состоящие более чем из семи атомов.

В таких комплексах очень вероятно образование ацидомостиков, имеющих значительную протяженность [20].

10. РАСТВОРЫ ДУБЯЩИХ ХРОМОВЫХ СОЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КОЖЕВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Различные соединения трехвалентного хрома, используемые на кожевенных заводах для дубления кожи, обычно готовятся одним из следующих четырех способов:

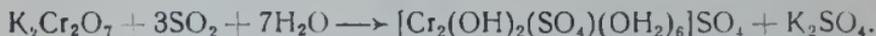
- 1) путем растворения квасцов и повышения числа основности с помощью соды;
- 2) путем восстановления шестивалентного хрома сернистой кислотой или ее солями;
- 3) путем восстановления шестивалентного хрома органическими веществами;
- 4) путем растворения ранее упаренных и высушенных основных соединений трехвалентного хрома.

Хромовые квасцы для дубления кожи используются довольно редко, так как по сравнению с продуктами восстановления соединений шестивалентного хрома они отличаются большей стоимостью, обусловленной усложненным методом получения [53].

Растворение хромовых квасцов на кожевенных заводах производится при повышенной температуре. Для увеличения основности применяется углекислый натрий. Основной хромсульфат, образующийся в этих условиях, обладает неограниченной растворимостью. Зеленый цвет жидкости свидетельствует о том, что внутренняя сфера возникших комплексов содержит сульфато-группы. Дубящие растворы, полученные из квасцов, не имеют никаких преимуществ по сравнению с продуктами восстановления солей дихромовой или хромовой кислот, которые применяются в кожевенном производстве особенно часто.

Из неорганических соединений для восстановления используются исключительно сернистый ангидрид или соли сернистой и серноватистой кислот.

Уравнение взаимодействия двуххромовокислого натрия и SO_2 имеет следующий вид:



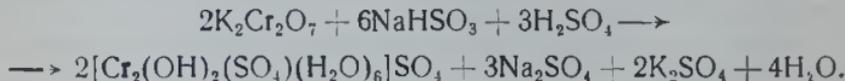
Таким образом, конечным продуктом взаимодействия является хромсульфат с основностью $33\frac{1}{3}\%$.

Если восстановление проводится при комнатной температуре, образуется промежуточный продукт окисления сернистого ангидрида — дитионовая кислота:



Анион этого соединения обладает координационным сродством к Cr^{3+} . Поэтому наряду с сульфатоокомплексами образуются частицы, содержащие во внутренней сфере остатки дитионовой кислоты. При нагревании раствора дитионатохромкомплексы разрушаются. Одновременно при повышении температуры улетучивается избыток растворенной сернистой кислоты.

Вместо SO_2 для восстановления хромпика можно использовать также сульфит или бисульфит натрия. Это последнее соединение реагирует с хромпиком по следующему уравнению:



Как видно из приведенного выше уравнения, раствор основного сульфата хрома, восстановленный бисульфитом, содержит значительно большее количество сернистого натрия, чем препарат, восстановленный SO_2 . Если для получения основного сульфата хрома из хромпика использовать сульфит натрия, система обогащается сульфатом натрия еще в большей степени.

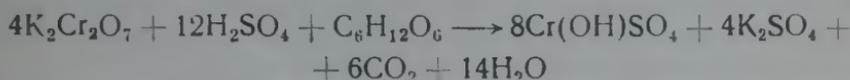
В препаратах, полученных путем восстановления хромпика солями сернистой кислоты, часть анионов SO_3^{2-} координируется во внутренней сфере. При этом комплексы приобретают отрицатель-

ный заряд и характерную изумрудную окраску. Как уже было отмечено выше, при старении таких сульфитохромкомплексов происходит значительное укрупнение частиц.

Реакция восстановления хромпика тиосульфатом рассматривается в следующей главе.

Наиболее распространенным восстановителем, используемым при получении дубящих соединений трехвалентного хрома из хромпика, является глюкоза.

Если не принимать во внимание образование промежуточных продуктов окисления глюкозы, взаимодействие этого соединения с хромпиком может быть изображено следующим уравнением.



Из этой схемы реакции можно подсчитать, что при условии полного превращения глюкозы в углекислоту 15,3 кг этого углевода восстанавливают 100 кг двуххромовокислого калия. Как будет показано дальше, фактический расход глюкозы значительно превышает эту цифру, так как наряду с CO_2 и H_2O образуется ряд промежуточных продуктов окисления углерода.

При восстановлении шестивалентного хрома в трехвалентный, согласно вышеприведенной реакции, серная кислота расходуется: а) на образование основного сульфата хрома; б) на образование сульфата калия.

Из каждого моля, т. е. из 294,2 г хромпика, получается 1 моль K_2SO_4 , для чего используется 1 моль, т. е. 98,1 г серной кислоты, что составляет 33% от веса хромпика. Количество анионов серной кислоты, участвующих в образовании основного сульфата хрома, зависит от основности этого последнего. Как было показано на стр. 138, кислотность раствора трехвалентной хромовой соли выражается следующим образом:

$$M = \frac{y}{x} \cdot 100 = 100 - B.$$

где: y — число g -экв кислоты; x — число g -экв хрома; B — число основности.

Исходя из этой формулы, можно составить уравнение для определения веса серной кислоты (P), участвующей в образовании основного сульфата хрома из 100 г хромпика:

$$100 - B = \frac{\frac{P \cdot 2}{98}}{\frac{100 \cdot 6}{294}} \cdot 100 = P,$$

где: 98 — молекулярный вес H_2SO_4 ; 2 — число эквивалентов H_2SO_4 в 1 моле этого соединения; 294 — молекулярный вес хромпика;

100 — вес хромпика; 6 — число эквивалентов Cr(III), соответствующее 1 молю хромпика.

По условно значению P выражено в % от веса хромпика.

Суммарное количество серной кислоты, расходуемое на образование молекул K_2SO_4 и основного сульфата хрома, составляет: $33,3 + P = 133,3 - B$.

Приведенные выше уравнения можно использовать также для дозировки серной кислоты в реакционную смесь, содержащую натриевый хромпик, так как молекулярный вес $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ равен 298.

Приведенная выше формула может быть использована только для приближенных расчетов, так как она выведена, исходя из допущения, что в процессе восстановления хромпика глюкозой в системе не образуется соединений кислого характера.

В действительности только часть глюкозы при взаимодействии с хромпиком превращается в углекислоту, а из остальной образуются различные промежуточные продукты окисления, главным образом органические кислоты и альдегиды [54].

Часть этих соединений, например уксусная и муравьиная кислоты и формальдегид, испаряются в процессе восстановления, которое всегда протекает при высокой температуре.

Нелетучие промежуточные продукты окисления глюкозы, например щавелевая кислота, остаются в растворе и снижают его основность. Количество промежуточных продуктов окисления в растворе основных хромсульфатов зависит от температуры реакции, от последовательности добавления реагентов и от избытка глюкозы. Чем выше температура, при которой производится процесс восстановления, тем быстрее протекает реакция и тем меньше образуется промежуточных продуктов окисления глюкозы.

Не меньшее значение, чем температура реакции, имеет последовательность добавления реагентов. Наименьшее количество щавелевой кислоты появляется, если добавить хромпик к смеси серной кислоты и глюкозы, а наибольшее — при постепенном подкислении хромпика, растворенного совместно с глюкозой. Можно также вести процесс восстановления, приливая раствор глюкозы к смеси хромпика и H_2SO_4 . При этом образуется меньше щавелевой кислоты, чем в предыдущем случае, но больше, чем в ранее описанном. Результаты этих опытов изображены на рис. 52 [46]. Как уже было указано, при полном окислении глюкозы достаточно около 15% этого вещества от веса хромпика для превращения всего шестивалентного хрома в трехвалентный. Так как большее или меньшее количество глюкозы в процессе взаимодействия с хромпиком вместо углекислоты превращается в промежуточные продукты окисления, для завершения реакции в систему вводят обычно 20—25% углевода от веса дихромовой соли [48, 49].

Кривые (рис. 52) свидетельствуют о том, что избыток глюкозы

в свою очередь способствует накоплению промежуточных продуктов окисления [46].

Реакции образования трехвалентного хрома из шестивалентного в присутствии серной кислоты и глюкозы протекает бурно с большим выделением тепла. Смесь быстро разогревается до температуры кипения, при которой восстановление хромпика протекает очень интенсивно. Этому способствует также повышение концентрации реагентов, т. е. уменьшение количества воды в системе.

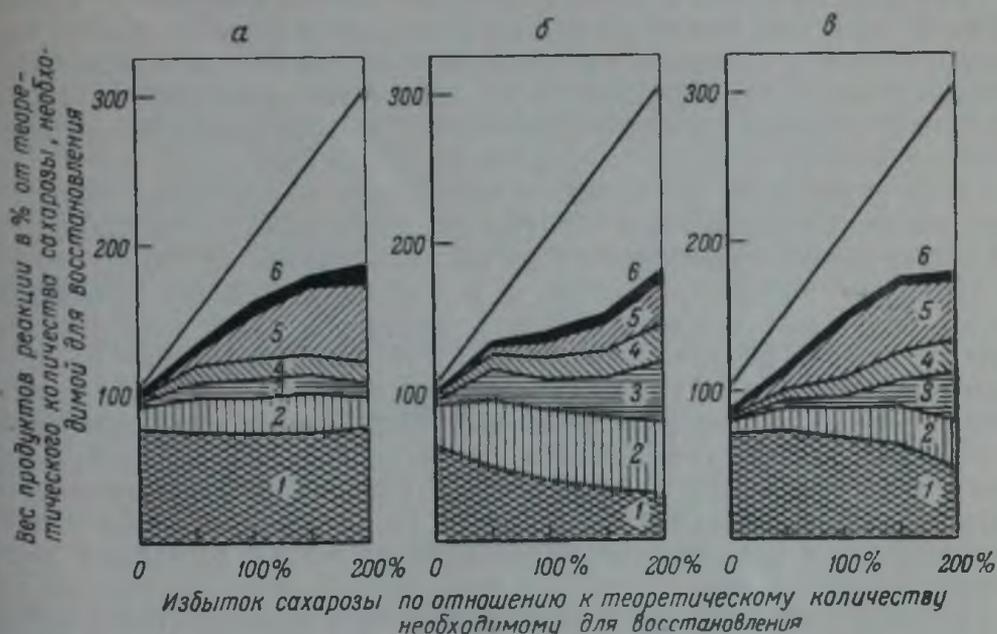


Рис. 52. Влияние условий восстановителя хромпика сахарозой на выход образующихся из нее соединений:

а — добавление сахарозы к смеси кислоты и хромпика; *б* — добавление кислоты к смеси сахарозы и хромпика; *в* — добавление хромпика к смеси кислоты и сахарозы; 1 — CO_2 ; 2 — $(\text{COOH})_2$; 3 — HCOOH ; 4 — CH_2COOH ; 5 — HCHO ; 6 — соединения неизвестного состава

Полученные в этих условиях хромовые комплексы олифицированы значительно сильнее, чем после старения при комнатной температуре. Значение рН такого раствора при старении слегка повышается.

Помимо глюкозы, для восстановления хромпика можно использовать и другие углеводы и разнообразные органические вещества иного строения. В литературе описаны дубящие соединения хрома, полученные путем восстановления хромпика смесью серной кислоты с глицерином, сахарозой, патокой, меляссой, пентозным сахаром, опилками и продуктами их гидролиза, хлопковыми очесами, торфом, органическими дубильными веществами и т. д. [48, 49, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61].

Течение реакции восстановления хромпика и характер побочных продуктов зависит от очень многих факторов. Даже при использо-

ваний глюкозы и родственных ей веществ (сахарозы, патоки, меляссы и т. д.) растворы дубящих хромовых солей часто имеют несовпадающие аналитические показатели [62].

Побочные продукты, образующиеся при восстановлении хромпика смесью серной кислоты с многочисленными органическими отбросами, предложенными для этой цели, могут иметь самый разнообразный характер, что еще сильнее затрудняет получение однотипных дубящих соединений трехвалентного хрома.

Результаты ионного обмена, а также опыты катафореза свидетельствуют о том, что соли трехвалентного хрома, полученные путем восстановления хромпика глюкозой, в основном состоят из положительно заряженных комплексов [43, 60]. Количество эквивалентов координированных оксалато-групп таких растворов обычно не превышает 2—4% от числа эквивалентов хрома [22].

Как показал И. П. Страхов, комплексы в растворах, восстановленных органическими дубителями, опилками и хлопковыми очесами, имеют преимущественно анионный характер [60].

Широко распространенный и получивший общее признание метод получения дубящих хромовых растворов путем восстановления соединений шестивалентного хрома глюкозой и другими растворимыми углеводами с народнохозяйственной точки зрения не может быть признан вполне рациональным. Энергия химической реакции восстановления шестивалентного хрома расходуется на превращение пищевых веществ в углекислоту и ряд неиспользуемых побочных продуктов реакции. Помимо этого, на кожевенных заводах при регулировании процесса восстановления хромпика возникают значительные трудности.

В связи с этим вполне оправданными являются попытки централизованного изготовления дубящих хромовых солей на тех химических предприятиях, которые применяют соединения шестивалентного хрома для различных окислительных реакций [63]. Образующиеся соединения Cr(III) иногда используются для выработки основных дубящих солей. Для облегчения перевозки таких препаратов их обычно концентрируют выпариванием и высушивают до порошкообразного состояния при высокой температуре [64]. В дубящих продуктах этого типа обычно содержится около 26% окиси хрома и 24—26% сульфата натрия. Число основности равно 33%. Несмотря на бесспорные удобства использования стандартных порошкообразных хромовых соединений, высушенных при высокой температуре, дубящие растворы основного хромсульфата, полученные путем восстановления хромпика глюкозой и серной кислотой, и в настоящее время имеют широкое распространение. Это объясняется тем, что при выпаривании и, особенно, при высушивании структура хромовых комплексов сильно изменяется. Э. Стиасни показал, что порошкообразные препараты обычно крайне медленно растворяются в холодной воде, а свежерастворенные частицы не проникают через полупроницаемые мембраны (5, 44).

В таких коллоидных системах почти все анионы серной кислоты координированы во внутренней сфере комплексов, которые несут отрицательный заряд.

Указанные выше особенности растворов, полученных из порошкообразных дубящих солей, сильнее всего проявляются немедленно после растворения. При старении комплексов они постепенно разукрупняются. Одновременно часть координированных сульфатогрупп превращается в ионогенно связанные анионы серной кислоты. Этим превращениям способствует нагревание раствора.

Как показано в табл. 51, аналогичный эффект производит также снижение концентрации хромовой соли [64].

Порошкообразная основная хромовая соль, использованная для опытов, результаты которых приведены в табл. 51, была растворена в 100% воды, подвергнута кипячению в течение 5 мин., а затем в течение одной ночи выдерживалась при 60°. Исследование влияния старения и разбавления было начато с этого момента. Исходный сухой препарат содержит 26% окиси хрома и 1 моль Na_2SO_4 на 1 атом Cr.

Таблица 51

Изменение количества ионогенно связанных анионов SO_4^{2-} в результате старения и разбавления растворов хромовой соли, высушенной при нагреве

Время стояния после разбавления	Содержание ионогенно связанной SO_4^{2-} в % от общего ее количества после разбавления:				
	1 + 1	1 + 2	1 + 3	1 + 4	1 + 5
Немедленно	0,69	5,18	16,6	29,4	31,6
Через 2 часа	0,69	21,7	30,7	30,9	32,5
" 6 час.	0,86	31,2	31,6	31,8	33,4
" 24 "	5,18	32,5	33,5	33,8	34,4
" 6 суток	6,04	34,7	35,7	35,4	36,18
" 7 недель	11,5	36,1	38,0	36,6	38,2

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что перед использованием порошкообразных дубящих хромовых солей их следует после растворения подвергать достаточно длительному старению.

Однако и после этого комплексы имеют иной характер, чем в растворах основных хромсульфатов, не подвергнутых высушиванию. Как было показано выше, эти последние содержат 50% и более ионогенно связанных анионов SO_4^{2-} . Цифры табл. 51 свидетельствуют о том, что в равновесных растворах порошкообразных основных хромовых солей, высушенных при высокой температуре, на долю ионогенно связанных частиц SO_4^{2-} приходится не более 38% их общего количества.

Если высушивание основных солей хрома производится при низкой температуре в распылительной сушилке, удаление координи-

рованных сульфато-групп из внутренней сферы комплекса после растворения препарата облегчается. Это показано в табл. 52 [31].

Таблица 52

Влияние условий сушки основной хромовой соли на изменение комплексов при старении ее растворов

Условия сушки	Продолжительность старения раствора в час.	% ионогенно связанной SO_4	Количество некатионного хрома в %
При повышенной температуре (в барабанной сушилке)	0	6,2	83
	2	18,2	51
	6	27,3	26
	24	31,0	16
	96	34,7	6
При низкой температуре (в распылительной сушилке)	0	21,5	42
	2	33,6	9
	6	36,5	1,5
	24	37,0	0

Приведенные выше данные показывают, что препараты основной хромовой соли, высушенные при низкой температуре, все же после растворения и старения содержат меньше ионогенно связанных остатков серной кислоты, чем исходные растворы, не подвергнутые обезвоживанию.

Задача получения высушенных дубящих хромовых солей, полностью идентичных с соединениями, непосредственно образующимися в растворе после восстановления хромпика, еще не разрешена.

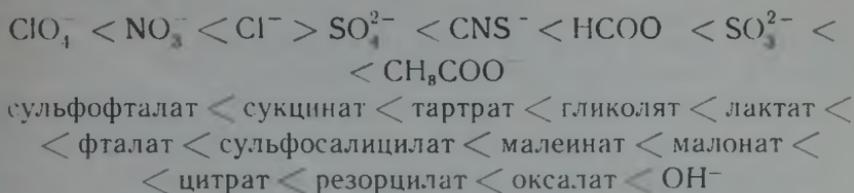
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ион Cr^{3+} является типичным комплексообразователем. Во внутренней сфере хромовых комплексов координируются самые разнообразные адденды — ионные и молекулярные. Гидроксохромкомплексы, возникающие в результате гидролиза аквохромкомплексов и в результате координации ионов OH^- , присутствующих в растворе, окружающем частицы, вследствие олификации превращаются в многоядерные ол-соединения, в которых связь между ионами Cr^{3+} осуществляется посредством одной, двух или трех групп OH .

Олификации частиц и гидролизу, который сопутствует этому процессу, способствует уменьшение концентрации водородных ионов в растворе, а также его нагревание. В связи с тем, что олифицированные группы OH не участвуют в гидролитическом равновесии, число основности раствора, содержащего катионные или незаряженные хромовые комплексы, отличается от степени основности растворенного соединения.

В растворах, содержащих комплексные частицы, обычно уста-

навливается сложное равновесие, в котором участвуют различные ионы и молекулы, обладающие способностью координироваться во внутренней сфере. Состав этой последней зависит от концентрации частиц, участвующих в равновесии (в том числе и молекул воды), а также от их координационной активности в хромовом комплексе. Различные ионные адденды по их координационному сродству к Cr^{3+} можно расположить в следующей последовательности:



В соответствии с правилом Чугаева, увеличению координационной активности аддендов с координационной емкостью, равной двум, способствует образование пяти-, шести- и семичленных структур.

Помимо частиц, включенных в приведенный выше перечень, известны многие другие анионы, обладающие координационным сродством к Cr^{3+} , например, CO_3^{2-} , NO_2^- , PO_4^{3-} и др.

Все эти адденды различаются не только по прочности взаимодействия с Cr^{3+} , но и по механизму этой реакции, так как координация является следствием электростатического притяжения, а также возникновения донорно-акцепторных связей, которые отличаются большей устойчивостью. Установлено образование донорно-акцепторных связей в оксалатохромкомплексах.

Ионы Cr^{3+} обладают способностью координировать не только растворимые частицы, но и функциональные группы нерастворимых в воде структур. В результате такого взаимодействия хромовые комплексы, сорбированные в структуре органических ионообменников, извлекаются из них с большим трудом.

Характерной особенностью растворов хромхлоридов является отсутствие в системе частиц, обладающих повышенной координационной активностью. Поэтому в растворах низкой основности преимущественно содержится аква-комплексы. При повышении основности образуются электронейтральные хлорохромкомплексы, обладающие большим частичным весом и отличающиеся полидисперсностью.

Для комплексных частиц в растворах хромсульфатов характерно наличие координированных сульфато-групп. Часть этих последних связывает между собой ионы Cr^{3+} одной и той же координационной сферы.

В разбавленных растворах одна координированная сульфато-группа приходится на каждые два атома хрома. С повышением концентрации и температуры раствора, а также при добавлении

к нему сульфата натрия, число координируемых ацидо-групп возрастает. Одновременно происходит укрупнение частиц.

Хотя одновременное присутствие в системе анионов различного строения сильно усложняет равновесие, этот случай имеет наибольшее значение. Даже в простейших дубящих растворах обычно кроме ионов Cl^- и SO_4^{2-} присутствуют анионы угольной кислоты, которые также координируются в хромовом комплексе, но при нагреве и старении из него удаляются. Аналогичные явления наблюдаются при нагреве нитридохромкомплексов, которые при комнатной температуре достаточно устойчивы.

Добавление к растворам сульфатов, а также хлоридов и нитратов хрома, солей, анионы которых обладают большим координационным сродством к Cr^{3+} , чем SO_4^{2-} , обычно именуется маскировкой. Соответствующие соли, а также их анионы, называют маскирующими.

При введении в систему маскирующих солей происходят следующие процессы:

- а) координирование с большей или меньшей скоростью аниона добавленной соли во внутренней сфере комплекса с вытеснением из нее аква- или сульфато-групп;
- б) упрочение с течением времени связи между координируемыми аддендом и ионом-комплексобразователем;
- в) укрупнение комплексных частиц, а в некоторых случаях даже общее структурирование системы.

Подавление диссоциации слабых кислот, которое происходит при снижении рН раствора, препятствует координации маскирующих анионов.

Соли муравьиной кислоты отличаются от других маскирующих соединений. Даже при большом избытке ионов HCOO^- анионных формиатоккомплексов в растворе не образуется. Также не происходит укрупнения частиц.

Различные соединения трехвалентного хрома, используемые при дублении кожи, обычно готовятся одним из следующих четырех способов:

- а) путем растворения квасцов и повышения числа основности с помощью соды;
- б) путем восстановления шестивалентного хрома сернистой кислотой или ее солями;
- в) путем восстановления шестивалентного хрома органическими веществами;
- г) путем растворения ранее упаренных и высушенных основных соединений трехвалентного хрома.

Особенно распространен метод получения дубящих растворов путем восстановления хромпика глюкозой и родственными ей растворимыми соединениями. Получающиеся при этом растворы содержат некоторое количество комплексносвязанных анионов щавелевой

кислоты, а также другие промежуточные продукты окисления глюкозы.

Течение процесса взаимодействия хромпика и глюкозы зависит от ряда факторов. Поэтому не всегда удается получить вполне идентичные продукты реакции. Еще большие осложнения возникают при использовании для восстановления хромпика многочисленных, предложенных для этой цели нерастворимых углеводов, а также других органических соединений.

Порошкообразные основные соли хрома после их растворения содержат коллоидные, отрицательно заряженные ацидокомплексы. После нагрева и старения дисперсность частиц возрастает, в то же время часть координированных сульфатогрупп переходит во внешнюю сферу. Однако даже после этого частицы растворенных порошкообразных основных хромовых соединений, не идентичны с комплексами, которые присутствуют в растворе до сушки.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III

1. Некрасов Б. В., Курс общей химии, изд. 9-е, Госхимиздат, 1952.
2. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, изд. 2-е, Госхимиздат, 1951.
3. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтева А. А., Лечицкий И. М., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
4. Hein F., Chemische Koordinationslehre, 1950.
5. Balanyi D., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, книга 2, 1939.
6. Чугаев Л. А., Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии, СПб, 1914.
7. Любавин Н. Н., «Журнал русского физико-химического общества», т. 14—285, 1882.
8. Вырубов Г., Bull. Soc. Fr. de Mineralogie, т. 24—86, 1901.
9. Зайдес А. Л., «Журнал общей химии», 6—1925, 1936.
10. Волштейн Л. М., «Известия Академии наук СССР», отд. химических наук, № 2, 1952, стр. 248.
11. Mellor J., Inorganic and theoretical chemistry, т. XI, стр. 378.
12. Мусин-Пушкин А. А., Chemische Annalen (Crell) № 1—355, 1798; № 1—179, 1799; № 1—187, 1800.
13. Чугаев Л. А. и Сербин Е., Comptes rendus Acad. Sci. (Paris), т. 151—361, 1910.
14. Вознесенский С. А., Внутриклеточные соли и их значение для аналитической химии, ГОНТИ, 1933.
15. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
16. Коренман И. М., Микрористаллоскопия, Госхимиздат, 1947.
17. Всесоюзный единый метод анализа в кожевенном производстве (ВЕМ), Контроль производства кож хромового дубления, Гизлегпром, 1937.
18. Бродецкий Н. Б. и Хренников Н. С., Справочная книга для лабораторий кожевенного производства, Гизлегпром, 1950.
19. Theis E. R., JSLTC, 1947, стр. 124 и 206; JALCA, 1948, стр. 132; 1949, стр. 647; 1952, стр. 588.
20. Shuttleworth S. G., JSLTC, 1950, стр. 410.
21. Perkins V., Thomas H., Siasny Festschrift, 1937, стр. 307.
22. Kuntzel A., Coloquiumsberichte, Darmstadt, № 1, 1947, стр. 27; № 2, 1948, стр. 131; № 4, 1949, стр. 19; Das Leder, 1952, стр. 30, 49, 73, 102, 148, 204.

23. Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
24. Vjeggum J., Chem. Rev., 48—381, 1950.
25. Черняев И. И., «Известия Института по изучению платины», 4—243, 1926; Отчет о совещании по закономерности трансвлияния, «Известия Академии наук СССР», отд. химических наук, № 5, 1952, стр. 982.
26. Черняев И. И., «Известия института по изучению платины», 5—118, 1927.
27. Гельман-Никитина А. Д., Комплексные соединения платины с насыщенными молекулами, изд. Академии наук СССР, 1945.
28. Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, изд. Академии наук СССР, 1951.
29. Чугаев Л. А., Исследования над комплексными соединениями, М., 1906.
30. Ляликов Ю. С., Физико-химические методы анализа, Металлургиздат, изд. 2, 1951.
31. Otto G., Das Leder, 1951, стр. 1, 1952, стр. 121.
32. Садов Ф. И., Викторов П. П., Корчагин М. В., Матецкий А. И., Химическая технология волокнистых веществ, Гизлегпром, 1952.
33. Яцимирский К. Б., «Журнал общей химии», т. XX—1404, 1950.
34. Гринберг А. А., «Успехи химии», IX—771, 1940.
35. Бродский А. И., Химия изотопов, изд. Академии наук СССР, 1952.
36. Гринберг А. А. и Никольская Л. Е., «Журнал прикладной химии», т. XXIV—893, 1951.
37. Long F. A., JACS, т. 61—570, 1939; т. 63—1353, 1941.
38. Апельцин Н. Э., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С., Иониты и их применение, Стандартиздат, 1949.
39. Рябчиков Д. И. и Терентьева Е. А., «Успехи химии», т. XIX—220, 1950.
40. Кунин Р., Майерс Р., Ионообменные смолы, Иноиздат, 1952.
41. Чмутов К. В. (ред.), сборник «Ионный обмен», Иноиздат, 1951.
42. Gustavson K., JSLTC, 1946, стр. 264; 1950, стр. 536; 1951, стр. 160 и 270; 1952, стр. 182; JALCA, 1946, стр. 227; 1949, стр. 388; 1950, стр. 536; Das Leder, 1952, стр. 293; JACS, 1952, стр. 1608.
43. Adams R., JALCA, 1946, стр. 552.
44. Стасин Э., Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
45. Mitchell E., JSLTC, 1951, стр. 391.
46. Laughlin G., Theis E., Chemistry of Leather Manufacture, 1945.
47. Овруцкий М. Ш., «Легкая промышленность», № 7, 1952, стр. 29.
48. Фридлянд А. А., Выработка кож для верха обуви, Гизместпром, 1948.
49. Маслов И. Г., Кожевенное производство, изд. 2, Гизлегпром, 1952.
50. Прейс Е. М., «Вестник кожевенной промышленности», 1929, стр. 692.
51. Зайдес А. Л., «За овладение техникой в кожевенном производстве», 1931, стр. 24.
52. Пасынский А. Г., сборник «Высокомолекулярные соединения», вып. 8, 1949, стр. 17.
53. Дымчишин Д. А., Производство хромовых солей, Госхимиздат, 1934.
54. Шорыгин П. П., Химия углеводов, ОНТИ, 1938.
55. Бланшей Ф. Б., Сборник трудов УкрНИКП, 1952, стр. 3.
56. Хойхи А. И., Справочник кожевника, КОИЗ, 1948.
57. Лейтес В. Г., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 8, 1933, стр. 432.
58. Костенко А. С., Авторское свидетельство 24074 от 2—IX; 1930.
59. Михайлов А. Н., «Легкая промышленность», № 3, 1949, стр. 14.
60. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 3, 1949, стр. 14.
61. Овруцкий М. Ш., Сборник трудов УкрНИКП, 1952, стр. 15.
62. Поварнин Г. Г., «Вестник Кожеиндиката», 1929, стр. 607.
63. Ворождов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1950.
64. Wolf K., Noerr H., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 4, 1949, стр. 48 и 68.

ХРОМОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КОЛЛАГЕНОМ

Дубящее действие солей хрома было обнаружено Ф. Кнаппом во второй половине XIX в. Н. В. Чернов сообщает, что в России первая привилегия на использование соединений трехвалентного хрома была выдана в 1861 г. [1].

Созданию теории хромового дубления способствовало научное обобщение разрозненных наблюдений над процессом взаимодействия коллагена с хромовыми солями, выполненное Г. Г. Поварниным, который в 1910 г. опубликовал монографию, посвященную этому вопросу [2].

В течение последующих десятилетий представления о механизме превращения голья в хромовую кожу были дополнены, сильно развиты и систематизированы в трудах ряда других исследователей [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

Изученные в этих работах многочисленные и разнообразные хромовые комплексы по результатам их взаимодействия с коллагеном, можно разбить на следующие классы:

I. Комплексы, содержащие только молекулярные адденды, которые можно условно обозначить символом $[\text{CrM}_6]\text{A}_3$, где: А — один эквивалент аниона кислоты и М — молекулы воды, мочевины и др.

II. Водорастворимые аквакомплексы основного характера (условное обозначение $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]\text{A}_2$).

III. Акваацидокомплексы основного характера:

а) катионные (условное обозначение $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}(\text{OH}_2)_4]\text{A}$,

б) незаряженные или анионные (условные обозначения $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2(\text{OH}_2)_3]$ или $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_3(\text{OH}_2)_2]\text{Na}$).

IV. Ацидокомплексы основного характера

(условное обозначение $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_5]\text{Na}_3$).

V. Ацидокомплексы (условное обозначение $[\text{CrA}_6]\text{Na}_3$).

Для упрощения в приведенных выше условных обозначениях хромовых комплексов не отражена их многоядерность, характерная для всех типов соединений, кроме первого. Совершенно очевидно также, что количество аддендов различного типа в известных пределах может изменяться без перехода комплексов одного класса в другой.

Из перечисленных выше разновидностей хромовых комплексов дубящее действие производят только те, во внутренней сфере которых содержится гидроксил, т. е. соединения II, III и IV класса.

Комплексы, содержащие только молекулярные адденды (класс I), так же как и ацидокомплексы V класса, способностью превращать голые в выдубленную кожу не обладают.

В этом особенно легко убедиться, если исследовать взаимодействие коллагена с прочными комплексами, во внутренней сфере которых содержится 6 молекул мочевины или 3 молекулы (т. е. 6 эквивалентов) шавелевой кислоты [4]. Следовательно, электростатического притяжения, которое возникает между кислотными или основными группами структуры коллагена и противоположно заряженными хромовыми комплексами, недостаточно для образования выдубленной кожи.

Эту способность хромовые комплексы, не содержащие аквагруппы, т. е. обладающие повышенной координационной устойчивостью, до некоторой степени приобретают только в том случае, если они принадлежат к соединениям IV класса.

Их взаимодействие с коллагеном обусловлено главным образом возникновением водородных связей между координированными гидроксильными и различными полярными группами структуры белка.

Образование водородных связей, аналогичных вышеупомянутым, возможно также при обработке коллагена хромовыми солями II и III класса, во внутренней сфере которых содержатся легко вытесняемые аквагруппы. Однако в таких соединениях возникновение водородных связей имеет дополнительное значение. Интенсивное дубящее действие аквохромкомплексов основного характера обусловлено главным образом другой реакцией, а именно внутрисферным замещением молекул воды группами COO^- структуры коллагена.

В результате этого процесса хромовая кожа приобретает наиболее характерные для нее свойства и, в частности, повышенную устойчивость к нагреву во влажном состоянии [12].

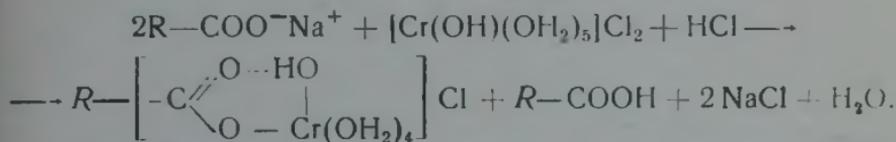
Одним из сложнейших вопросов, возникающих при изучении механизма хромового дубления, является разграничение эффектов взаимодействия, обусловленных координацией хромовыми комплексами белковых карбоксилатов, образованием водородных связей с участием внутрисферных гидроксильных групп, а также другими процессами, имеющими меньшее значение.

2. КООРДИНАЦИЯ В ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ИОНИЗИРОВАННЫХ БЕЛКОВЫХ КАРБОКСИЛОВ

Если для дубления используются разбавленные растворы нитратов, хлоридов, а также сульфатов хрома при умеренной основности, преобладающей реакцией взаимодействия между дубящей частицей и коллагеном является координация белковых карбоксилатов. Аналогичный процесс втягивания во внутреннюю сферу хромовых комплексов анионов водорастворимых карбоновых кислот был рассмотрен в предыдущей главе.

Внутрисферное взаимодействие между Cr^{3+} и группами COO^- можно констатировать и в том случае, если эти последние расположены в структуре органических катионитов [13].

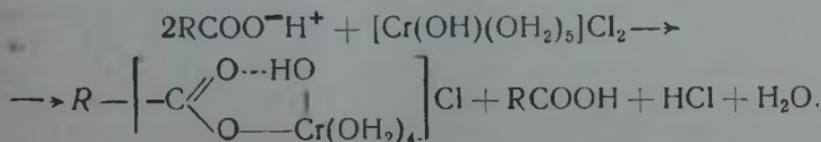
Эту реакцию можно изобразить следующей схемой:



Катионообменник, содержащий карбоксилы, компенсированные ионами Na^+ , удаляет из раствора не только хромовые комплексы, но и протоны (ионы H^+), образующиеся вследствие гидролиза. Это приводит к постепенному повышению основности растворенного соединения Cr (III) и даже к выпадению гидроокиси. Поэтому карбоксильные иониты, насыщенные ионами натрия, можно использовать даже для сорбции хромовых комплексов из растворов, число основности которых равно нулю [11].

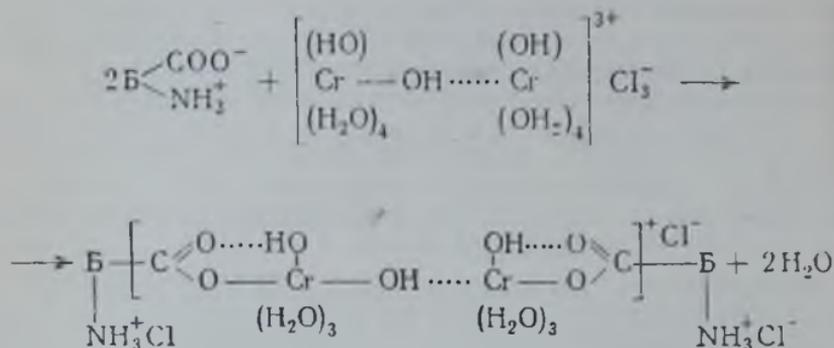
Связь между ионами Cr^{3+} и координированными группами COO^- структуры катионита обладает значительной прочностью. Если подвергнуть продукт взаимодействия карбоксильного ионита и хромовых комплексов длительной обработке в 5*N* растворе HCl , удается растворить только половину сорбированного хрома. Для полного вытеснения карбоксильных групп ионита из хромового комплекса и растворения этого последнего смолу, обработанную в растворе солей хрома, приходится промывать шавелевой кислотой, анионы которой обладают особенно сильным координационным средством к Cr^{3+} .

В отличие от карбоксильного ионита, насыщенного ионами Na^+ , такая же смола, содержащая протоны (ионы H^+), растворенных хромовых комплексов почти не поглощает. Это можно понять, если рассмотреть схему реакции:



Свободная сильная кислота, образующаяся в результате взаимодействия, полностью подавляет диссоциацию карбоксилонита, которая даже в слабокислой среде незначительна.

В отличие от карбоксилонитового ионообменника, группы COO^- структуры коллагена при pH, близких к изоточке белка, в большей своей части связаны в виде амфотерного иона. Поэтому реакцию координации белковых карбоксилонитов в процессе хромового дубления, приводящую к образованию дополнительных мостиков в структуре белка, можно изобразить следующим образом:



Об исключительно важном значении, которое имеет при хромовом дублении координация во внутренней сфере Cr^{3+} группы COO^- структуры белка, свидетельствуют результаты дубления метилированного коллагена [14].

Реакция метилирования белка была рассмотрена в главе I. После многократной обработки дермы диметилсульфатом большая часть карбоксилонитов в остатках аспарагиновой и глютаминовой кислот превращается в группы $-\text{COOCH}_3$, которые не способны к ионизации.

Влияние метилирования на фиксацию коллагеном хромосульфата, а также на температуру сваривания продукта взаимодействия показано на рис. 53, а и б.

Количество атомов хрома, фиксированных коллагеном, не подвергнутым метилированию, очень значительно. Оно достигает 160% от числа карбоксильных групп структуры белка.

В результате их этерификации связывание коллагеном основной хромовой соли уменьшается в несколько раз, но полностью не прекращается. Можно полагать, что взаимодействие комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ с метилированным коллагеном происходит без участия ионизированных карбоксилонитов структуры белка. В данном случае фиксация хромовой соли может быть объяснена возникновением водородных связей между группами OH хромового комплекса и

различными полярными группами белковой структуры, а также иными процессами.

Кривые рис. 53, б свидетельствуют о том, что в отличие от фиксации хромовых комплексов путем координации ионизированных карбоксилов белковой структуры взаимодействие, обусловленное

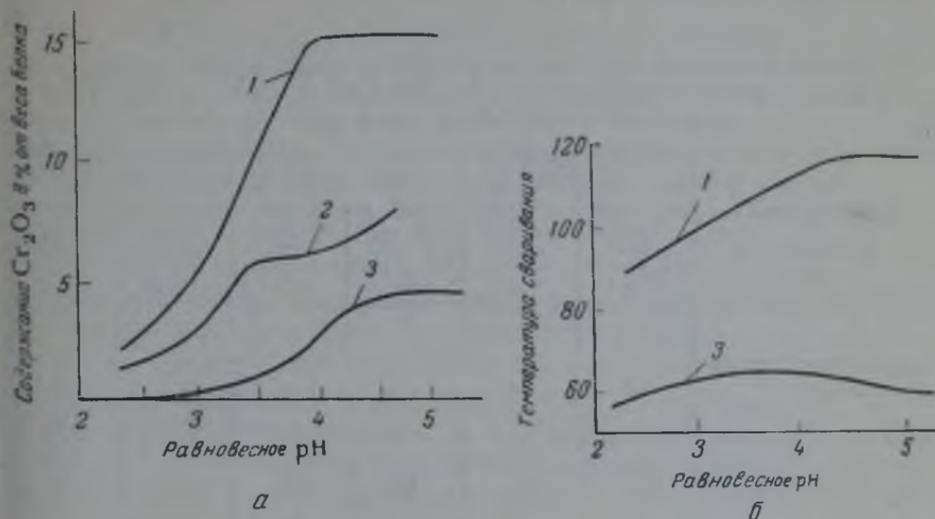


Рис. 53. Влияние метилирования коллагена на фиксацию Cr (а) и на температуру сваривания (б):

1 — исходный коллаген; 2 — дезаминированный коллаген; 3 — метилированный коллаген

побочными процессами, сопровождается очень незначительным повышением температуры сваривания метилированного препарата.

На рис. 53 и далее в этой главе количество дубящих соединений, фиксированных коллагеном, характеризуется содержанием окиси хрома или элементарного хрома в выдубленных образцах. Для облегчения ориентировки ниже приводятся пересчетные коэффициенты, связывающие различные величины, которые можно использовать для характеристики сорбции соединений хрома коллагеном:

1 г Cr_2O_3 на 100 г коллагена соответствует:

0,685 г Cr на 100 г коллагена,

13 атомам или 39 эквивалентам Cr на 1000 аминокислотных остатков в структуре коллагена,

111 атомам или 333 эквивалентам Cr на 1000 групп COOH в структуре коллагена.

В качестве препаратов коллагена, содержащих блокированные карбоксины, наряду с продуктами метилирования голяя можно

использовать образцы дермы, не подвергнутой золению. В структуре нативного коллагена только 70% карбоксилосов находится в свободном состоянии. Остальные блокированы в виде амида. В результате золения аммиак амидной группировки отщепляется. При этом карбоксилы освобождаются [15].

Как показано в табл. 53, это способствует усилению взаимодействия с хромовыми солями [11].

Таблица 53

Влияние золения голя на фиксацию дубящей хромовой соли и термостойкость продукта взаимодействия (основность исходного раствора 33%), содержание окиси хрома 21 г/л)

Характеристика препарата	2 часа дубления		6 часов дубления		24 часа дубления	
	содержание окиси хрома в % от веса белка	усадка при кипячении 3 мин. в %	содержание окиси хрома в % от веса белка	усадка при кипячении 3 мин. в %	содержание окиси хрома в % от веса голя	усадка при кипячении 3 мин. в %
Средний слой дермы до золения	3,8	43	4,6	38	6,0	5
То же после золения в течение 24 час. (3% СаО и 2% Na ₂ S)	42	33	4,8	20	6,2	0
То же после дополнительного известкового золения в течение:						
2 суток	4,4	34	5,1	8	6,7	0
7 "	5,1	25	5,9	15	7,2	0
16 "	5,8	46	6,2	18	7,8	0
28 "	4,9	59	5,8	45	7,0	22

При значительном увеличении продолжительности золения фиксация хрома, а также термостойкость выдубленной кожи снова уменьшаются. Снижение температуры сваривания в данном случае можно объяснить сильным ослаблением межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена, которое происходит в результате длительного золения.

Очень вероятно, что незначительное уменьшение фиксации хрома, которое наблюдается после золения в течение 29 суток, происходит в результате растворения продуктов глубокого гидролиза белка, содержащих большое количество свободных карбоксильных групп.

Удаление таких продуктов при мягчении голя трипсином вызывает аналогичное уменьшение фиксации дубящей хромовой соли [11].

Кривые на рис. 53 показывают, что число атомов хрома, которое фиксируется коллагеном, соизмеримо с количеством карбоксильных групп его структуры. Однако нет никаких оснований предполагать,

что максимальное количество ионов Cr^{3+} , связанных с белковыми группами COO^- в результате координации этих последних, должно быть равным общему числу остатков глютаминовой и аспарагиновой кислоты в структуре коллагена. Часть карбоксилатов боковых цепей этих аминокислотных остатков молекул коллагена может находиться в участках структуры, не доступных для проникновения дубящих частиц.

Помимо возможных колебаний числа участвующих в реакции групп COO^- вследствие неполной доступности структуры коллагена, необходимо также учитывать, что с каждой катионной комплексной частицей хрома реагирует не один карбоксил, а чаще всего два. Об этом свидетельствует повышение температуры сваривания коллагена, которое происходит в результате хромирования.

Координация во внутренней сфере одного и того же многоядерного комплекса, содержащего обычно от двух до пяти ионов Cr^{3+} (см. главу III), более двух групп COO^- , мало вероятна. В этом можно убедиться, если сопоставить расстояние между карбоксилатами структуры коллагена и размерами дубящих хромовых комплексов. Средняя протяженность одного аминокислотного звена в структуре коллагена равна $2,85 \text{ \AA}$ [15]. Так как общее количество карбоксилатов глютаминовой и аспарагиновой кислоты составляет 11,7% от общего числа аминокислотных звеньев, легко подсчитать, что в среднем расстояние между группами COO^- по длине молекулы равно 33 \AA .

Содержание карбоксилатов в объеме набухшего в воде коллагена примерно такое же, как в растворе кислоты концентрации $0,3 N$.

Диаметр атома хрома — $2,5 \text{ \AA}$ [16]. Молекула, состоящая из двух ионов Cr^{3+} , связанных ол-группой, может образовать мостик между группами COO^- , отстоящими друг от друга на 6 \AA . Аналогичный комплекс, содержащий 3 иона Cr^{3+} , — $9,5 \text{ \AA}$, 4 иона — 13 \AA и 5 ионов — $16,5 \text{ \AA}$ [14]. Учитывая, что расстояние между смежными молекулярными цепями обводненного коллагена в плоскости боковых цепей равно 14 \AA , а в плоскости основного молекулярного зигзага $4,5 \text{ \AA}$, трудно допустить координацию более двух карбоксилатов в одном многоядерном комплексе. Следовательно, соответствие между числом участвующих в реакции групп COO^- и количеством ионов Cr^{3+} возможно только в случае двухъядерных комплексов. С увеличением количества ионов Cr^{3+} в одном комплексе возрастает вероятность участия таких частиц в образовании дополнительных мостиков в структуре белка вследствие координации нескольких белковых карбоксилатов в одной многоядерной внутренней сфере. Как было показано в предыдущей главе, к такому укрупнению хромовых комплексов приводит повышение основности соли, которое способствует ее олификации.

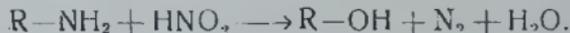
3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДУБЯЩЕЙ ХРОМОВОЙ СОЛЬЮ БЕЛКОВЫХ ГРУПП ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

Как показано в приведенной выше схеме, в результате координации ионизированных карбоксиллов амфотерной структуры коллагена во внутренней сфере хромовых комплексов освобождаются связанные с ними анионы. В случае отсутствия в белке положительно заряженных групп, способных связать эти кислотные остатки, принцип электронейтральности системы был бы нарушен, а реакция втягивания карбоксиллов во внутреннюю сферу хромового комплекса была бы затруднена. Следовательно, образование солеобразного соединения между освобождающимися анионами и группами основного характера структуры коллагена не только протекает параллельно с координацией в хромовом комплексе карбоксиллов, но способствует этому процессу. Таким образом, упомянутые выше реакции являются сопряженными [17]. Этим термином обозначаются химические процессы, один из которых возможен лишь в присутствии другого. В данном случае первый процесс — координация карбоксиллов, а второй — солеобразование между белковыми группами основного характера и анионами дубящего хромового соединения.

Поскольку упомянутые выше реакции являются сопряженными, на взаимодействие основных солей хрома с коллагеном можно влиять не только путем изменения числа реакционноспособных карбоксиллов в его структуре, но и регулируя процесс солеобразования между белковыми группами основного характера и анионами дубящей частицы.

В частности, сокращение числа групп основного характера в структуре белка, которое происходит, например, при дезаминировании, должно привести к уменьшению связывания дубящего соединения Cr.

Реакция дезаминирования остатков лизина в структуре белка при помощи азотистой кислоты протекает по следующей схеме:



Цифры табл. 54 свидетельствуют о том, что уменьшение количества аминокрупп, которое происходит при обработке коллагена азотистой кислотой, действительно вызывает значительное уменьшение фиксации хромовых солей. Однако температура сваривания при этом почти не снижается [18]. Об этом свидетельствуют цифры табл. 54 [14].

Аналогичное уменьшение фиксации хрома происходит и в случаях блокировки групп основного характера в структуре белка, например формальдегидом, хиноном и др. (см. главы VI, VIII и XIV).

Таблица 54

Влияние дезаминирования коллагена на фиксацию основной хромовой соли и температуру сваривания продукта дубления

Конечное рН раствора	Нормальный коллаген		Дезаминированный коллаген	
	содержание Cr в % от веса белка	температура сваривания	содержание Cr в % от веса белка	температура сваривания
2,5	1,68	91	0,75	89
3,0	3,28	100	1,31	99
3,5	6,89	108	3,66	108
4,0	9,93	112	3,84	112
4,5	9,93	117	4,71	119
5,0	9,93	117	—	—

Цифры табл. 54 показывают, что в препарате коллагена, содержащем нормальное число групп основного характера, температура сваривания 112° была достигнута в результате фиксации 9,93% хрома от веса коллагена. В дезаминированном препарате для достижения такой же термостойкости потребовалось только 4,71% Cr от веса белка.

Таким образом можно констатировать, что превращение части амфотерных групп $B \begin{cases} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{cases}$ в $B - \text{COO}^-$ способствует повышению прочности хромовых комплексов, во внутренней сфере которых координированы белковые карбоксилы.

Этот эффект можно объяснить тем, что группы COO^- в составе амфотерного иона обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с такими же группами в соединениях, не обладающих одновременно и кислотными и основными функциями. Хорошо известно, например, что определение количества карбоксильных групп в белке путем титрования в присутствии индикатора возможно только после подавления диссоциации групп основного характера спиртом или после их блокировки формальдегидом [19].

Отмеченная выше стабилизация продуктов взаимодействия коллагена и дубящих соединений хрома, которая происходит в результате дезаминирования, т. е. замещения аминогрупп остатков лизина на группы OH, имеет особое значение. По мнению ряда авторов, во внутренней сфере хромового комплекса в процессе дубления координируются не только ионизированные карбоксилы, но и группы NH_2 коллагена [20]. Этот процесс должен привести к образованию структур, родственных внутрикомплексным соединениям аминокислот с хромом, медью, платиной, а также другими металлами [21].

Такие соединения отличаются значительной прочностью. Они подробно изучены в нашей стране Л. А. Чугаевым и Е. Сербиным,

Н. Д. Зелинским, а в последнее время А. А. Гринбергом и Л. М. Волштэйном [22, 23, 24, 25].

В качестве основного доказательства того, что при дублении во внутренней сфере хромового комплекса помимо карбоксильных групп структуры коллагена координируются и аминокруппы, используются обычно результаты спектрофотометрического исследования продуктов взаимодействия основных солей хрома с желатиной, ее гидролизатом и с гликоколем. Как показано на рис. 54, кривая абсорбции света растворами хромовых солей при добавлении всех этих веществ смещается [26].

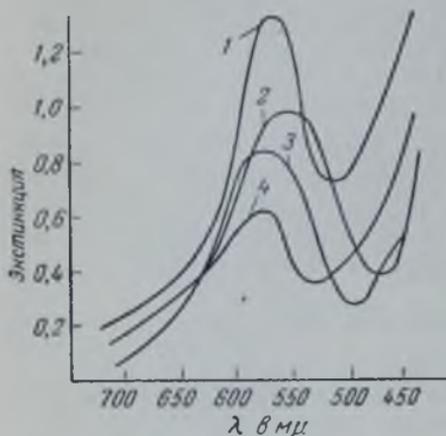


Рис. 54. Влияние добавления гликоколя, трипептида и желатина на кривые светопоглощения в растворах хлорида хрома при pH — 5,1:

1 — добавлена желатина; 2 — добавлен гликоколь; 3 — добавлен трипептид; 4 — хлорид хрома без добавок

Все кривые, приведенные на рис. 54, свидетельствуют о возникновении комплексов. Однако полного совпадения спектрофотометрических показателей хромированной желатины с аналогичными данными для смесей хромовой соли с гликоколем не получается по вполне понятным причинам. Как показано в предыдущей главе, кривые светопоглощения соединений хрома с различными маскирующими анионами карбоновых кислот очень специфичны. Поэтому мало правдоподобным является предположение, что координация аминокруппы и карбоксила гликоколя, расположенных в положении α, т. е. примыкающих к одному и тому же атому

углерода, может вызвать точно такое же изменение спектра поглощения хромовой соли, как появление в ее внутренней сфере кислотных и азот-содержащих групп боковых цепей остатков лизина, аргинина, аспарагиновой и глутаминовой кислот структуры желатини.

Поэтому доказательства совместной координации во внутренней сфере хромового комплекса карбоксилатов и аминокрупп структуры коллагена, основанные на упомянутых очень условных сопоставлениях спектрофотометрических кривых, нельзя считать убедительными.

В то же время многие факты и соображения свидетельствуют о том, что в водной среде в условиях хромового дубления, т. е. при pH 2—5, белковые группы основного характера во внутренней сфере хромовых комплексов не координируются. Этот процесс возможен лишь при последующем уменьшении диссоциации азот-

содержащих групп остатков лизина, аргинина и гистидина при высушивании хромовой кожи. Однако и в этих условиях внутрисферное взаимодействие иона Cr^{3+} и белковых групп основного характера не отличается значительной интенсивностью. При обводнении системы и, особенно, после ее подкисления оно нарушается.

Далее перечисляются важнейшие доказательства невозможности образования внутрикомплексных соединений при хромовом дублении.

1. Еще Л. А. Чугаев показал, что внутрикомплексные соединения обладают прочностью только в том случае, если эти последние образуют с ионом-комплексобразователем пяти-, шести- или семи-членные циклы [27]. Совершенно очевидно, что число атомов, расположенных между группами боковых цепей COO^- и NH_3^+ одной и той же или смежных молекул коллагена, совершенно не соответствует этим условиям.

2. Л. М. Волштейн установил, что внутрикомплексные соединения гликоколя с хромовыми солями устойчивы лишь при высоком значении pH раствора [25]. При подкислении карбоксильная группа аминокислоты из внутренней сферы комплекса вытесняется.

3. Заряд групп основного характера в структуре белка исчезает только при значениях pH выше шести [28]. Следовательно, при дублении азотсодержащие группы в остатках лизина и аргинина ионизированы. В этих условиях они не обладают координационным сродством к хромовому комплексу, так как они несут заряд того же знака, как и Cr^{3+} .

4. В структуре коллагена на каждые 1000 аминокислотных остатков в боковых цепях содержится 117 карбоксиллов и 93 группы основного характера. Одновременная координация в хромовом комплексе по одной кислотной и одной основной группе усилила бы преобладание кислотной функции белка, т. е. вызвала бы смещение изоточки коллагена, подвергнутого хромированию в кислую сторону [29].

С. И. Соколов и Р. И. Фельдман, а также другие исследователи установили, что при дублении коллагена катионными хромовыми комплексами происходит значительный сдвиг изоэлектрической точки в противоположном направлении, т. е. в щелочную сторону [11, 30].

Если изоточка коллагена, подвергнутого золению, расположена в зоне pH 4,75—5,5, то после хромирования ее можно обнаружить при значениях pH 6,15—7,5.

Измерения производились методом электроосмоса и катафореза в боратных буферах. Аналогичные результаты получаются при определении значений pH, соответствующих минимальному связыванию красителей.

Обнаруженное смещение изоточки коллагена в щелочную сторону, происходящее в результате хромового дубления катионными комплексами, можно обнаружить только в том случае, если препа-

рат перед исследованием не подвергался высушиванию. Оно свидетельствует об изменении соотношения между кислотными и основными группами структуры коллагена в пользу этих последних. Следовательно, во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных в структуре обводненной кожи, белковые группы основного характера не координированы. Далее будет показано, что условия для такой реакции возникают только после устранения диссоциации азотсодержащих остатков боковых цепей лизина, аргинина и гистидина в результате обезвоживания.

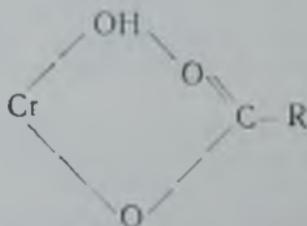
5. Об отсутствии координации белковых групп основного характера во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, свидетельствуют также результаты определения кислотной емкости обводненной хромовой кожи, из которой электролиты удалены путем электродиализа. Если бы белковые группы основного характера были втянуты во внутреннюю сферу Cr^{3+} , можно было бы ожидать, что после хромового дубления кислотная емкость продукта взаимодействия снизится. В результате ряда опытов установлено, что этого не происходит [20]. Обводненная хромовая кожа, подвергнутая электродиализу, связывает столько же кислоты, как и непродубленный коллаген.

4. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ СОЕДИНЕНИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА НА ИХ ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Одним из важнейших факторов, влияющих на дубящее действие и фиксацию коллагеном соединений хрома, является основность их растворов. Это показано на рис. 55 [11].

Появление во внутренней сфере хромовых комплексов групп OH сильно влияет на их реакционную способность и размеры.

Как уже было отмечено в предыдущей главе, можно полагать, что образование прочной связи между ионом Cr^{3+} и карбоксилем обусловлено возникновением устойчивых пятичленных циклов, имеющих следующее строение:



В таких структурах дополнительное взаимодействие между группой OH хромового комплекса и белковым карбоксилем осуществляется при помощи водородной связи. Этот эффект имеет наиболее общее значение, так как он проявляется не только при дублении, но и при взаимодействии хромовых солей с растворенными в воде карбоновыми кислотами (глава III).

Если координируемый карбоксил расположен в структуре нерастворимого белка, дубление может проявиться только при условии взаимодействия с одной комплексной частицей двух или большего числа групп COO^- . Этому способствует образование многоядерных комплексов путем олификации, в значительной степени обусловленной повышением основности дубящей хромовой соли.

Содержание гидроксидов во внутренней сфере соединений трехвалентного хрома влияет также на реакционную способность белков, которые с ними взаимодействуют. В растворах хромовых солей

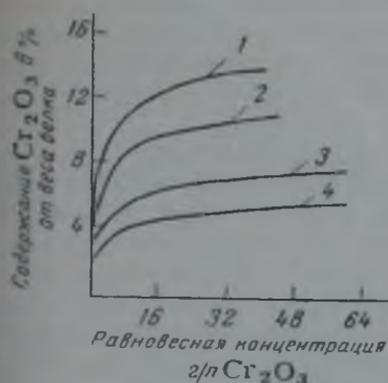


Рис. 55. Кривые сорбции гольем хромсульфата из растворов различной основности:

1—46%; 2—37%; 3—18% и 4—3%

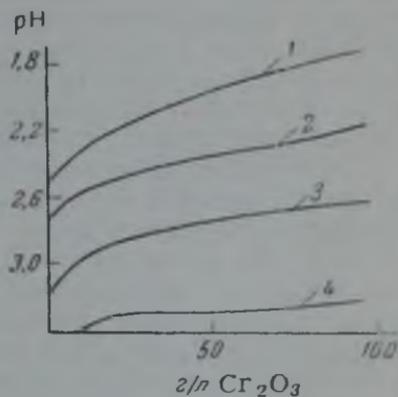
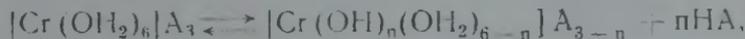


Рис. 56. Влияние концентрации и числа основности раствора хромсульфата на равновесное значение pH:

1—8%; 2—22%; 3—33%; 4—50%

всегда присутствует некоторое количество свободной кислоты, образующейся вследствие гидролиза, который в простейшем случае протекает по уравнению:



где А — одновалентный анион, $n = 1, 2$ или 3.

Количество свободной кислоты в растворе хромовой соли уменьшается в результате повышения числа основности. Одновременно повышается значение pH раствора. Зависимость между этими величинами в растворах сульфата хрома различной основности изображена на рис. 56 [11]. Перед измерением исследованные растворы для достижения равновесия были подвергнуты длительному старению.

В процессе дубления кислота, образующаяся вследствие гидролиза хромовой соли, диффундирует в структуре белка быстрее, чем дубящие соединения. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [5].

Нижняя часть стеклянного цилиндра была заполнена золем слабощелочной желатины, подкрашенной фенолфталеином.

После образования студня на его поверхность был налит раствор основной хромовой соли. О скорости диффузии в студень кислоты можно было судить по обесцвечиванию фенолфталеина. Этот процесс значительно опережал распространение зеленой окраски продукта взаимодействия желатины с основной хромовой солью.

Как было отмечено в начале этой главы, координация в катионном хромовом комплексе белковых карбоксилов протекает сопряженно с образованием солеобразного соединения между анионом дубящей соли и группами основного характера в структуре белка. Если кислотная емкость этих последних уже использована при взаимодействии с быстро диффундирующей кислотой, фиксация дубящих солей хрома уменьшается.

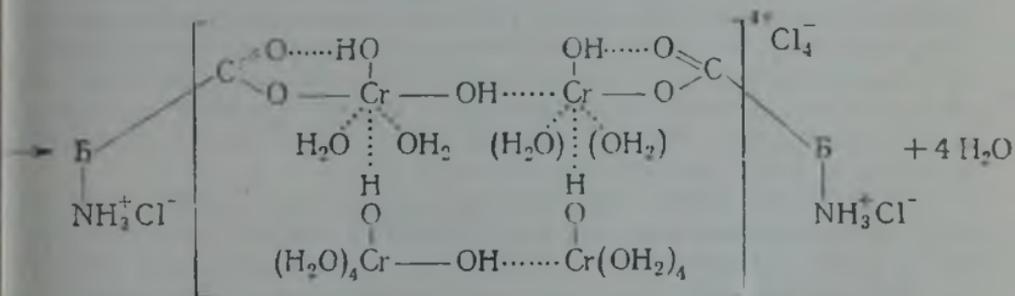
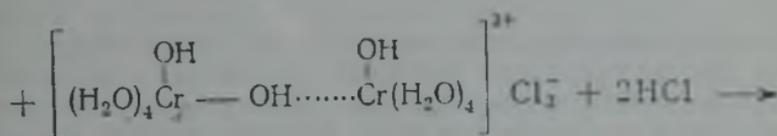
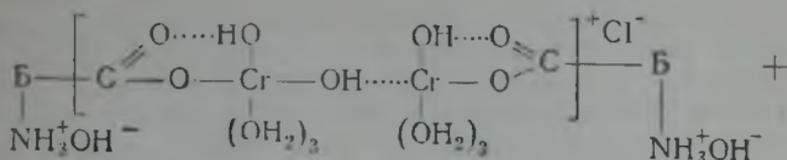
Если одинаковые навески коллагена обрабатывать разными объемами одной и той же дубящей хромовой соли, соотношение между количеством кислоты и белкового вещества будет изменяться несмотря на постоянство числа основности раствора. И в этом случае можно обнаружить, что увеличение количества свободной кислоты, сопутствующей дубящим частицам, будет препятствовать их фиксации коллагеном. Об этом свидетельствуют результаты дубления голя различным количеством раствора хромхлорида при основности 33% и концентрации окиси хрома 13 г/л, которые приводятся ниже [11]:

Раствора на 1 г голя в см ³	Фиксированной окиси хрома в % от веса голя
10	11,3
30	10,0
100	8,8
600	7,5

Аналогичные опыты с растворами основных сульфатов хрома дают менее четкие результаты вследствие побочных реакций, которые при этом протекают.

Активная кислотность системы влияет не только на реакционную способность белковых групп основного характера, но и на степень диссоциации карбоксилов. Их координация в хромовом комплексе возможна только в том случае, если они ионизированы. Полное превращение всех групп COOH в структуре коллагена в ионы COO происходит при pH выше 5 [31]. При pH 4 в ионизированном состоянии находятся 95% карбоксилов, при pH 3 — только 75%. При дальнейшем снижении pH жидкости, пропитывающей коллаген, диссоциация групп COO полностью подавляется.

В некоторых случаях гидроксо-группы хромовых комплексов дубящего раствора могут являться центрами их дополнительного взаимодействия с соединениями хрома, фиксированными коллагеном. Эту реакцию можно изобразить следующей схемой:



Условия, изображенные на приведенной выше схеме, возникают, если свежехромированный коллаген подвергнуть электродиализу или нейтрализации посредством слабого основания (например, пиридина), а затем повторно обработать раствором хромовой соли.

При этом основность этой последней сразу должна увеличиться, так как часть внесенных в систему анионов вступит в соединение типа соли с амино и гуаниновыми группами структуры белка. Вместе с тем вновь образовавшиеся в растворенной хромовой соли координационно ненасыщенные гидроксо-группы превращаются в оловые мостики в результате взаимодействия с хромовыми комплексами, фиксированными в структуре белка.

Поэтому, если при многократном хромировании коллагена в промежутках между последовательными циклами дубления производить электродиализ или осторожную нейтрализацию препарата, можно

внести в него громадное количество соединений хрома. Об этом свидетельствуют цифры, которые приводятся ниже [26]:

Число последовательных циклов дубления	Количество окиси хрома, фиксированной коллагеном, в % от веса белка
1	8,4
2	13,8
3	20,1
4	25,4
5	29,2
6	33,4
7	37,8
8	40,6
9	44,6

Максимальное количество атомов хрома, фиксированного коллагеном, при многократном чередовании операций хромирования и удаления анионов достигает примерно 60% от числа аминокислотных остатков в структуре белка. Если многократное дубление не чередуется с удалением из системы анионов, которое обеспечивает образование координационно ненасыщенных гидроксо-групп, нарастания содержания соединений хрома в коже почти не происходит. Так, например, в опыте, аналогичном предыдущему, после девятикратного хромирования свежими порциями дубящего раствора, но без удаления анионов в промежутках между циклами дубления, содержание окиси хрома в коже, которое после первой обработки составляло 8,4%, увеличилось лишь до 10,1%.

Во всех описанных выше случаях однократного и многократного хромового дубления уменьшение количества или концентрации кислоты в системе приводило к усилению эффекта дубления. Однако из этих наблюдений не следует делать вывода, что любое повышение основности хромовых комплексов будет способствовать их взаимодействию с белком.

Устойчивость хромовых комплексов, во внутренней сфере которых одновременно координированы карбоксилы структуры коллагена и группы OH , нарушается, если этих последних больше двух на каждый атом хрома. При этом происходит постепенное превращение основной соли в гидроокись. В предыдущей главе было отмечено, что группа OH обладает большим координационным сродством к хромовому комплексу, чем все соединения, содержащие карбоксил, в том числе и группы COO^- структуры белка (стр. 150). Поэтому вполне понятно, что при избытке в системе ионов OH^- эти последние вытесняют карбоксилы из хромового комплекса. В результате соли, фиксированные коллагеном, превращаются в его гидроокись.

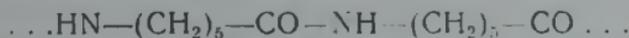
Одновременно происходит раздубливание кожи, которое проявляется в снижении ее термостойкости и потере других признаков, характеризующих эффект дубления.

5. О ВОЗМОЖНОСТИ КООРДИНАЦИИ ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ ДУБЯЩЕГО ХРОМОВОГО КОМПЛЕКСА ПЕПТИДНЫХ И ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП СТРУКТУРЫ БЕЛКА

Пептидные группы структуры коллагена, так же как и аминокетильные группы, в условиях хромового дубления координационного сродства к иону Cr^{3+} не обнаруживают. Реакция между группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ и ионами металлов обычно протекает только в сильнощелочной среде. При этом образуются биуретовые комплексы, подробно изученные Н. И. Гавриловым, М. И. Плехан и другими исследователями [32, 33, 34].

Как уже было отмечено, повышение концентрации ионов OH^- приводит к вытеснению из хромового комплекса даже координированных карбоксилатов структуры коллагена. Эффект дубления при этом полностью исчезает.

Отсутствие взаимодействия между хромовыми комплексами умеренной основности и пептидными группами в условиях, типичных для дубления, доказал И. П. Страхов [35, 36]. Он исследовал взаимодействие между основными солями хрома и полиамидом типа капрон, синтезированным путем полимеризации ϵ -капролактама и имеющим следующее строение [37, 38]:

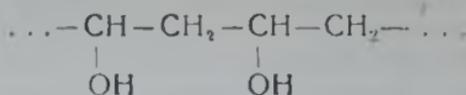


В структуре этого соединения нет других полярных групп, кроме $-\text{CO}-\text{NH}-$. Чтобы обеспечить возможность диффузии дубящих частиц между молекулярными цепями полиамидной смолы, она была предварительно обработана в водном растворе фенола.

В этих условиях полимеры ϵ -капролактама набухают [38]. Такой обводненный препарат никакого координационного сродства к катионным хромовым комплексам дубящего раствора не обнаружил.

Гидроксильные группы структуры коллагена, повидимому, могут координироваться во внутренней сфере хромовых комплексов только в процессе высушивания продукта взаимодействия. Типичным высокомолекулярным веществом, содержащим группы OH , является крахмал [39]. Дубящие хромовые соли в водном растворе вызывают такое же набухание зерен крахмала, как роданаты, иодиды и другие аналогичные соединения [15]. Температура клейстеризации крахмала в результате взаимодействия с основными соединениями хрома снижается на 10° [20]. Однако после высушивания пленка из крахмального клейстера, подвергнутого хромированию, приобретает устойчивость к действию кипящей воды. Следовательно, в процессе высушивания произошло скрепление молекул крахмала частицами дубящей хромовой соли.

Аналогичные результаты получаются, если обработать основными соединениями хрома поливинилалкоголь, который имеет следующую структуру [40]:



При взаимодействии этого вещества с хромовыми солями некоторое структурирование системы можно обнаружить даже в присутствии воды. Концентрированные растворы поливинилалкоголя после хромирования застудневают [26]. Пленки, образующиеся после высушивания такого студня, при кипячении в воде в течение 30 мин. теряют целостность, но не разваливаются. Поэтому можно считать очень вероятным, что группы OH структуры коллагена не только участвуют в образовании водородных связей с комплексной хромовой частицей, но во время сушки координируются в ее внутренней сфере.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С АНИОННЫМИ И НЕЗАРЯЖЕННЫМИ ХРОМОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Если все места во внутренней сфере растворенного в воде хромового комплекса заняты аддендами, обладающими значительным координационным сродством к иону Cr^{3+} , ионизированные карбоксилы структуры коллагена в него не проникают.

К числу таких комплексов относится триоксалатохромат $\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{OOC} \\ | \\ \text{OOC} \end{array} \right)_3 \right]^{3-}$, гексароданатохромат $[\text{Cr}(\text{CNS}_6)]^{3+}$, гексакарбама-тохромат $\left[\text{Cr} \left(\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_6 \right]^{3+}$, тригликокольхром $\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{OOC} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right) \text{CH}_2 \right]_3$.

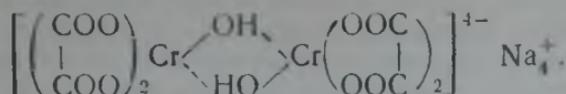
При обработке коллагена в растворе комплексных соединений этого типа его температура сваривания не повышается [4; 11].

Чаще всего такие продукты взаимодействия разрушаются при экстрагировании водой. Однако известен ряд соединений хрома, не содержащих во внутренней сфере аква-групп, но образующих с аминокислотами нерастворимые соединения [41]. К их числу относятся рейнкат аммония $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$, а также роданиловая кислота $[\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{H}$. Дубящего действия эти соединения не производят [4].

Отсутствие дубящего действия характерно не для всех соединений трехвалентного хрома, содержащих прочно координированные адденды, а только для тех из них, которые не содержат во внутренней сфере групп H_2O и OH . Несмотря на то, что этот последний адденд также обладает значительным координационным сродством к иону Cr^{3+} , он сообщает хромовому комплексу способность реаги-

ровать с коллагеном даже в тех случаях, когда включение во внутреннюю сферу ионизированных карбоксилос его структуры невозможно.

К соединениям такого типа, выделенным в кристаллическом состоянии, относится тетраоксалатодиолхромат натрия:



В табл. 55 приводятся данные, характеризующие взаимодействие этого соединения с коллагеном [11].

Таблица 55

Влияние продолжительности обработки голяя раствором тетраоксалатодиолхромата натрия на фиксацию дубящей соли и температуру сваривания продукта взаимодействия (температура сваривания исходного голяя 65°)

Продолжительность дубления	Содержание окиси хрома в % от веса сухой кожи	Температура сваривания в °
4 час.	1,0	71
8 "	1,7	77
24 "	2,6	86
3 суток	3,7	91
7 "	5,0	93
3 недели	6,2	94

Цифры табл. 55 свидетельствуют о том, что хотя карбоксильные группы структуры коллагена не могут проникнуть во внутреннюю сферу рассматриваемого анионного комплекса, это соединение бесспорно производит дубящее действие, однако иного характера, чем соли, содержащие нон хрома в катионе.

Увеличение количества фиксированного хрома, а также рост температуры сваривания при дублении тетраоксалатодиолхроматом натрия происходит много медленнее, чем при взаимодействии коллагена с катионными хромовыми комплексами. В этом последнем случае температура сваривания обычно превышает 100° уже через несколько часов дубления, а полное равновесие в системе достигается в течение 3 суток.

В растворе рассматриваемого анионного комплекса коллаген даже после длительного дубления такой высокой термостойкости не приобрел.

Так как дубящим действием обладают только те анионные хромовые комплексы, во внутренней сфере которых имеются группы OH, можно утверждать, что образование связи с белком в данном случае происходит при посредстве гидроксила, водород которого вза-

имодействует с атомами азота или кислорода структуры коллагена [17]. Функциональные группы белка, в которых содержатся такие атомы, очень разнообразны. Поэтому нет оснований предполагать, что в рассматриваемых условиях реагирует только один какой-либо тип атомных группировок. В частности, можно считать установленным, что в образовании водородных связей с гидроксилами хромового комплекса участвуют и белковые группы, имеющие основной характер, и пептидные группы. Реакционная способность этих последних очень сильно возрастает после разрушения водородных мостиков между смежными молекулами структуры коллагена, в которых участвуют группы —CO—NH— [15]. Поэтому фиксация белком анионных хромовых комплексов очень возрастает после нарушения или ослабления межмолекулярного взаимодействия в коллагене, что может быть достигнуто путем его сваривания или обработки соединениями, вызывающими сильное набухание.

Влияние этих обработок на фиксацию коллагеном хромовых комплексов различного состава показано в табл. 56 [11].

Таблица 56

Влияние нарушения межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена на фиксацию катионных и анионных хромовых комплексов

Характеристика препарата	Обработка препарата перед дублением	Концентра- ция реагента (молей на 1 л)	Фиксация окиси хрома в % после дубления		Таниндов мимозы, фиксиро- ванных в % от веса белка
			сульфатом хрома (основность 33%)	анионными комплекс- сами	
Гольевой порошок	Водой	—	11,2	20,8	52
	KCNS	1	11,0	31,3	81
	CaCl ₂	1	11,3	30,6	78
	Сваривание при 70°	—	11,7	34,1	84
Голье	Водой	—	10,3	16,5	46
	Мочевойной (при 37°)	8	10,4	40,3	80
	CH ₃ COOH	3	11,7	26,8	69

Сваривание коллагена и обработка соединениями, вызывающими набухание, способствуют фиксации не только анионных хромовых комплексов, но и танинов, которые также связываются с белком, главным образом путем образования водородных связей (глава XIII).

Различные воздействия на коллаген, использованные для ослабления межмолекулярного взаимодействия в его структуре и увеличения реакционной способности пептидных связей, не привели к увеличению фиксации катионных хромовых комплексов. Это подтверждает, что с этими последними группы —CO—NH— не реагируют.

Возможность взаимодействия анионных хромовых комплексов с группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ подтверждается также результатами хромирования препаратов полиамида, который для повышения реакционной способности был подвергнут переосаждению путем добавления воды к раствору смолы в метиловом спирте [11]. Такой обводненный препарат полиамида катионных хромовых комплексов совершенно не сорбирует, в то время как из растворов, содержащих анионные, а также незаряженные хромовые частицы, они извлекаются смолой в значительном количестве.

О том, что в реакции между дубящими хромовыми частицами, несущими отрицательный заряд, и структурой коллагена участвуют группы основного характера, свидетельствует смещение изоэлектрической точки продукта взаимодействия в кислую сторону.

Если изоточка препаратов коллагена, подвергнутых золеню, расположена при рН около пяти, в продуктах, выдубленных оксалатными комплексами указанного выше типа, равенство числа положительных и отрицательных зарядов в белке достигается при рН 4—4,5 [11]. Это свидетельствует о том, что обработка коллагена анионными хромовыми комплексами сокращает число групп основного характера и в меньшей степени затрагивает карбоксилы остатков глютаминовой и аспарагиновой кислоты.

Водородные связи, возникающие между группами ОН анионных хромовых комплексов и различными атомами азота или кислорода в структуре коллагена, отличаются меньшей прочностью по сравнению со связями, которые образуются в результате координации белковых карбоксилатов во внутренней сфере дубящих частиц, несущих положительный заряд.

Об этом, помимо различной температуры сваривания, свидетельствуют результаты определения прочности и температуры плавления желатиновых студней, обработанных катионными и анионными хромовыми комплексами. Эти данные, заимствованные из работы И. П. Страхова, приводятся в табл. 57 [36].

Таблица 57

Влияние дубления катионными и анионными хромовыми комплексами на температуру плавления и прочность желатинового студня (конц. 5%)

Стулень	Температура плавления студня в °	Прочность студня в условных единицах
Желатины, конц. 5% . . .	34	256
То же после дубления:		
катионными хромовыми комплексами . . .	85	570
анионными хромовыми комплексами	43	464

Наряду с растворами соединений хрома, содержащими преимущественно катионные или анионные комплексы основного характера, для дубления можно использовать также системы, в которых преобладают незаряженные частицы. Например, в концентрированном растворе хлорида хрома при основности 67% в присутствии хлористого натрия содержится около 70% незаряженных комплексов. Остальные имеют катионный характер.

В связи с тем, что в незаряженных хромовых комплексах содержится меньше акво-групп, чем в катионных, они по характеру дубящего действия занимают промежуточное положение между этими последними и частицами, несущими отрицательный заряд.

Если в растворе присутствуют одновременно незаряженные и катионные хромовые комплексы, коллаген фиксирует преимущественно эти последние. Это подтверждают результаты следующего опыта [11].

Кусок нейтрального голя обрабатывается в течение 12 час. раствором хлорида хрома высокой основности в присутствии хлористого натрия. Количество катионных и незаряженных комплексов в дубящем растворе было определено методом ионного обмена до начала дубления и после его завершения. Полученные результаты приводятся в табл. 58.

Таблица 58

Поглощение голям катионных и незаряженных комплексов из раствора хлорида хрома при основности 67% в присутствии NaCl

Содержание Cr	Результаты фракционирования в % от общего количества Cr в исходном растворе	
	катионные комплексы	незаряженные комплексы
В исходном растворе . . .	30,2	69,8
В растворе после дубления	9,6	63,5
В коже	20,6	6,3

В процессе хромового дубления очень часто используются растворы соединений хрома, в которых одновременно присутствуют катионные, анионные и незаряженные комплексы.

Дифференцировать элементарные процессы, из которых складывается суммарное взаимодействие, определяющее состав и свойства хромовой кожи, обычно не удается.

7. ХРОМОВОЕ ДУБЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ БЕЛКОВ

Многообразии факторов, от которых зависит дубящее действие соединений трехвалентного хрома, особенно резко проявляется при сопоставлении результатов хромирования различных белков. Все

они связывают большее или меньшее количество соединений хрома и приобретают свойства, характерные для продукта дубления. Так, например, Г. А. Арбузов и А. М. Кац установили, что казеин фиксирует соединения хрома и при этом в значительной степени теряет способность к набуханию в воде [42].

Я. А. Пурим и К. А. Краснов показали, что в процессе хромового дубления меховых шкур дубящие соли фиксируются не только дермой, но и волосом [43, 44]. Взаимодействие между солями хрома и шелком изучено И. П. Страховым [45]. Ниже (в табл. 59) приводятся некоторые количественные данные, характеризующие фиксацию хромовых комплексов различными белками [11]. Для дубления во всех случаях был использован раствор сульфата хрома основностью 50%, содержащий 0,8 г-экв хрома в 1 л. Продолжительность обработки 120 час.

Таблица 59

Фиксация дубящих соединений хрома разными белками

Наименование белка	Содержание г-экв Cr на 1 г белка	Содержание дикарбоновых аминокислот в % от числа аминокислотных остатков [41]
Коллаген	6,36	11,7
Кератин	0,36	16,8
Фиброин	0,16	0
Эластин	1,28	(~3)
Казеин	4,12	23,9
Фибрин крови	12,16	(~25)
Мускул	7,92	28,4

После денатурации глобулярные белки связывают меньше хромовых солей, чем в нативном состоянии [11].

Приведенные выше цифры показывают, что количество хромовых комплексов, фиксируемых исследованными белками, сильно различается. При этом достаточного соответствия между связыванием хромовых солей и числом карбоксилосов белковой структуры установить не удается.

Так, например, количество остатков дикарбоновых кислот в молекулах кератина больше, чем в структуре коллагена, однако этот последний белок в сравнимых условиях фиксирует в 20 раз большее количество дубящего хромового соединения. Повидимому, в данном случае имеет значение то, что кератин много меньше набухает в воде, чем коллаген. Поэтому хромовые комплексы в структуру белка шерсти почти не диффундируют.

8. ЗАВИСИМОСТЬ ДУБЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОТ КОЛИЧЕСТВА КООРДИНИРОВАННЫХ АЦИДО-ГРУПП

Прочность связи между ионом-комплексообразователем и тем или иным внутрисферным заместителем зависит не только от координационного сродства этого последнего, но также от характера и взаимного расположения других аддендов того же комплекса, как уже было отмечено раньше (стр. 145), эта руководящая идея современного учения о комплексных соединениях была высказана И. И. Черняевым, который в 1926 г. открыл закономерность транс-влияния [46]. Он показал, что координированные кислотные остатки, а также нейтральные молекулы, обладают повышенной лабильностью, т. е. способностью к легкому замещению, если они расположены в транс-положении к специфическим аддендам, проявляющим транс-влияние. Для соединений платины такими транс-активными аддендами являются этилен, тиомочевина, анионы азотистой кислоты, роданистоводородной кислоты и др.

В результате многочисленных исследований, проведенных советскими химиками, установлено, что закономерность транс-влияния применима ко всем комплексным соединениям, внутренняя сфера которых построена по типу плоскости или октаэдра [21, 47]. К числу этих последних относятся и комплексы трехвалентного хрома.

Кислотные остатки и молекулы, содержащиеся в растворе, окружающем комплексную частицу, обладают различной восприимчивостью к транс-влиянию. Как показал К. Б. Яцимирский, это проявляется в том, что адденды, расположенные на одной координате с транс-активной группой (см. рис. 39), легче всего замещаются анионами или молекулами, которые реагируют с ионом-комплексообразователем путем образования донорно-акцепторных, т. е. более прочных, связей [48, 49].

Представления о взаимном влиянии внутрисферных заместителей на их взаимодействие с ионом-комплексообразователем, подтвержденные многочисленными проявлениями эффекта транс-влияния, можно использовать также и при рассмотрении закономерностей хромового дубления, несмотря на то, что никаких данных относительно взаимного расположения аддендов во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, не имеется [9, 10].

Установлено, что хромовые комплексы, не содержащие иных аддендов, кроме молекул воды, дубящего действия не производят. Координация групп COO^- структуры белка происходит лишь в том случае, если одновременно с молекулами воды во внутренней сфере содержатся и группы OH .

Однако наиболее прочное взаимодействие между карбоксилами молекулярных цепей коллагена и хромовым комплексом происходит в тех случаях, когда во внутренней сфере, помимо молекул воды и групп OH , содержится небольшое число кислотных остатков.

Возрастающая координация ацидо-групп, которая связана с постепенным замещением молекул воды, в конечном итоге может вызвать их полное вытеснение из комплекса.

В этом предельном случае внутренняя сфера, заполненная прочно координированными кислотными остатками и группами OH, не доступна для карбоксилосов структуры коллагена.

Следовательно, оптимальными дубящими свойствами обладают хромовые комплексы, одновременно содержащие адденды трех типов: а) группы OH, б) молекулы воды, в) кислотные остатки.

При этом различные координированные ацидо-группы способствуют установлению более прочной связи между фиксированной дубящей частицей и белком в неодинаковой степени.

Данные, которые приводятся далее, показывают, что остатки серной кислоты усиливают взаимодействие между карбоксилатами структуры коллагена и хромовым комплексом в большей степени, чем хлоро-группы.

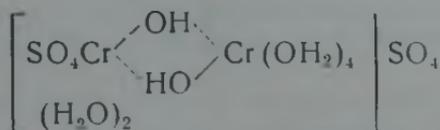
Исходя из вышесказанного, можно, например, утверждать, что

дилоктаакводихромхлорид $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cr} \quad \text{Cr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \right] \text{Cl}_4$ обладает более

слабыми дубящими свойствами, чем диолдихлорогексакводихром-

хлорид $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{ClCr} \quad \text{CrCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{H}_2\text{O})_3 \quad (\text{H}_2\text{O})_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$

а это последнее соединение образует с коллагеном менее прочные комплексы, чем сульфатодиол-гексакводихромсульфат



О прочности соединения, которое образуется между структурой коллагена и хромовыми комплексами, можно судить по температуре сваривания выдубленной кожи в тех случаях, когда она содержит примерно одинаковое количество связанного дубителя. Для характеристики интенсивности взаимодействия между коллагеном и дубящими частицами, помимо термостойкости кожи, далее будут использованы также данные о количестве связанной хромовой соли и скорости ее фиксации.

Удобным объектом для выяснения влияния координированных ацидо-групп на дубящее действие хромовой соли могут явиться хлориды хрома. Как было показано в предыдущей главе, в разбавленных растворах этих солей преобладают комплексы, не содержащие хлоро-групп. Количество этих последних постепенно

возрастает при повышении концентрации раствора, а также при добавлении хлористого натрия.

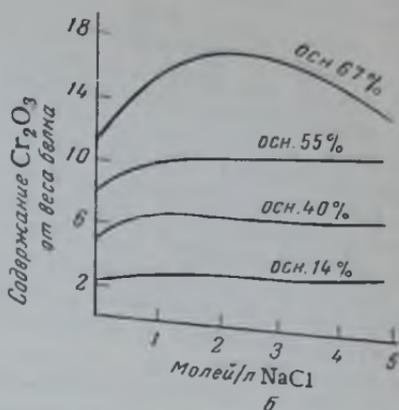
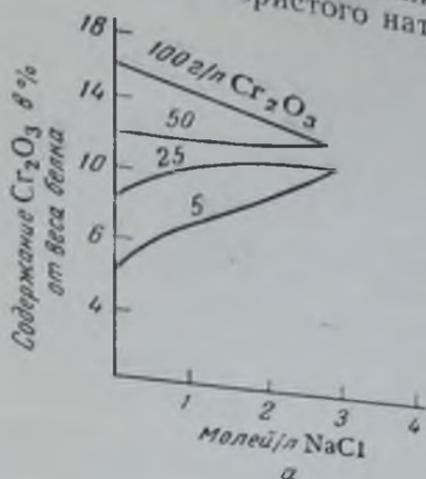


Рис. 57. Влияние NaCl на фиксацию коллагеном Cr из растворов CrCl_3 различной концентрации при основности 48% (а) и различной основности при концентрации 8 г/л Cr_2O_3 (б)

Электронейтральные основные хлорохромкомплексы образуются только в результате значительного повышения числа основности концентрированных растворов, особенно после добавления к ним поваренной соли.

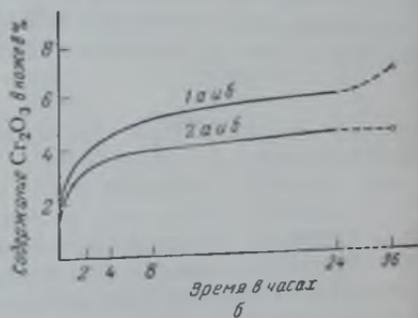
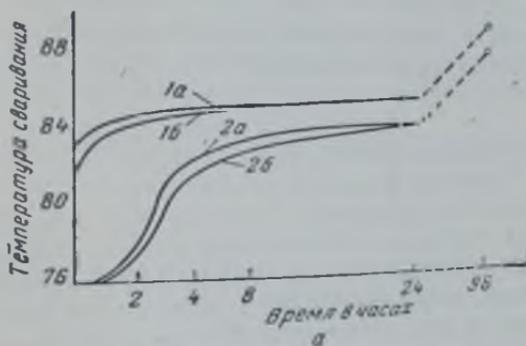


Рис. 58. Кинетика изменения температуры сваривания дермы (а) и фиксации Cr в растворе CrCl_3 (6-г-экв/л) и $\text{CrCl}_3 + \text{NaCl}$ (б):

1а — $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$ свежий раствор; 1б — то же после старения; 2а — $\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4$ свежий раствор; 2б — то же после старения

В соответствии с вышесказанным, в результате координации первых ацидо-групп дубящее действие комплексов возрастает, а по мере приближения к насыщенному ими координационной сферы при повышении концентрации и основности раствора падает. Об этом свидетельствуют кривые рис. 57 и 58 [11].

Увеличению фиксации коллагеном основных хлоридов хрома умеренной основности, которое происходит при добавлении NaCl, не препятствует даже то, что при повышении концентрации соли pH раствора снижается.

Характерной особенностью коллагена, выдубленного в растворах, не содержащих иных анионов, кроме Cl^- , является то, что такая хромовая кожа отличается сравнительно низкой термостойкостью. Ее температура сваривания не превышает 95° .

Анион серной кислоты обладает значительно большим координационным сродством к Cr^{3+} , чем Cl^- . Поэтому при добавлении сульфата натрия к основному хромхлориду первоначальный рост фиксации хромовой соли сменяется падением связывания при концентрациях выше 0,5 моля сульфата в 1 л раствора. Это показано на рис. 59 [11].

Результаты этого опыта подтверждают, что координация первых сульфатогрупп в основных аквохромкомплексах увеличивает интенсивность их фиксации коллагеном. Одновременно падает сорбция ионов Cl^- . Уменьшение связывания белком основной хромовой соли происходит лишь при дальнейшем заполнении ацидо-группами ее внутренней сферы. Этот переход от нарастания интенсивности взаимодействия между дубящей хромовой солью к ее постепенному уменьшению при увеличении концентрации серноокислой соли можно наблюдать только при добавлении этой последней к основному хромхлориду.

При дублении растворами серноокислых хромовых солей, во внутренней сфере которых даже в разбавленном растворе содержатся координированные сульфато-группы, первоначальный момент внутрисферного замещения акво-групп основных аквохромкомплексов ацидо-группами проследить не удается.

Поэтому добавление серноокислого натрия к основному сульфату хрома всегда приводит к уменьшению интенсивности взаимодействия, которое проявляется как в снижении температуры сваривания выдубленной кожи, так и в уменьшении фиксации дубящего соединения. Это показано на рис. 60 и 61.

Кривые рис. 60 показывают, что соединения хрома, содержащие меньшее количество координированных сульфато-групп, быстрее фиксируются коллагеном и в большей степени повышают температуру сваривания продукта взаимодействия, чем электронейтральные и анионные комплексы, образующиеся при введении в систему

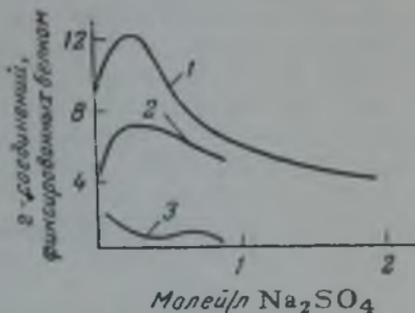


Рис. 59. Влияние добавления Na_2SO_4 к раствору CrCl_3 (осн. 56%, 8 г/л Cr_2O_3) на фиксацию коллагеном Cr_2O_3 (1), SO_4 (2) и Cl (3)

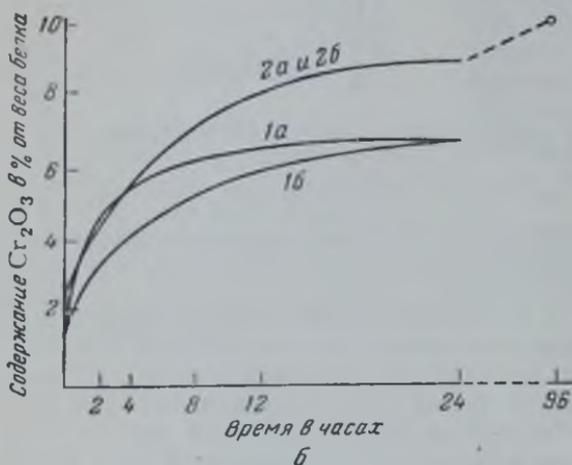
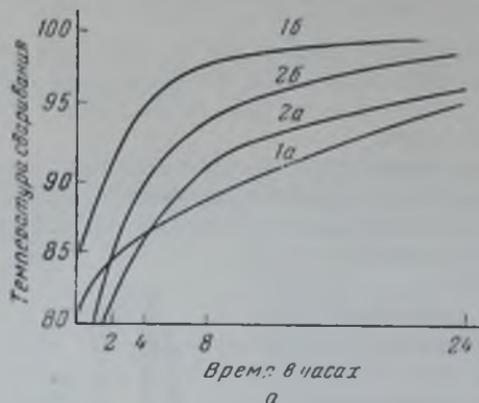


Рис. 60. Кинетика повышения температуры сваривания дермы (а) и фиксации Cr (б) в результате обработки коллагена основным хром-сульфатом (конц. 0,9 г-экв/л Cr:

1а — $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2\text{Na}_2\text{SO}_4$ свежий раствор; 1б — то же после старения; 2а — $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ свежий раствор; 2б — то же после старения

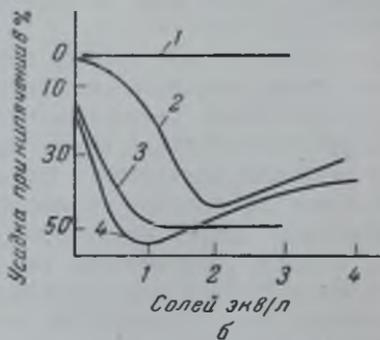
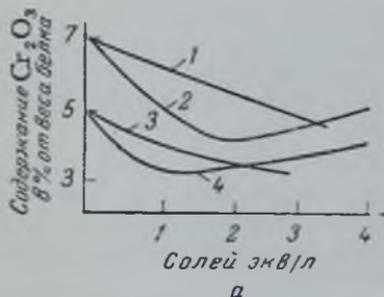


Рис. 61. Влияние добавления NaCl и Na_2SO_4 на фиксацию Cr (а) и термостойкость дермы (б), обработанной в течение 4 и 48 час. сульфатом Cr (осн. 33%, конц. 25 г/л Cr_2O_3):

1 — Na_2SO_4 — 48 час.; 2 — NaCl — 48 час.; 3 — Na_2SO_4 — 4 часа; 4 — NaCl — 4 часа

сернистого натрия. Особенно много частиц некатийного характера присутствует в растворе, который не подвергался выстаиванию (старению) после разбавления.

В предыдущей главе были приведены цифры, свидетельствующие о том, что в таких растворах количество хрома, образующего катионные комплексы, составляет только 35% от его общего веса.

В опытах, результаты которых показаны на рис. 61, определение температуры сваривания заменено вычислением процента усадки образцов после их обработки кипящей водой в течение 3 мин. Снижение термостойкости под влиянием сернистого натрия было обнаружено только после дубления в течение 4 час. Образцы, которые обрабатывались основным хромсульфатом в течение двух суток, имели температуру сваривания выше 100°. Поэтому при кипячении их площадь не уменьшалась. В этом случае о падении интенсивности взаимодействия свидетельствует только уменьшение фиксации хромовой соли, происходящее в результате роста концентрации сульфата натрия.

На рис. 61 приводятся также кривые, характеризующие изменение дубящего действия основного сульфата хрома, которое происходит при добавлении к раствору хлористого натрия. Введение в систему ионов Cl приводит к частичному превращению основных сульфатоаквохромкомплексов, фиксированных коллагеном в основные хлороаквохромкомплексы. При этом уменьшается и фиксация дубящей соли и термостойкость выдубленной кожи. Незначительное повышение интенсивности взаимодействия в присутствии больших количеств NaCl, повидимому, объясняется какими-то побочными процессами.

Об изменении состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, в результате добавления к дубящим растворам сульфата и хлорида натрия, свидетельствуют цифры табл. 60 [11].

Таблица 60

Влияние NaCl и Na₂SO₄ на дубящее действие раствора хромсульфата (число основности раствора 33%, концентрация 24 г окиси хрома в 1 л, продолжительность обработки 48 час.)

Характеристика раствора	Содержание окиси хрома в % от веса кожи	Усадка при кипячении в течение 3 мин. в %	Содержание г экв кислоты в коже в % от 2-экв Cr	
			SO ₄	Cl
Без солей	7,0	0	60	0
В присутствии:				
NaCl 1N	5,1	17	58	12
NaCl 2N	4,2	52	57	15
NaCl 3N	4,6	40	58	13
NaCl 4N	5,0	32	57	16
Na ₂ SO ₄ 0,5 N	6,2	0	64	0
Na ₂ SO ₄ 1N	5,3	0	70	0
Na SO ₄ 1,5N	4,7	0	73	0

В результате добавления к дубящему раствору основного хром-сульфата происходит значительное изменение состава кислотных остатков, фиксированных в выдубленной коже. Цифры табл. 60 свидетельствуют о том, что ионы SO_4^{2-} и Cl^- оказывают на термостойкость хромовой кожи совершенно различное действие. Добавление к дубящему раствору хлоридов, даже в присутствии анионов серной кислоты, сильно снижает температуру сваривания выдубленной кожи.

Хотя основной причиной уменьшения связывания коллагеном дубящих соединений хрома при добавлении к раствору сульфата натрия и хлористого натрия несомненно является образование анионных и электронейтральных ацидокомплексов, имеются и другие причины, усиливающие указанный эффект. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что добавление нейтральных сульфатов или хлоридов снижает фиксацию соединений хрома коллагеном даже в тех случаях, когда дальнейшей координации ацидо-групп во внутренней сфере комплекса не происходит [7]. Этот дополнительный эффект обусловлен, повидимому, тем, что в присутствии нейтральных солей диссоциация карбоксильных групп в структуре белка уменьшается [14]. Некоторое значение может иметь также уменьшение доступности структуры коллагена для хромовых комплексов вследствие уменьшения степени набухания дермы в системах, содержащих одновременно кислоту и большое количество нейтральных солей [15].

При постепенном замещении молекул воды, координированных в хромовом комплексе, маскирующими ацидо-группами наблюдаются те же явления, которые сопутствуют накоплению во внутренней сфере остатков серной кислоты. Так же, как в этом последнем случае, координация первых ацидо-групп повышает дубящее действие соединений хрома, а увеличение числа электронейтральных и анионных комплексов приводит к противоположному результату. Типичные данные, характеризующие изменение дубящего действия основного хромсульфата в присутствии различных количеств Na_2SO_3 , приводятся в табл. 61 [11].

В табл. 62 приводятся аналогичные данные, характеризующие изменения дубящих свойств хромовых комплексов в зависимости от природы и количества координированных остатков щавелевой и муравьиной кислот [7].

Увеличение дубящего действия хромового комплекса при добавлении небольших количеств маскирующих солей проявляется особенно отчетливо в растворах хлоридов хрома, во внутренней сфере которых вообще не содержится координированных ацидо-групп.

В растворах сульфатов хрома образование электронейтральных и анионных комплексов определяется суммарным действием маскирующих добавок и координированных сульфато-групп. Эти последние постепенно замещаются кислотными остатками, обладающими большей координационной активностью к иону Cr^{3+} .

Таблица 61

Влияние добавления Na_2SO_3 на дубящее действие основного хромсульфата при концентрации 17,5 г/л окиси хрома и числе основности раствора до смешения с сульфитом натрия 34%

Молей Na_2SO_3 на 1 моль хрома	Заряд комплексов по данным катафореза	Через 2 часа дубления		Через 8 час. дубления	
		содержание окиси хрома в %	усадка при кипячении в течение 3 мин. в %	содержание окиси хрома в %	усадка при кипячении в течение 3 мин. в %
0	Положительный	4,7	3,4	7,0	4,0
0,25	Преимущественно положительный	5,0	28	7,6	0
0,5	Смешанный	5,1	21	8,6	0
1,0	Преимущественно отрицательный	5,3	38	9,5	0
1,5	Отрицательный	2,5	51	4,6	49
2,0	"	2,4	55	2,8	51

Таблица 62

Дубящее действие хромовых комплексов, содержащих различные ацидо-группы

Формула комплекса	Температура сваривания кожи в °	Содержание окиси хрома в коже в %
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_8]^{2+}$	111	8,1
$\left[\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \right) (\text{OH}_2)_8 \right]^{2+}$	112	11,7
$\left[\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 (\text{OH}_2)_6 \right]$	90	12,1
$\left[\text{Cr}_2(\text{OH})_2 \left(\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \right)_3 (\text{OH}_2)_4 \right]^{2-}$	73	6,9
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{HCOO})_3(\text{OH}_2)_7]^+$	117	6,9
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{HCOO})_4(\text{OH}_2)_8]$	108	5,9
$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH}_2)_6]$	72	2,2

Об этом свидетельствуют, например, кривые рис. 62, на которых показано уменьшение фиксации хромовой дубящей соли и вытеснение координированных сульфато-групп в результате добавления ацетата натрия [50].

Координация маскирующих кислотных остатков во внутренней сфере дубящих хромовых комплексов протекает довольно медленно и сопровождается процессами укрупнения частиц (см. главу III). Как показано в табл. 63, попутно происходит также изменение их дубящих свойств [20].

Таблица 63

Влияние продолжительности старения растворов основного хромхлорида, маскированных ацетатом и формиатом натрия, на их фиксацию гольевым порошком (число основности исходного раствора хромхлорида 50%, концентрация 5 г/л Ст, продолжительность дубления 1 час)

Характеристика дубящего раствора	Содержание окиси хрома, фиксированной гольевым порошком из раствора хромхлорида	
	с формиатом натрия	с ацетатом натрия
Хромхлорид без маскирующих добавок	5,7	5,7
То же +2 моля маскирующих солей на каждый моль хрома:		
сейчас же после их добавления . .	8,6	8,6
через 1 час	7,9	7,6
" 2 часа	7,8	6,8
" 4 "	7,6	6,3
" 8 "	7,2	5,9
" 24 "	6,9	4,4
" 5 суток	6,1	3,0
" 10	6,0	2,3

Из цифр табл. 63 видно, что старение комплексов, содержащих формиато-группы, протекает значительно медленнее, чем изменение дубящих свойств частиц, содержащих координированные остатки уксусной кислоты. Эффект старения хромовых комплексов, содержащих маскирующие ацидо-группы, проявляется значительно слабее, если количество этих последних невелико.

В частности, в комплексах, образующихся при восстановлении хромпика глюкозой или другими растворимыми углеводами в присутствии серной кислоты, содержится от 0,08 до 0,16 г-экв органических анионов на каждый г-экв хрома.

Примерно такое же количество координированных органических анионов можно обнаружить и во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном после его дубления продуктом восстановления хромпика глюкозой и серной кислотой [20].

Регулирование основности дубящего раствора чаще всего производится при помощи соли угольной кислоты — бикарбоната натрия. Как было уже отмечено, образующиеся при этом карбонато-хромкомплексы в водном растворе быстро разрушаются. Однако во внутренней сфере дубящих частиц, фиксированных кол-

лагеном, эти ацидо-группы приобретают устойчивость. Их количество в коже, обработанной хромовыми квасцами, подщелоченными содой, достигает 10 г-экв на 100 г-экв Cr [51].

Важной особенностью дубящих растворов, в которых, наряду с катионными, содержатся также маскированные, электронейтральные и анионные хромовые комплексы, является взаимодействие этих последних с пептидными группами структуры белка. В отличие от карбоксиллов, расположенных на ответвлениях основной молекулярной цепочки коллагена, группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ являются ее составной частью. Если их взаимодействие с хромовыми комплексами протекает параллельно с координацией белковых карбоксиллов и не препятствует этой реакции, подвижность структуры хромовой кожи уменьшается. Поэтому добавление к дубящему раствору незначительного количества некоторых маскирующих солей, например формиатов и фталатов, с успехом используется в практике хромового дубления. Эти добавки способствуют формированию объема кожи.

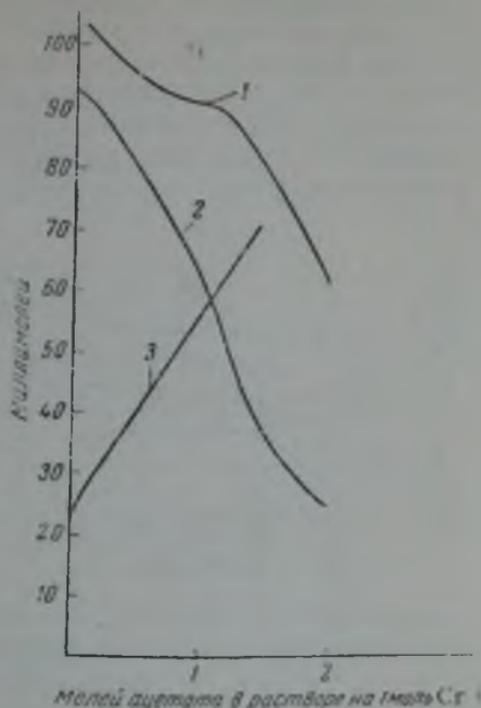


Рис. 62. Влияние добавления ацетата натрия к раствору основного хромосульфата на фиксацию белком:

Cr (1), SO_4^{2-} (2) и CH_3COO^- (3)

9. ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДУБЯЩЕГО РАСТВОРА

Ранее на рис. 55 были приведены концентрационные кривые сорбции дубящих соединений хрома из растворов разной основности. Такие типичные изотермы сорбции получаются при обработке коллагена в условиях, когда число ацидо-групп, координированных во внутренней сфере хромового комплекса, немногочисленно, например при дублении хромхлоридами.

В растворах основных сульфатов хрома при повышении концентрации появляются электронейтральные и анионные комплексы, обладающие менее интенсивным дубящим действием. Этот процесс особенно усиливается при введении в систему сульфата натрия.

Концентрационная зависимость фиксации дубящих соединений хрома из растворов этого типа изображена на рис. 63 [11]. На ней можно заметить, что кривая фиксаций переходит через максимум.

Такой же максимум можно заметить и на графике, характеризующем концентрационную зависимость сорбции основного сульфата хрома в структуре синтетического катионита в том случае, если в растворе присутствует Na_2SO_4 . В отсутствие этой соли кривые поглощения соединений коллагеном и катионитом обычно имеют нормальную форму.

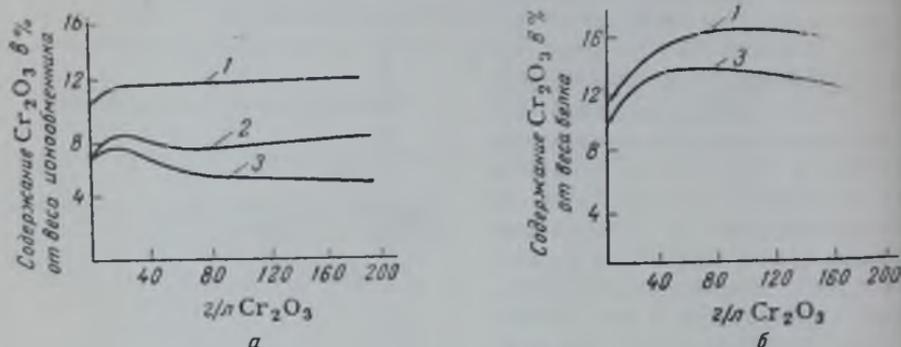


Рис. 63. Влияние солей на фиксацию Cr ионообменником (а) и коллагеном (б):
1 — без соли; 2 — с NaCl ; 3 — с Na_2SO_4

Разбавление дубящего раствора приводит не только к уменьшению фиксации хромовых комплексов, но и к значительному замедлению этого процесса. Об этом свидетельствуют цифры табл. 64 [52].

Таблица 64

Влияние жидкостного коэффициента [на содержание окиси хрома в коже (через 1 сутки дубления)] и на время, необходимое для уменьшения в 4 раза концентрации дубящего раствора. Во всех опытах в исходном растворе содержится 2,5% окиси хрома от веса голяя

Число основности раствора в %	Число часов, затраченных на фиксацию 1,9% окиси хрома от веса голяя при жидкостном коэффициенте							
	0,5		1		2		5	
	часы	содержа- ние Cr_2O_3	часы	содержа- ние Cr_2O_3	часы	содержа- ние Cr_2O_3	часы	содержа- ние Cr_2O_3
33	12,2	3,52	34,9	3,61	47,9	3,30	135,2	2,50
42	8,25	3,27	19,9	3,63	34,2	3,35	45,2	1,99
50	9,9	3,60	21,3	3,36	34,8	2,68	84,9	2,09

При дублении голя избытком сульфата хрома также можно обнаружить, что система приближается к равновесию тем быстрее, чем выше основность раствора. Это показано на рис. 64 [11].

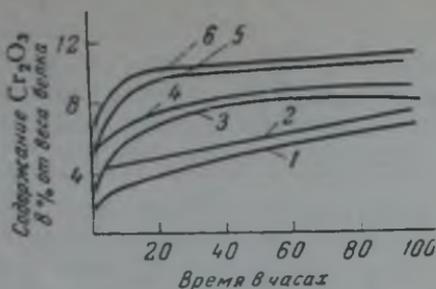


Рис. 64. Кинетика фиксации коллагеном Cr из растворов хромосульфата:

Номера кривых	1	2	3	4	5	6
Основность в %	12	12	35	35	60	60
Конц. Cr_2O_3 г/л	25	100	25	100	25	100

Повышение температуры хромового дубления не только приводит к ускорению процесса взаимодействия, но и к дополнительной фиксации дубящего соединения. Об этом свидетельствуют кривые рис. 65 и данные табл. 65 [11].

Цифры табл. 65 показывают, что в результате повышения температуры взаимодействия состав хромовых соединений, фиксированных коллагеном, изменяется: они становятся менее кислыми.

Даже при увеличении продолжительности взаимодействия до одного года отмеченное выше влияние температуры на связывание дубящих соединений хрома не исчезает. Совершенно очевидно, что в данном случае нагрев влияет и на кинетику процесса, и на равновесное состояние системы.

Влияние температуры на процесс дубления проявляется не только при длительном соприкосновении коллагена и дубящего раствора. Увеличение интенсивности взаимодействия происходит даже в условиях определения температуры сваривания, если образец до начала опыта погружается в воду, при

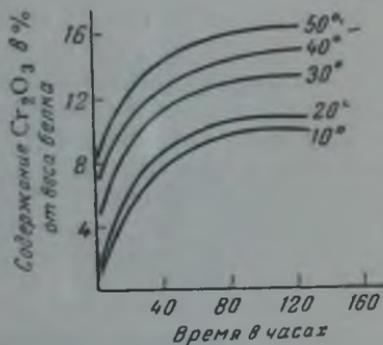


Рис. 65. Влияние температуры раствора хромосульфата (осн. 49%, конц. 15 г/л Cr_2O_3) на фиксацию Cr голям после пикелевания

Влияние температуры на фиксацию основной хромовой соли
(продолжительность дубления 4 недели)

Номер раствора	Состав дубящей соли (без акво-групп)	Число основности в %	Конц. окиси хрома в г/л	Температура дубления в °	Содержание фиксированной окиси хрома в % от веса белка	Число 2-экв. кислоты в % от числа 2-экв. фиксированного хрома
1	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \text{Na}_2\text{SO}_4$	35	20	4	7,8	66
1	То же	35	20	20	10,4	61
1	"	35	20	40	11,9	53
2	Сульфат хрома	47	20	4	11,4	60
2	"	47	20	20	13,0	47
2	"	47	20	40	14,5	45
3	"	47	120	4	8,9	60
3	"	47	120	20	12,1	58
3	"	47	120	40	13,6	44
4	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{NaCl}$. .	33	20	4	5,4	—
4	То же	33	20	20	6,3	—
4	"	33	20	40	7,5	—
5	Раствор № 1 + 2 моля в литре HCOONa . .	—	20	4	4,6	—
5	То же	—	20	20	5,5	—
5	"	—	20	40	7,2	—

комнатной температуре. В этом случае нагревание до 100° продолжается не более 10—15 мин. За это время температура сваривания часто повышается на несколько градусов. Это можно обнаружить, если одновременно производить аналогичное определение, погружая образец в заранее подогретую жидкость. Особенно резко меняется температура сваривания образцов, подвергнутых нагреву в процессе анализа, в том случае, если для обработки применялись анионные ацидохромкомплексы. Например, при исследовании образцов, обработанных гексароданатохроматом калия были получены следующие результаты (табл. 66) [11].

Таблица 66

Влияние условий нагревания на температуру сваривания кожи, выдубленной анионными комплексами

Продолжительность обработки в час.	Температура сваривания в °	
	при погружении образцов в воду 60°	при медленном нагреве образцов вместе с водой
8	65	75
40	65	79
144	66	80

В данном случае обнаруженное различие объясняется замещением ацидо-групп в комплексе молекулами воды. Возможны и другие изменения, вызывающие аналогичное повышение термостойкости хромовой кожи.

10. РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ ПУТЕМ ПИКЕЛЕВАНИЯ ГОЛЬЯ, ВВЕДЕНИЯ В ДУБЯЩИЙ РАСТВОР НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И ПОСТЕПЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ ЧИСЛА ОСНОВНОСТИ РАСТВОРА

Если в растворе отсутствуют нейтральные соли, взаимодействие коллагена с дубящими соединениями трехвалентного хрома всегда вызывает дополнительное кислотное набухание (нажор) голья. Это объясняется тем, что диффузия в структуру белка ионов кислоты, образовавшейся в результате гидролиза аквохромкомплексов, опережает проникновение дубящих частиц.

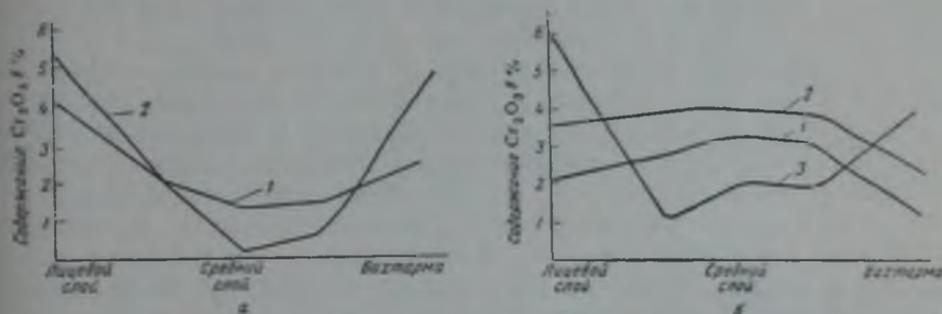


Рис. 66. Влияние основности сульфата хрома и концентрации хлористого натрия в дубящем растворе на распределение Cr_2O_3 в толще кожи:
 а — обработка в растворе без NaCl ; б — обработка в растворе NaCl (конц. 5%); 1 — осн. 0%;
 2 — осн. 36%; 3 — осн. 52,8%

В процессе хромового дубления это состояние кислотного набухания фиксируется, и полуфабрикату уже не удастся сообщить свойств, характерных для выдубленной хромовой кожи, в частности, повышенной термостойкости и мягкости [53]. Помимо изменения во взаимном расположении элементов структуры, на свойства хромовой кожи, выдубленной в состоянии нажора, влияет то, что в этих условиях проникновение дубителя и его равномерное распределение в объеме дермы затруднено (глава II). Осложнения, связанные с процессом диффузии, усиливаются по мере укрупнения дубящих частиц и увеличения их сорбционного сродства к коллагену.

Эти общие положения полностью подтверждаются данными относительно влияния нажора на процесс хромового дубления. Это показано на рис. 66 [54]. Если ввести в систему нейтральную соль, устраняющую дополнительное кислотное набухание, распределение дубящего соединения в толще дермы очень сильно выравнивается. Об этом свидетельствует кривая рис. 66, б.

Равномерное распределение в дерме фиксированных соединений хрома особенно важно потому, что их избыток в сосочковом слое снижает его деформируемость после высушивания и отделки фабриката. Поэтому на поверхности хромовой кожи при ее растяжении образуются трещины. Этот дефект именуется садкой лицевого слоя [1,55].

Как показано на рис. 66, при дублении нейтрального голья растворами высокой основности распределение фиксированных соединений хрома остается очень неравномерным даже при отсутствии нажора. Это объясняется тем, что с усилением интенсивности взаимодействия и увеличением размера дубящих частиц их диффузия в дерму замедляется и затрудняется (см. главу II).

Чтобы ослабить сорбционное сродство основной хромовой соли к коллагену в начальной стадии дубления и обеспечить таким образом быстрый и равномерный продуб полуфабриката, в практике кожевенного производства широко используется пикелевание, т. е. частичное насыщение голья кислотой в присутствии соли. Дубление после этого также производится в солевом растворе.

Как уже было отмечено в начале главы, полное насыщение кислотной емкости коллагена препятствует его взаимодействию с основной хромовой солью, анионы которой в процессе дубления образуют солеобразное соединение с азотсодержащими группами боковых цепей в остатках лизина, аргинина и гистидина. В результате пикелевания полуфабриката, предшествующего хромовому дублению, кислотная емкость белков дермы насыщается лишь частично. Такая обработка не приводит к полному прекращению фиксации коллагеном дубящих соединений хрома, но уменьшает интенсивность процесса взаимодействия. Этому способствует также снижение основности раствора хромовой соли, проникающего в структуру подкисленного голья.

С увеличением продолжительности обработки кислота, внесенная в систему вместе с пикелеванным гольем, распределяется между полуфабрикатом и дубящим раствором.

При этом обычно устанавливается почти такое же равновесие, какое достигается в том случае, когда вся кислота была добавлена вместе с дубящей солью.

Сказанное выше можно пояснить таким примером: для обработки 50 г нейтрального голья в дубящий раствор были добавлены: хлористый натрий (для устранения нажора) и дубящая хромовая соль с общим содержанием 1 г окиси хрома.

Основность раствора была 0%. Следовательно, в систему было внесено 0,012 моля, т. е. 0,036 г-эquiv хрома и одновременно 0,036 г-эquiv H_2SO_4 , т. е. 1,94 г.

В параллельном опыте то же количество кислоты было распределено между пикелем и основной хромовой солью. Пикельная смесь содержала 0,6 г H_2SO_4 , а число основности дубящего раствора равнялось 30%. Нетрудно подсчитать, что вес кислотных остатков

в составе этого соединения в пересчете на серную кислоту составляет 1,34 г.

В процессе дубления щелочь в систему не вносилась.

Препарат, выдубленный без пикеля, содержал 3,8% окиси хрома от веса белка и имел температуру сваривания 98°. Кожа, полученная в результате дубления пикелеванного голья, содержала 4,1% окиси хрома от веса белка и имела температуру сваривания 96°.

Результаты этого опыта подтверждают влияние, которое оказывает на равновесие между дубящей хромовой солью и коллагеном реакция белковых групп основного характера и анионов, определяющих число основности дубящего раствора. Как уже было отмечено, эта реакция протекает сопряженно с процессом координации в хромовом комплексе ионизированных белковых карбоксилатов.

В опыте, который описан выше, продолжительность дубления обеспечивала достижение равновесного состояния в обоих случаях, хотя скорость дубления совершенно различна. К. А. Краснов показал, что процесс взаимодействия протекает быстрее, если кислота вносится целиком в дубящий раствор, т. е. если непикелеванный коллаген обрабатывается раствором хромовой соли, не содержащей групп ОН. В процессе дубления основность этого соединения повышается в результате поглощения кислоты белком [44]. Эти данные приводятся в табл. 67.

Таблица 67

Влияние начального распределения кислоты между гольем и дубящей хромовой солью на скорость их взаимодействия

(конц. Cr_2O_3 — 2 г/л; отношение объема жидкости к весу голья — 4)

Содержание H_2SO_4 в г. л.			Число основности дубящего раствора в %	Содержание окиси хрома через 7 час. дубления в %	Температура сваривания через 7 час. дубления в °
внесено вместе с гольем	внесено вместе с дубящей солью	всего			
0	3,86	3,86	0	1,0	78
0,86	3,00	3,86	20	0,90	75
1,66	2,20	3,86	40	0,78	67
3,86	2,20	6,06	40	0,78	87

Цифры табл. 67 показывают также, что при одинаковой начальной основности дубящего раствора быстрее продубливается более кислое голье.

Несмотря на предварительное пикелевание голья и добавление соли к дубящему раствору, распределение фиксированной хромовой соли по слоям дермы, а также в различных топографических участках кожи никогда не бывает совершенно одинаковыми.

В качестве показателя равномерности распределения дубящих соединений хрома можно использовать коэффициент вариации (K),

вычисляемый по методу, рекомендуемому для статистической обработки результатов наблюдений:

$$K = \frac{\left(\sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}} \right) \cdot 100}{a}, \quad (IV, 1)$$

где: $\sum f^2$ — сумма квадратов отклонений результатов отдельных наблюдений от средней величины;

n — число отдельных наблюдений;

a — средняя величина из наблюдений.

Пример вычисления коэффициента вариации по данным относительно содержания окиси хрома в различных слоях кожи хромового дубления приводится в табл. 68.

Таблица 68

Пример вычисления коэффициента вариации по данным относительно содержания окиси хрома в различных слоях образца кожи хромового дубления (толщина образца 4,22 мм)

Номер слоя, начиная от поверхности сосочкового	Содержание окиси хрома в %	a	f	f^2	K
1	5,66	$\frac{44,5}{10} = 4,45$	-1,21	1,4641	$\frac{\left(\sqrt{\frac{3,2272}{9}} \right) \cdot 100}{4,45} = \pm 13,5$
2	4,88		-0,43	0,1850	
3	4,90		-0,45	0,2020	
4	4,45		0		
5	4,09		+0,36	0,1290	
6	3,40		+1,05	1,0025	
7	4,19		+0,26	0,0675	
8	4,26		+0,19	0,0362	
9	4,25		+0,20	0,0400	
10	4,42		+0,03	0,0003	
Σ	44,5		0	3,2272	

На рис. 67 приведены типичные коэффициенты вариации, характеризующие равномерность распределения фиксированного хромового соединения по толщине хромовой кожи в различных топографических участках дермы яловки [52].

Зависимость кинетики распределения дубящей хромовой соли в толще полуфабриката от числа основности раствора показана на рис. 68 [52]. Как уже было отмечено, снижение числа основности способствует более равномерному распределению в хромовой коже дубящих соединений. Уменьшению разницы между содержанием

фиксированных хромовых соединений в различных слоях дермы способствует увеличению общего количества окиси хрома, которое

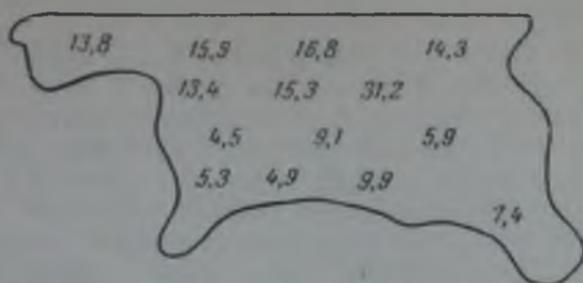


Рис. 67. Коэффициенты вариации, характеризующие равномерность распределения хрома в толще дермы различных топографических участков кожи

в нее вводится. Это показано на рис. 69 [52]. Повышению равномерности распределения дубящих соединений способствует повыше-

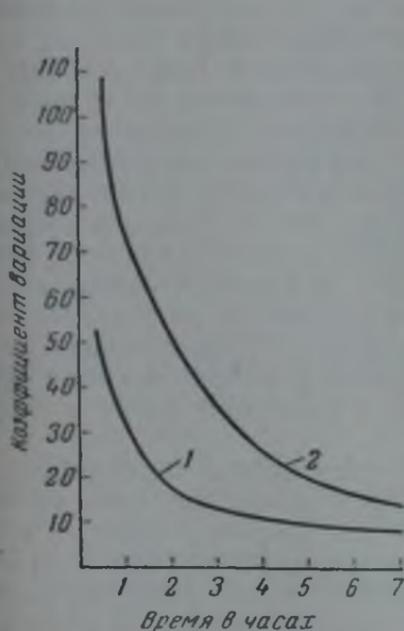


Рис. 68. Влияние числа основности раствора сульфата хрома на кинетику распределения дубящей соли по слоям дермы:

1 — осн. 33%; 2 — осн. 50%

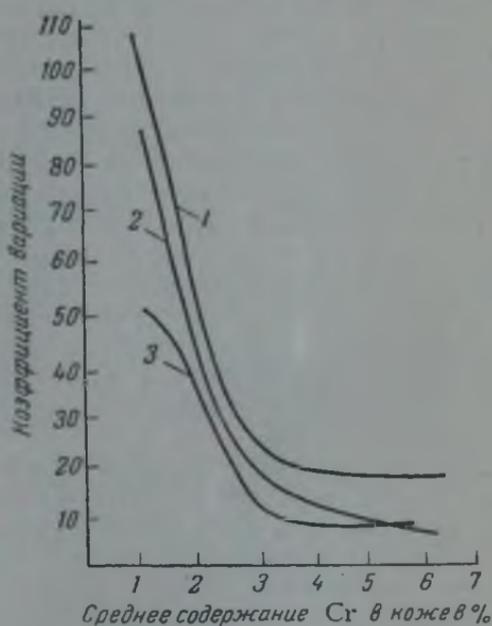


Рис. 69. Влияние количества введенной хромовой соли на распределение Cr_2O_3 в толще кожи:

1 — осн. 50%; 2 — осн. 42%; 3 — осн. 33%

ние концентрации раствора, т. е. при условии постоянной дозировки хромовой соли снижение объема жидкости по отношению к весу полуфабриката.

II. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОДНОВАННОГО ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

Описанные выше закономерности взаимодействия коллагена с основными солями хрома и связанные с ними представления о механизме этого процесса необходимо учитывать и при рассмотрении практических приемов хромового дубления, которые используются на кожевенных заводах.

Результаты этой обработки зависят: а) от состояния голя, б) условий дубления, в) характера дубящих соединений хрома.

Как уже было отмечено, голье перед хромовым дублением обычно подвергается пикелеванию. Для этой обработки применяется 0,6—1,0% серной кислоты от веса щелочного голя или соответствующее количество соляной кислоты [56, 57]. Это составляет от 0,5 до 0,8 мг-экв на 1 г безводного белка, т. е. 50—80% от его кислотной емкости.

Повышенное количество кислоты обычно используют при пикелевании более толстого и плотного голя, так как равномерно распределить в его объеме дубящие соединения хрома труднее, чем при обработке тонкого и рыхлого полуфабриката. Вполне понятно, что равновесная основность, которая устанавливается после распределения между полуфабрикатом и окружающей жидкостью кислоты в результате увеличения ее дозировки при пикелевании снижается. В качестве нейтральной соли в пикельной смеси обычно используется хлористый натрий. Его расход зависит не от веса полуфабриката, а от объема окружающей жидкости. Это объясняется тем, что голье сорбирует очень небольшое количество нейтральных солей, и эти последние более или менее равномерно распределяются между жидкостью в структуре полуфабриката и окружающим раствором. Установлено, что для предохранения дермы от кислотного нажора начальная концентрация соли в пикельной смеси должна равняться 6—9%.

Чаще всего пикелевание производится в дубильных барабанах, в которые вводится 60—100% пикельной смеси от веса голя. С уменьшением количества жидкости концентрация кислоты возрастает, следовательно процесс пикелевания ускоряется. Однако очень сильное уменьшение объема пикельной смеси может привести к повышению температуры полуфабриката вследствие трения о стенки барабана. Такое разогревание является нежелательным, так как при этом усиливаются процессы гидролиза и нарушения межмолекулярных связей в структуре коллагена, которые протекают в кислой среде.

Пикелевание обычно производится при температуре 18—22°.

Уже через 40—60 мин. пикелевания наружные слои полуфабриката поглощают из раствора почти всю кислоту. Однако для ее равномерного распределения в толще дермы требуется значительно

больше времени. Например, для полуфабриката толщиной 5 мм необходимо 12—24 часа.

Полное выравнивание содержания кислоты в различных слоях дермы необязательно и даже нежелательно. Если средние слои полуфабриката имеют меньшую кислотность, чем поверхностные, эти последние фиксируют меньшее количество дубящей хромовой соли и приобретают большую мягкость и тягучесть.

Нормальная продолжительность пикелевания — от 1 часа для наиболее тонкого голяя до 8—10 час. для особенно толстого и плотного. В этом последнем случае значение рН средних слоев дермы после пикелевания 5—6, а ее внешних слоев 3,6—3,8 [57]. Значение рН использованной пикельной смеси обычно колеблется в интервале 1,5—2,5.

В результате обработки пикелеванного голяя раствором основных соединений хрома, не содержащим нейтральных солей, происходит очень сильное кислотное набухание (нажор).

Если в дубящем растворе концентрация солей выше, чем в пикелеванном полуфабрикате, его обводненность в процессе хромового дубления уменьшается. При этом особенно сильно выявляются и закрепляются неровности поверхностного слоя дермы (следы кровеносных сосудов, складки и др.). Поэтому уменьшение степени набухания пикелеванного голяя после соприкосновения с дубящим раствором также нежелательно, как и появление нажора. Соотношение между содержанием нейтральной соли в полуфабрикате и в растворе основных соединений хрома должно обеспечивать «изотоничность» обработки, т. е. неизменность обводненности дермы или ее незначительное набухание.

Такие условия создаются автоматически, если перед дублением четверть или треть использованной пикельной смеси сливается, а удаленное количество жидкости заменяется таким же объемом раствора основных соединений хрома, в котором всегда содержатся значительные количества сульфата натрия [57, 58]. Таким образом, в этом случае дубление производится в частично разбавленной, использованной пикельной смеси. Иногда растворы, остающиеся после пикелевания, применяются для приготовления дубящего раствора и без предварительного разбавления.

Менее экономичной, но также возможной является обработка голяя дубящими соединениями хрома, для разбавления которых вместо использованного пикеля применяется свежеприготовленный солевой раствор, содержащий хлористый натрий в количествах, достаточных для устранения нажора.

Раствор основной хромовой соли через полую ось заливают в дубильный барабан во время его вращения. Дубящая соль вводится в раствор сразу или в два приема, с промежутком в 30 мин. Общий объем жидкости при хромировании составляет обычно 70—100% от веса полуфабриката. Начальная температура дубления 18—22°. К концу дубления содержимое барабана несколько разо-

гревается в результате трения полуфабриката об его стенки. Как было отмечено выше, повышение температуры дубления способствует фиксации основных хромовых солей и вызывает уменьшение количества кислоты, связанной белком.

На рис. 70 схематически изображено изменение концентрации дубящей хромовой соли и основности раствора в процессе обработки пикелеванного голяя [5].

В начальный период дубления основность раствора резко снижается в результате распределения кислоты, внесенной в систему вместе с пикелеванным голям. Быстрое уменьшение числа основности раствора в последующий период обработки сменяется ее постепенным незначительным повышением, которое, повидному, объясняется дезолификацией хромовых комплексов в кислой среде. Несмотря на постепенное увеличение основности раствора, она остается на низком уровне. Это способствует быстрому и равномерному распределению соединения хрома в толще дермы, но не обеспечивает быстрого окончания дубления и достаточного использования дубящей соли. Для усиления ее фиксации коллагеном после того, как основные соединения хрома достигнут средних слоев голяя, основность раствора повышают чаще всего путем добавления кальцинированной соды.

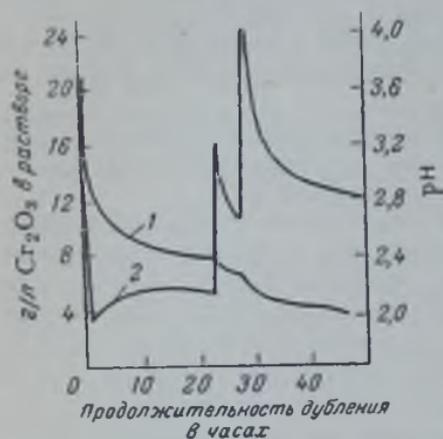


Рис. 70. Кинетика изменения концентрации и pH раствора основной хромовой соли в процессе дубления голяя, подвергнутого пикелеванию: 1 — концентрация Cr_2O_3 в растворе; 2 — pH раствора

Как показано на рис. 70, это приводит к смещению равновесия между коллагеном и дубящими частицами окружающего раствора. Сода добавляется постепенно, а не в один прием, в связи с тем, что одновременное введение больших количеств щелочи может вызвать выпадение гидроокиси или нерастворимых в воде хромовых солей высокой основности.

Процесс дубления считается завершенным после поглощения полуфабрикатом запланированного содержания хромовых соединений, т. е. при определенной степени истощения раствора. Одновременно с повышением основности и pH дубящего раствора, вместе с увеличением фиксации коллагеном соединений хрома растет и температура сваривания кожи. Поэтому широко распространенным практическим показателем, гарантирующим достаточную продубленность хромовой кожи, является определение усадки образцов при кипячении в воде (проба «на кип») [57].

Полуфабрикат обычно считается выдержавшим пробу на кип, если уменьшение площади кусочков кожи после пятиминутного кипячения в воде не превышает 10%.

Критерий устойчивости площади образцов хромовой кожи, подвергнутой кипячению в воде, является очень простым и надежным производственным показателем момента окончания дубления. Однако повышенная усадка при испытании на кип далеко не всегда свидетельствует об отсутствии продуба. Например, кожи двухванного хромового дубления пробы на кип часто не выдерживают. В таких случаях измерение усадки при кипячении целесообразно заменить определением температуры сваривания. Данные, которые приводятся в этой главе, показывают, что термостойкость хромовой кожи зависит не только от количества фиксированной хромовой соли, но и от многих других факторов. Однако при условии применения одной и той же методики дубления и однотипных дубящих соединений связь между активной кислотностью раствора в момент завершения обработки, термостойкостью кожи и содержанием в ней окиси хрома проявляется очень отчетливо. Это показано на рис. 71 [14, 52]. Начальная основность раствора хромовых солей, используемых для дубления пикелеванного голяя, обычно колеблется в пределах 39—43%. В зависимости от толщины и плотности полуфабриката продолжительность обработки изменяется от 4 до 12 час.

Расход дубящей хромовой соли выражается в процентах окиси хрома от веса щелочного голяя. Для дубления шкур телят и свиней по данным И. Г. Маслова, применяется 1,8—2% Cr_2O_3 , шкур коз — 1,6%, овец — 1,2—1,6% и т. д. [57].

По данным С. М. Бреслер, содержание влаги в щелочном полуфабрикате в момент определения голяевого веса составляет (в %):

в голяе опойка	80
„ „ яловки	78
„ „ козлыны	84

Следовательно, расход окиси хрома для дубления колеблется в пределах 7,5—10% от веса белка, т. е. 9,7—13 атомов хрома на каждые 100 аминокислотных звеньев, из которых 11,7% содержат карбоксильную группу. Легко подсчитать, что количество атомов хрома, расходуемых на дубление, составляет 83—111% от числа остатков аспарагиновой и глутаминовой кислоты.

Значительное повышение термостойкости влажного коллагена, которое происходит в результате хромового дубления, свидетельствует о возникновении большого числа дополнительных межмолекулярных связей в структуре белка. Этот процесс влияет также и на механические свойства дермы. Как показали Н. Д. Закатова и Г. И. Кутянин, для кожи хромового дубления особенно характерна незначительная величина остаточных деформаций после сжатия в обводненном состоянии [59, 60]. Повышенная упругость

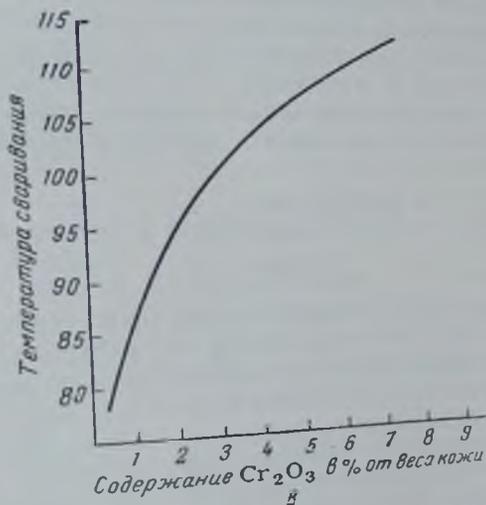
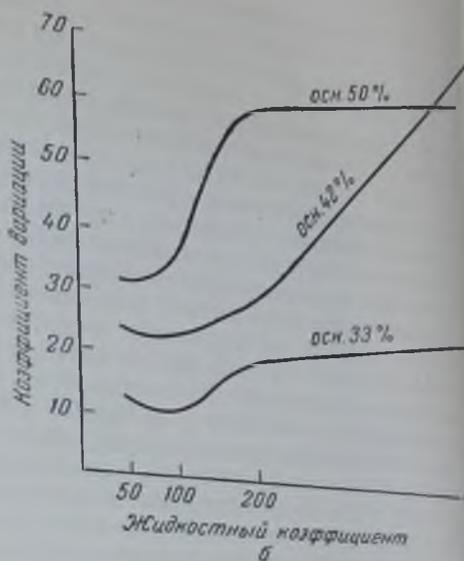
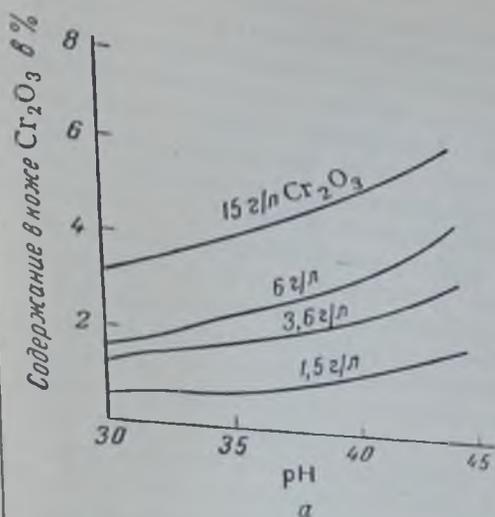


Рис. 71. Влияние различных параметров хромового дубления на содержание в коже окиси хрома (а), равномерность ее распределения по слоям дермы (б) и температуру сваривания (в)

хромовых кож может быть обнаружена и при их растяжении [61, 62, 63]. Дерма, используемая при выработке кожаных перчаток, а также меховых изделий, должна обладать повышенной пластичностью, т. е. способностью сохранять форму, измененную в результате деформации (растяжения). Особенно важное значение имеет это свойство при обработке меховых шкурок. Поэтому для меховых шкурок методы хромового дубления кожи неприменимы. Чтобы меховые шкурки после хромирования не приобрели «резинистости» (т. е. нежелательной упругости), полуфабрикат в процессе пикелевания полностью насыщают кислотой.

Обычно дубление производится в баркасе разбавленными растворами основных хромовых солей при трех-, четырехкратном избытке жидкости по отношению к полуфабрикату. Обработку заканчивают в растворах низкой основности после повышения температуры сваривания дермы до 70° . Содержание окиси хрома от веса коллагена выдубленных меховых шкурок колеблется в пределах от 0,6 до 1,2% [64, 65]. Имеются указания, что дубление растворами пониженной основности, содержащими сокращенное количество окиси хрома, дает хорошие результаты и при выработке перчаточной кожи [14].

В использованном дубящем растворе обычно остается некоторое количество солей хрома. По данным И. Г. Маслова, на кожевенных заводах оно в среднем равно 15% от начальной дозировки [57]. В других источниках имеются указания на то, что в растворах после обработки кожи остается до 25% от введенного количества дубящей соли [14, 58].

После хромирования по методикам, принятым в меховом производстве, использованная жидкость содержит более половины хромовой соли, введенной в раствор до дубления. Об этом свидетельствуют приведенные выше параметры обработки и содержание окиси хрома в продубленной дерме.

Температура сваривания и другие свойства кож с одинаковым количеством фиксированных соединений хрома, так же как и скорость их сорбции зависят:

- а) от количества сульфато-групп, координированных во внутренней сфере хромового комплекса;
- б) от количества и химической природы маскирующих анионов, присутствующих в системе.

Как уже было показано выше, первые сульфато-группы, координируемые в хромовом комплексе, значительно усиливают его дубящее действие; дальнейшее внутрисферное замещение акво-групп на остатки SO_4 производит противоположный эффект.

На содержание координированных сульфато-групп влияет общая концентрация анионов серной кислоты в системе.

В растворах дубящих соединений хрома, в зависимости от методов их приготовления, присутствует различное количество солей.

Так, например, при основности 33% в растворе, полученном путем восстановления хромпика глюкозой и серной кислотой, а также пропусканьем SO_2 , содержится 1,5 аниона SO_4^{2-} на каждый атом хрома, а в препаратах, полученных путем восстановления монокромата или подщелачивания квасцов — 2 аниона SO_4^{2-} на каждый атом хрома. Повышение количества остатков SO_4^{2-} в растворе замедляет процесс дубления и вызывает некоторое снижение температуры сваривания кожи. Аналогичным образом действует увеличение числа ионов Cl^- , вносимых в систему вместе с пикелеванным гольем [66].

Координация во внутренней сфере хромовых комплексов значительного количества сульфато-групп, происходящая при кипячении растворов основного сернокислого хрома, несколько ослабляет их дубящее действие. Поэтому основные соединения трехвалентного хрома, которые в процессе получения всегда подвергаются подогреванию или кипячению, после остывания целесообразно подвергать старению в течение 3—7 суток. При этом число ацидо-групп, координированных во внутренней сфере дубящих сульфатов хрома, уменьшается. По мнению некоторых исследователей, это благоприятно влияет на свойства выдубленной кожи [58]. Основные сульфаты хрома, которые в процессе приготовления подвергались высушиванию, заметно отличаются от жидких дубящих соединений, полученных путем восстановления солей дихромовой кислоты в присутствии H_2SO_4 или подщелачивания раствора квасцов. В равновесном состоянии при комнатной температуре во внутренней сфере соединений этого последнего типа обычно содержится 1 экв SO_4 на каждый атом хрома.

Как было отмечено в предыдущей главе, если порошкообразный препарат с числом основности 33%, содержащий 1 моль Na_2SO_4 на каждый моль Cr, подвергался высушиванию при высокой температуре, он растворяется только в горячей воде. Непосредственно после этого ионогенносвязанных кислотных остатков в нем не содержится. Они появляются только после длительного нагревания разбавленного раствора. Однако даже после такой обработки количество ионов, вытесненных из комплекса, не превышает 38%. Если удаление воды из дубящей хромовой соли производится посредством распылительной сушилки при низкой температуре, препарат обладает лучшей растворимостью, чем порошкообразное соединение, полученное путем интенсивного нагрева [67].

Тем не менее, высушенные соли, даже если они получены в мягких условиях сушки, содержат повышенное количество координированных сульфато-групп.

Некоторые исследователи отмечают, что дубящее действие таких препаратов, даже после их длительного нагревания перед дублением, не идентично с эффектом обработки соединениями, которые не подвергались высушиванию [11].

12. ВЛИЯНИЕ МАСКИРУЮЩИХ АНИОНОВ НА ДУБЯЩИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Помимо координированных остатков серной кислоты на дубящее действие основных хромовых комплексов влияют маскирующие соли, присутствующие в растворе.

При их использовании для регулирования процесса взаимодействия соединений хрома и коллагена необходимо учитывать, что оптимальный эффект получается при введении во внутреннюю сферу комплекса незначительного количества маскирующих аддендов.

Превращение всех положительно заряженных хромовых комплексов в электронейтральные или анионные приводит к ослаблению их дубящего действия.

Во внутренней сфере комплексных частиц в растворах основных хромовых соединений, полученных восстановлением бихроматов или хроматов органическими веществами и серной кислотой, помимо сульфато-групп, всегда координировано некоторое количество анионов различных органических кислот.

Количество этих ацидо-групп и их характер зависят от вещества, которое окисляется в результате превращения шестивалентного хрома в трехвалентный.

Например, хромовые соли, полученные путем восстановления хромпика глюкозой и H_2SO_4 , содержат 0,25—0,50 г-экв органических кислот (главным образом, щавелевой и муравьиной) на каждый атом хрома. Сравнение кож, выдубленных такими препаратами и хромовыми комплексами, не содержащими маскирующих анионов, показывает, что эти последние отличаются меньшим объемным выходом и большей жесткостью. Поэтому дубящие растворы, приготовленные путем восстановления хромпика растворимыми углеводами в присутствии серной кислоты, специалисты по хромовому дублению предпочитают всем другим. Недостатком «глюкозного» метода изготовления соединений трехвалентного хрома является трудность получения вполне однородных препаратов. Как было уже отмечено, содержание маскирующих анионов зависит от очень многих факторов: от последовательности смешения реагирующих веществ, их температуры, скорости приливания последнего реагента, объема жидкости и др. Кроме того, дубящее действие соединений хрома, содержащих маскирующие примеси, зависит от продолжительности старения раствора. В данном случае этот последний эффект проявляется в незначительной степени в связи с малым числом органических ацидо-групп.

Состав дубящих растворов очень сильно усложняется, если при восстановлении бихроматов и хроматов используются различные органические соединения, которые окисляются медленнее, чем патока, глюкоза и другие растворимые углеводы. При этом маскирующие анионы образуются в количествах, значительно превышаю-

щих оптимальное, что приводит к ухудшению дубящего действия препарата, а не к его улучшению. Об этом свидетельствуют, например, результаты опытов И. П. Страхова, которые приводятся в табл. 69 [36].

Таблица 69

Характеристика дубящих соединений хрома, полученных путем восстановления хромпика различными веществами в присутствии серной кислоты

Восстановитель	Число основности в %	Направление переноса при электрофорезе	Образцы кож		
			содержание окиси хрома в %	температура сваривания	усадка при испытании на кип в %
Глюкоза	41,3	К катоду и незначительно к аноду	3,5	96,0	3,3
Сернистый газ (без последующего кипячения)	33,7	К аноду и незначительно к катоду	3,8	91,5	10,7
Сосновые опилки	41,5	То же	3,8	93,0	21,0
Хлопковые очесы	42,7	К аноду	3,3	91,9	24,8
Сульфитцеллюлозный экстракт	38,6	То же	3,5	89,5	28,1
Танинный осадок, выпадающий из раствора дубильных экстрактов	39,5	.	3,4	91,0	24,8

Все образцы кож, фигурирующие в табл. 69, содержат близкие количества фиксированной хромовой соли. Однако они обладают различной термостойкостью, которая особенно сильно падает при дублении анионными хромовыми комплексами. Поэтому к решению вопроса о возможности замены растворимых углеводов, используемых при восстановлении хромпика, другими органическими веществами, предложенными для этой цели, следует подходить с большой осторожностью. Основной недостаток таких препаратов не в содержании маскирующих анионов, а в том, что количество этих последних не поддается регулированию и часто бывает настолько значительным, что это отрицательно влияет на процесс дубления и свойства кожи.

Несравненно лучшие результаты получаются при введении оптимального количества маскирующих солей в раствор основных соединений хрома перед дублением или во время этой обработки.

Изменения состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, которые происходят при введении в систему маскирующих солей, были уже рассмотрены (стр. 172). Исходя из данных, можно сформулировать следующие общие принципы их практического использования:

1. В связи с тем, что хромовые комплексы, содержащие маскирующие ацидо-группы, изменяются при старении и нагреве, лучшие результаты получаются:

а) при введении в раствор хромовой соли маскирующих добавок непосредственно перед началом дубления или в процессе этой обработки;

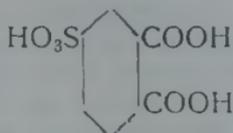
б) при использовании маскирующих солей, в присутствии которых вторичные изменения хромовых комплексов протекают медленнее;

в) если добавление к дубящему соединению хрома маскирующей соли производится без подогрева.

2. В связи с тем, что растворы, содержащие только анионные и электронейтральные хромовые комплексы, обладают худшими дубящими свойствами, чем смеси, в которых присутствует меньшее количество маскирующих солей, их дозировка должна быть незначительной.

В качестве маскирующих добавок в практике хромового дубления чаще других применяются натриевые соли муравьиной и фталевой кислот. Целесообразность их использования при дублении кожи подтверждается многочисленными данными [14, 58, 68, 69]. Не все маскирующие соли усиливают дубящее действие основных соединений хрома в такой же степени, как фталаты и формиаты. Например, соли уксусной кислоты, введение которых в систему вызывает быстрое укрупнение комплексных частиц, для практического использования рекомендовать нельзя.

Примерно такие же результаты, как фталаты, дают соли адипиновой кислоты. Имеются также указания о том, что еще большее улучшение дубящего действия происходит при введении в раствор соединений трехвалентного хрома солей сульфопталевой кислоты [58]:



Несмотря на то, что в присутствии маскирующих солей коллаген фиксирует большее число хромовых комплексов, реакция взаимодействия протекает медленнее. Это показано на рис. 72 [52]. Уменьшение интенсивности взаимодействия в первые часы дубления объясняется тем, что маскирующие адденды до некоторой степени препятствуют координации белковых карбоксилов во внутренней сфере хромовых комплексов. Вместе с тем в присутствии маскирующих солей, обладающих буферными свойствами, анионы, сопутствующие положительно заряженным дубящим частицам, реагируют не только с белковыми группами основного характера, но и с фталатными или другими буферами, введенными в систему. Это способствует связыванию дополнительных количеств соединений

хрома, т. е. реакции координации в их внутренней сфере белковых карбоксилов, которая протекает сопряженно с реакцией солеобразования.

Кроме того, в результате появления во внутренней сфере дубящих частиц маскирующих ацидо-групп, усиливается процесс их сорбции коллагеном в результате образования водородных связей с полярными группами структуры белка.

Уменьшение интенсивности фиксации коллагеном хромовых комплексов, содержащих маскирующие ацидо-группы, в начальный период их взаимодействия дает возможность исключить пикелевание голья, а также повысить рН дубящего раствора. При этом общая продолжительность обработки полуфабриката значительно сокращается. Это подтверждают, например, результаты опытов В. Сургутова [68]. Он использовал для дубления растворов сульфата хрома с основностью около 40%, к которому непосредственно перед внесением голья было добавлено 0,4 г-экв

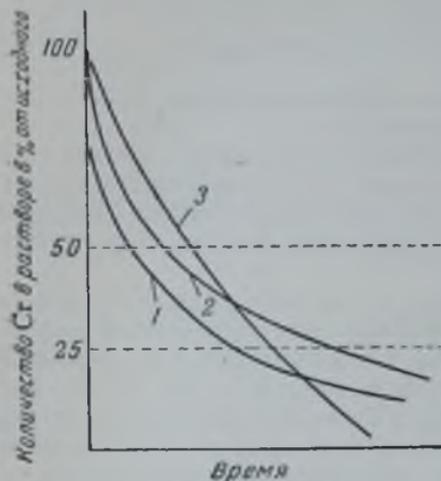


Рис. 72. Кинетика сорбции хромовой соли гольем из раствора:

1 — осн. 42%; 2 — осн. 33%; 3 — осн. 33% + фталат Na

фталата натрия на каждый моль хрома. Значение рН жидкости 4,2—4,4.

В раствор было погружено голье, не подвергнутое предварительному пикелеванию. Продолжительность дубления составила $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ часа, т. е. в несколько раз меньше, чем без маскирующей добавки. Поверхностный слой фабриката после дубления остался очень нежным и гладким. Данные о прочности и содержании окиси хрома в готовой коже, выдубленной с применением фталата и без маскирующей добавки, приводятся в табл. 70.

Таблица 70

Влияние добавления фталата на фиксацию гольем хромовой соли и прочность кожи

Вид кожи	Дубление с фталатом		Дубление без фталата	
	содержание окиси хрома в %	предел прочности при растяжении в кг/мм ²	содержание окиси хрома в %	предел прочности при растяжении в кг/мм ²
Опоек	4,95	3,03	3,78	2,80
Шевро	4,12	2,20	3,82	1,85

Так как дозировка хромовой соли во всех случаях была одинаковой, очевидно, что в результате добавления фталата ее использование значительно улучшается. Вместе с тем увеличивается прочность кожи. К такому же эффекту приводит добавление солей муравьиной кислоты [58].

При обработке полуфабриката общераспространенным методом хромового дубления, без применения маскирующих солей, остатки солей кальция удаляются в процессе пикелевания. В случае исключения этой операции нейтрализация и промывка полуфабриката должны производиться особенно тщательно.

Если продубить сравнимые куски дермы таннидами и основными солями хрома, можно обнаружить, что хромовые кожи после высушивания усаживаются сильнее. Так, В. Г. Лейтес показал, что площадь отделанной хромовой кожи примерно на 15% меньше, чем исходного голья [70].

Уменьшение площади отделанной хромовой кожи по сравнению с гольем несколько сокращается в том случае, если ослабление связи дермы с волосом и эпидермисом производится не путем намазывания смесью сернистого натрия и известью, а посредством золения в известковом растворе [71].

После дубления таннидами и высушивания площадь голья сокращается только на 10—12% [11, 53, 72]. Еще сильнее различается выход сравнимых образцов отделанной хромовой и красnodубной кожи по объему [73]. Это различие объясняется следующими причинами:

1. В фиксации таннидов участвуют пептидные группы белка, являющиеся составной частью основных молекулярных цепей белковой структуры. В связывании хромовых комплексов, не содержащих маскирующих аддендов, участвуют преимущественно карбоксилы, расположенные на ответвлениях от основной молекулярной цепи. Поэтому подвижность этой последней и сопротивление усадке силами капиллярного давления при сушке изменяется в меньшей степени, чем в результате взаимодействия с таннидами.

2. В процессе дубления таннидами в структуру дермы внедряется 45—80% и более дубящих веществ от веса белка. Истинный удельный вес коллагена — 1,4, растительных дубильных веществ — 1,61 [74]. Из этих цифр легко подсчитать, что объем компактного сухого вещества кожи, выдубленной таннидами, на 20—36% выше, чем у исходного коллагена.

При анализе хромовой кожи для характеристики содержания дубящего вещества определяется количество окиси хрома, которое, в зависимости от вида фабриката, колеблется в пределах 3,5—6% от его веса или в пределах 3,7—7,1% от веса белка.

Вес хромового комплекса $\left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array} \right]$ в 1,8 раза больше, чем соответствующее количество (т. е. 0,5 молекулы) окиси хрома.

Примерно такое же соотношение сохраняется между содержанием Cr_2O_3 в коже и весом фиксированных хромовых комплексов, не содержащих маскирующих ацидо-групп [75, 76]. Следовательно, можно принять, что весовое количество фиксированной хромовой соли составляет 6—13% от веса белка. Удельный вес изображенного выше комплекса, подсчитанный, исходя из его состава, примерно равен 3. Таким образом, дубящие частицы занимают только 2—4,3% компактного объема сухого вещества хромовой кожи. Приведенные данные показывают, что даже при полном отсутствии пор кожа, выдубленная танидами, имеет значительно больший объем, чем хромовая.

Добавление к раствору дубящих соединений хрома маскирующих солей сильно способствует формированию объема кожи, а также вызывает увеличение ее площади. Как показали Н. С. Фокина, И. П. Буланже и М. П. Котов, объемный выход кусков дермы, подвергнутых хромированию в присутствии фталата натрия, приближается к значениям этого показателя, характерным для красной дубной кожи [77]. Особенно увеличивается при пользовании хромфталатными растворами объем (полнота) рыхлых участков полуфабриката. Замечено, что в зависимости от кислотности голья перед дублением достигается либо увеличение толщины, либо рост площади кожи [78].

Дубление слегка набухшего голья, рН которого около семи, приводит к утолщению кожи. Если полуфабрикат перед хромированием в присутствии фталата подкислен до значения рН 4,9, то заметно увеличивается площадь, а толщина изменяется в незначительной степени.

В результате координации остатков фталевой кислоты соотношение между весом дубящей частицы и соответствующим количеством окиси хрома изменяется. Однако даже двукратное увеличение объема, занимаемого хромовым комплексом, фиксированным белком, не могло бы заметным образом отразиться на размерах площади и на толщине кожи. Следовательно, повышение формирования объема хромированной дермы, которое происходит в результате дубления в присутствии фталатов и ряда других маскирующих добавок, объясняется изменением подвижности молекулярных цепей белка. Как уже было отмечено, хромовые комплексы, содержащие маскирующие адденды, отличаются повышенной способностью к образованию водородных связей, т. е. к взаимодействию с основной молекулярной цепочкой белка, а не с ее ответвлениями. Поэтому увеличение числа водородных связей между белком и дубящими частицами способствует формированию объема кожи.

Увеличение площади и пористости хромовой кожи путем введения в дубящий раствор оптимальных количеств комплексноактивных солей несомненно более целесообразно, чем повышение содержания в дерме хромовых солей, хотя это мероприятие тоже

способствует формированию объема дермы, но в то же время снижает прочность фабриката [61].

Как уже было отмечено, введение маскирующих солей производит противоположное действие.

Для получения хромфталатных комплексов М. Ш. Овруцкий предлагает производить восстановление бихромата нафталином в присутствии серной кислоты [76]. В качестве промежуточного продукта окисления нафталина в процессе этой реакции образуется фталевая кислота, которая остается в дубящем растворе. Соединения трехвалентного хрома, полученные этим методом, непосредственно после завершения реакции восстановления обладают хорошими дубящими свойствами. Их изменение при старении раствора изучено недостаточно.

Еще один метод получения дубящих соединений хрома, содержащих анион фталевой кислоты, в 1928 г. предложил Е. И. Орлов, который при восстановлении хромпика в присутствии серной кислоты использует технический ксилит [79]. Промежуточным продуктом окисления этого соединения также является фталевая кислота.

Среди различных маскирующих солей особое место занимает нитрит натрия. Его добавление к дубящему раствору соединений хрома значительно улучшает их использование, а также способствует повышению температуры сваривания кожи [20]. Вместе с тем соли азотистой кислоты отличаются от всех других маскирующих соединений тем, что их избыток не ухудшает дубящего действия соединений хрома. Это можно объяснить значительной тетучестью окислов азота, а также окислением NO_2^- в NO_3^- . Этот последний анион координационным средством к Cr^{3+} не обладает.

Опыт показывает, что нитрито-группы из хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, быстро исчезают. После высушивания их обнаружить уже не удастся. Практическому использованию нитрита натрия при хромовом дублении препятствует токсичность окислов азота, которые при этом образуются.

В предыдущей главе были приведены данные, свидетельствующие об изменении цвета растворов основного серноокислого хрома при внесении в него маскирующих анионов.

Соответственным образом изменяется и окраска кож, выдубленных такими смесями. Например, при обработке сульфитхромовыми комплексами дерма становится изумрудно-зеленой, в присутствии анионов уксусной кислоты — фиолетовой и т. д.

13. ДВУХВАНННОЕ ХРОМОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

Двухваннное хромовое дубление отличается от описанного выше однованнного тем, что обработка дермы соединениями хрома происходит в двух растворах. В первой ванне голье пропитывается

дихромовой кислотой, которая образуется в результате подкисления раствора хромпика HCl и H_2SO_4 , во второй ванне дихромовая кислота восстанавливается тиосульфатом. Образующиеся при этом соединения трехвалентного хрома фиксируются коллагеном [3].

Анион дихромовой кислоты реагирует с группами основного характера в структуре белка. В связи с тем, что в растворе, наряду с ионами $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, присутствует некоторое количество остатков трихромовой и тетрахромовой кислоты (стр. 308), максимальная сорбция этого соединения превосходит кислотную емкость коллагена примерно в полтора раза. Это показано на рис. 73 [11]. Первая константа диссоциации $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна $1,8 \times 10^{-1}$. Следовательно, это соединение может быть отнесено к сильным кислотам. Несмотря на это, дополнительное набухание коллагена в растворах $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ почти не происходит.

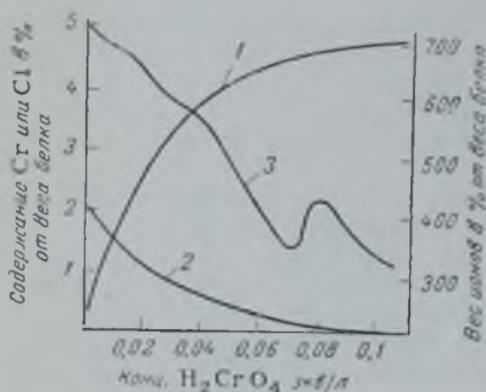


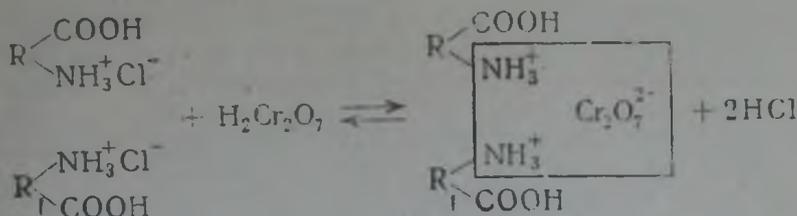
Рис. 73. Влияние исходной концентрации хромовой кислоты в растворе HCl на сорбцию ионов CrO_4^{2-} и Cl^- коллагеном и его набухание (для обработки 3 г воздушно-сухого голя использовано 300 см³ раствора HCl 0,02 N ; продолжительность взаимодействия 120 час.):

1 — сорбция Cr ; 2 — сорбция Cl ; 3 — набухание

Аналогичным образом действуют и другие кислоты, анион которых образует с белковыми группами основного характера малодиссоциированные соединения (глава XIV).
О том, что ион $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ связан с коллагеном достаточно прочно, свидетельствует также то, что путем промывки водой продукта их взаимодействия дихромовая кислота извлекается очень медленно [58]. Так, например, после суточной промывки образца, содержавшего 4,23% хромового ангидрида от веса белка, в нем осталось 2,39% CrO_3 . Температура сваривания таких препаратов на 1—2° выше температуры сваривания голя [50]. При высушивании дермы, пропитанной $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, она сохраняет пористость.

При добавлении этого соединения к подкисленному раствору желатины выпадает осадок.

Как и другие кислоты, анионы которых образуют с белковыми группами основного характера слабодиссоциированные соединения. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вытесняет ион Cl^- , ионогенно связанный с азотсодержащими группами боковых цепей лизина, аргинина и гистидина, и подавляет набухание, происходящее в солянокислой среде. Эту реакцию можно изобразить следующим образом:



Чтобы показать, что продукт взаимодействия NH_3^+ и $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ слабо диссоциирован, на вышеприведенной схеме он заключен в рамку. Установлено, что для полного вытеснения иона Cl^- , связанного с коллагеном из раствора соляной кислоты 0,02 N, в системе должно быть число эквивалентов $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в пять раз большее.

В присутствии избытка ионов Cl^- или SO_4^{2-} равновесие смещается в противоположном направлении и сорбция остатков дихромовой кислоты уменьшается. Это показано на рис. 74 [11]. Присутствующие в растворе нейтральные сульфаты и хлориды влияют на связывание $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ так же, как соответствующие кислоты. Об этом свидетельствуют, например, данные табл. 71 [11].

Влияние различных факторов на сорбцию дихромовой кислоты из раствора первой ванны было подробно исследовано А. С. Костенко и С. Б. Шименовичем.

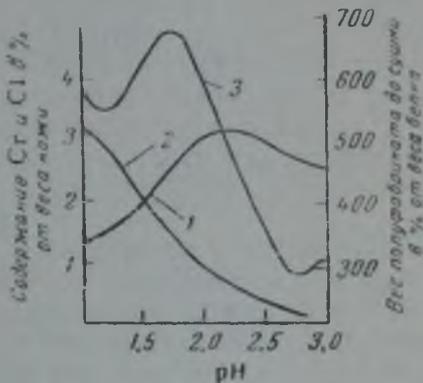


Рис. 74. Влияние pH на поглощение коллагеном хромовой и соляной кислот из их смеси и на степень набухания голяя (конц. CrO_3 0,52 г/л; для обработки 3 г воздушносухого голяя использовано 300 см³ раствора):
1 - Cr; 2 - Cl; 3 - набухание

Таблица 71

Влияние NaCl на поглощение голямем Cr из раствора дихромовой кислоты

Содержание NaCl в % в растворе, содержащем 1,3% CrO_3	0,39	0,78	1,56	3,12
Содержание CrO_3 в препарате коллагена в % . . .	11,2	10,5	9,7	8,4

Механизм этого процесса, повидимому, аналогичен взаимодействию коллагена с другими изополикарбоновыми кислотами, к числу которых относится и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Этот вопрос рассматривается в главе V. То, что в данном случае важнейшими центрами фиксации являются

белковые группы основного характера, подтверждается результатами потенциметрического титрования смесей желатины и бихромата, которое было выполнено А. Г. Пасынским и А. Поповой [80].

На кожевенных заводах обработка полуфабриката раствором первой ванны производится в дубильных барабанах или баркасах. Хотя в присутствии $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и избытка хромпика полуфабрикат в кислой среде почти не набухает, голье перед внесением в первую ванну часто подвергается пикелеванию. Это обеспечивает более равномерное распределение фиксированных соединений хрома по слоям готовой кожи двухванного дубления [81].

Дихромовая кислота образуется в первой ванне путем обработки хромпика HCl или H_2SO_4 . Обычно расходуется 15—18% кристаллического бихромата от веса белка, т. е. 5—6% от веса полуфабриката после нейтрализации и мягчения [50, 69, 82, 83, 84].

Реакция между хромпиком и соляной кислотой протекает по уравнению:



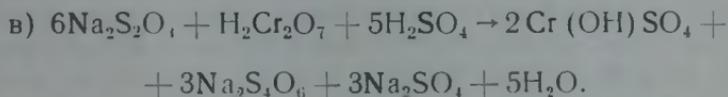
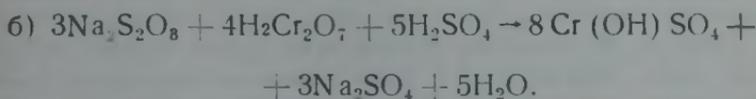
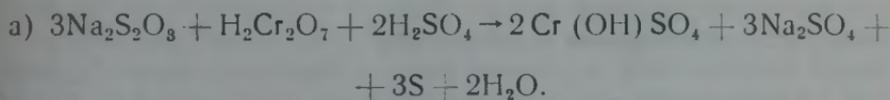
Для полного превращения всего хромпика в $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ согласно этому уравнению требуется 80% HCl (конц. 33%) от веса бихромата или эквивалентное количество H_2SO_4 . В результате лабораторных опытов, а также наблюдений, проведенных в производственном масштабе, установлено, что добавление к хромпику указанного выше количества кислоты приводит к снижению температуры сваривания фабриката после второй ванны и неблагоприятно отражается и на других его свойствах. Это объясняется тем, что при избытке в растворе анионов сильных кислот сорбция коллагеном остатка дихромовой кислоты подавляется. Аналогичным образом влияет добавка сульфата и хлорида натрия.

Поэтому И. И. Хохлов и другие специалисты по выделке хромовых кож методом двухванного дубления не рекомендуют вводить в первую ванну более 50—65% HCl (конц. 33%) от веса бихромата. В результате лабораторных опытов установлено, что лучшие результаты получаются при дозировке 6% бихромата Na и 3% HCl (конц. 33%) от веса голья [50].

Если обработке подвергается тонкое голье, сорбция дихромовой кислоты из раствора завершается в течение часа. Однако для достижения более равномерного распределения соединений хрома в толще дермы в рецептах двухванного дубления, которые были описаны несколько десятков лет назад Г. Г. Поварниным, а также И. Я. Локшиным и А. М. Казаковым, рекомендуется оставлять полуфабрикат в растворе первой ванны на ночь, а затем подвергать его пролежке в расправленном состоянии в течение 1—2 суток [82, 83]. В современных методиках двухванного хромового дубления пролежка полуфабриката, пропитанного дихромовой кислотой, не предусмотрена. Очень часто восстановитель непосредственно вводится в раствор первой ванны [84]. Этот способ двухванного дубле-

ния был описан И. И. Хохловым и в зарубежной литературе именуется русским методом [58]. Он дает возможность улучшить использование хромпика и сократить его расход до 2,5% от веса голяя.

При восстановлении дихромовой кислоты, сорбированной полуфабрикатом в первой ванне, обычно используется тиосульфат. Значительно реже для этой же цели применяют сульфит и бисульфит натрия. Превращение шестивалентного хрома в трехвалентный при обработке $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а также другими упомянутыми выше реагентами происходит в кислой среде. Эта реакция была изучена Г. Г. Поварниным в 1909 г. [85]. В результате исследований, выполненных позднее, установлено, что окисление тиосульфата в кислой среде в присутствии $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ может быть изображено следующими тремя химическими уравнениями [3]:



В этих формулах координированные молекулы воды не показаны.

При восстановлении дихромовой кислоты во второй ванне эти сложные реакции протекают одновременно. Преобладание того или иного из перечисленных выше процессов зависит от соотношения реагирующих соединений, а также от концентрации и температуры раствора. В условиях, которые обычно создаются во второй ванне, примерно 30—40% дихромовой кислоты превращается в основной хромсульфат по уравнению (а), 10—20% — по уравнению (б) и около 50% — по уравнению (в).

Исходя из этих цифр, можно подсчитать, что вес тиосульфата, необходимый для восстановления всей дихромовой кислоты, сорбированной голяем в первой ванне, должен превышать количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в $3\frac{1}{2}$ раза. Во вторую ванну на каждый килограмм $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ вводится 6 кг тиосульфата, т. е. значительный его избыток. Чем больше тиосульфата в восстановительной ванне, тем равномернее распределяются по слоям дермы фиксированные соединения хрома [81].

Ионы S_2O_3 обладают значительным координационным средством к Cr^{3+} , так же как и кислотные остатки тетраиноновой кислоты, образующиеся при восстановлении по схеме (в). Поэтому во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном в процессе двухванного дубления, всегда присутствуют маскирующие ацидо-группы. Этим объясняется то, что кожи двухванного дубления обладают многими отличительными свойствами фабриката, обработанного однованным методом с применением маскирующих солей, например, увеличенной площадью, толщиной, а также мягкостью поверхностного лицевого слоя. Характерной особенностью кож двухванного хромового дубления является также их повышенная прочность. Так, например, И. И. Хохлов сообщает, что предел прочности при растяжении полукож, выдубленных обычным однованным методом, равнялся $1,78 \text{ кг/мм}^2$, а у образцов парных к предыдущим, но обработанных двухванным способом, — $2,47 \text{ кг/мм}^2$ [69]. В некоторых случаях предел прочности козых кож (шевро), выработанных двухванным методом, достигает $5,5 \text{ кг/мм}^2$ [53].

Такое значительное упрочение нельзя объяснить только присутствием во внутренней сфере фиксированных хромовых комплексов маскирующих ацидо-групп.

Повышенная прочность хромовых кож, выдубленных двухванным методом, отчасти обусловлена также присутствием в ее структуре коллоидной серы. Значительное упрочнение коллагена при введении в него серы совместно с жиром доказано [86]. Коллоидная сера образуется в восстановительной ванне главным образом при разложении в кислой среде избыточного тиосульфата, который не был использован при взаимодействии с $H_2Cr_2O_7$. Эта реакция протекает по следующему уравнению:



В меньшей степени появление серы в коже двухванного дубления объясняется восстановлением тиосульфата по схеме (а) (стр. 247), так как выделяющиеся при этом атомы S в большей своей части снова окисляются [11].

Цифры табл. 72 показывают, что в зависимости от количества кислоты, введенной в восстановительный раствор, в кожах двухванного дубления можно обнаружить различное количество серы [81].

Эти цифры подтверждают, что сера появляется в коже не в процессе восстановления дихромовой кислоты в толще дермы, а проникает в нее из внешнего раствора. Поэтому ее содержание в среднем слое сильно падает.

Уменьшение количества серы, которое происходит, если значение pH второй ванны выше 3, объясняется тем, что в этих условиях серноватистая кислота частично превращается в политионовую:

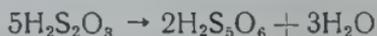


Таблица 72

Количество серы в кожах после двухванного хромового дубления
(во всех опытах в первой ванне 5% хромпика
и 2,5% техн. HCl от веса голяя)

Содержание HCl (конц. 30%) в % от веса голяя до дубления	Содержание тиосульфата в % от веса голяя	Конечное pH 2-й ванны	Содержание серы в % от веса кожи			
			среднее	в лицевом слое кожи	в среднем слое	в нижнем слое
2	15	5,30	0,68	0,53	0,13	1,50
5	15	3,22	2,10	1,55	0,74	2,80
6	5	1,67	—	0,56	0	1,26
6	15	3,14	—	1,13	0,41	1,20
6	25	3,33	—	0,66	0,13	1,10
8	15	2,13	2,50	2,16	0,73	3,20

Физические свойства хромовых кож, выдубленных двухванным методом, зависят также от содержания в них дубящей хромовой соли и равномерности ее распределения по слоям дермы. Помимо дозировки хромпика в первой ванне, количество фиксированных соединений хрома зависит от концентрации кислоты в восстановительном растворе. При повышении pH второй ванны содержание в коже хромовой соли увеличивается. Это показано на рис. 75 [81]. По мнению ряда исследователей, оптимальными физическими и механическими свойствами обладают кожи, выдубленные двухванным методом и содержащие около 3% окиси хрома [11].

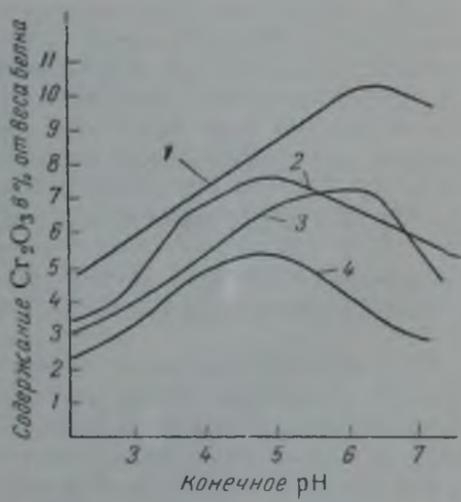


Рис. 75. Влияние конечного pH восстановительной ванны на содержание в коже Cr_2O_3 и ее распределение по слоям дермы. Содержание Cr_2O_3 : 1 — в бахтарме; 2 — в лицевом слое; 3 — во всей коже; 4 — в средних слоях кожи

Г. Г. Поварнин показал, что тягучесть такой кожи можно повысить путем подогревания восстановительной ванны. Однако прочность фабриката при этом падает [87].

На кислотность кожи двухванного дубления и содержания в ней фиксированной хромовой соли влияет также способ введения кислоты в восстановительную ванну. Если подкисление происходит сразу в начале обработки, процесс фиксации образующихся соединений трехвалентного хрома протекает при более низких значениях

pH. В результате условия связывания дубящих частиц ухудшаются, а содержание кислоты в коже растет. Это показано в табл. 73 [58].

Таблица 73

Влияние скорости подкисления восстановительного раствора на содержание окиси хрома и кислоты в коже двухванного дубления (состав 1-й ванны: 3,75% хромпика и 1,9% техн. HCl от веса голяя; состав 2-й ванны: 14% тиосульфата и 7% техн. HCl)

Метод подкисления восстановительной ванны	Содержание окиси хрома в коже в %	Количество z-экв кислоты в коже на 100 z-экв Cr
Сразу в начале обработки	2,1	50
Через 10 мин.:		
в 2 приема	2,6	47
в 3	2,7	42
в 4	2,9	39
в 5 приемов	3,0	36
в 10	2,9	40

В связи с тем, что восстановительная ванна содержит много маскирующих солей, во внутренней сфере фиксированных хромовых комплексов координируется большое число остатков серноватистой, сернистой и политионовой кислот. Поэтому температура сваривания кож, выдубленных двухваннным методом, обычно несколько ниже, чем у фабриката, выработанного однованнным способом. Установлено, что максимальную температуру сваривания коллаген приобретает в том случае, если конечное значение pH восстановительного раствора равно 5 [81]. В более кислой среде, а также при повышении конечного pH второй ванны термостойкость кожи снижается.

Несмотря на то, что в процессе двухваннного дубления кожи приобретают много ценных свойств, его значительному распространению препятствует целый ряд существенных обстоятельств. Особенно сильно препятствует широкому использованию этого способа то, что обработка кожи в двух ваннах продолжительнее, чем обычное однованнное хромовое дубление, обеспечивающее также лучшее поглощение соединений хрома из раствора.

Поэтому в Советском Союзе в течение последних десятилетий было предложено много новых вариантов дубления, родственных двухваннному способу, но не имеющих его недостатков, которые были упомянуты выше. Все они отличаются тем, что образование дубящих соединений хрома путем восстановления бихромата целиком или частично происходит в структуре дермы [84, 88, 89, 90]. Эти опыты показали, что увеличение экономической эффективности двухваннного дубления вполне возможно. Помимо уже упомянутого

способа обработки, который был описан И. И. Хохловым, значительное распространение получила родственная двухванновому способу методика дубления «оригинал», разработанная А. Ф. Желтым и А. С. Костенко [91].

14. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ФИКСИРОВАННЫХ КОЛЛАГЕНОМ, ПРИ СТАРЕНИИ ВЛАЖНОЙ КОЖИ. ЕЕ ПРОМЫВКЕ И ОБРАБОТКЕ НЕЙТРАЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

Состав соединений хрома, фиксированных коллагеном, сильно изменяется при лежании обводненной кожи, а также в процессах ее промывки, нейтрализации и сушки.

После хромового дубления в коже, помимо нейтральных солей, легко удаляемых путем вымывания водой, содержатся фиксированные хромовые комплексы, а также кислотные остатки, образующие солеобразное соединение с основными группами белка. Состав хромовых комплексов, связанных с коллагеном, зависит от условий дубления. В их внутренней сфере могут содержаться адденды следующих четырех типов: а) молекулы воды, б) группы ОН, в) ионизированные карбоксилы структуры коллагена, г) ацидо-группы, образовавшиеся в результате координации анионов кислот, содержащихся в дубящем растворе. Путем анализа удается определить только количество этих последних. Методов определения аддендов другого типа, координированных во внутренней сфере хромовых комплексов, связанных с коллагеном, не существует. Поэтому о составе этих комплексов и их изменениях под влиянием различных факторов можно судить только по количеству ацидо-групп, координированных из раствора, а также по изменениям свойств хромовой кожи.

Помимо кислотных остатков внутренней сферы комплексов, в хромовой коже содержатся анионы, связанные ионогенно. Ниже описывается принцип их разделения [20].

Для определения общего содержания анионов в хромовой коже она измельчается и экстрагируется горячим аммиаком (конц. 0,5 N). В этих условиях из хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, освобождается 95—100% координированных ацидо-групп [92]. Кислотные остатки, связанные в хромовой коже ионогенно, также переходят в раствор в виде аммонийных солей. Для определения количества анионов, извлеченных из кожи, к аммиачной вытяжке добавляется усредненный раствор формальдегида. В присутствии уротропина, который при этом образуется, кислотные остатки, присутствующие в растворе, можно определить путем титрования щелочью.

При обработке хромовой кожи кислотой эта последняя реагирует с фиксированными дубящими комплексами очень медленно. Поэтому по разности между кислотной емкостью исходного голья и выдубленной кожи можно определить количество анионов, соеди-

ненных солеобразно с группами структуры коллагена, имеющими основной характер.

В отличие от кислотных остатков такого типа ацидогруппы, координированные в хромовом комплексе, со слабыми основаниями не реагируют. Поэтому при экстрагировании хромовой кожи пиридином из нее извлекаются только ионогенно связанные анионы. Эти последние удается определить в пиридиновой вытяжке путем титрования сильной щелочью.

Используя описанные выше принципы анализа, можно с достаточной точностью подсчитать количество ацидо-групп дубящего раствора, координированных в хромовом комплексе.

Пример такого расчета для кож, выдубленных основными хлоридами и сульфатами хрома и высушенных перед анализом, приводится в табл. 74 [20].

Таблица 74

Пример расчета содержания ацидо-групп в хромовом комплексе

Показатель и способ расчета	Для кожи, выдубленной хлоридом хрома при основности раствора		Для кожи, выдубленной сульфатом хрома при основности	
	33,5%	50%	33,5%	50%
I. Содержание хрома в % от веса белка	3,67	5,11	3,52	7,00
II. Общее содержание экв кислоты на 100 экв хрома (по результатам формольного титрования аммиачной вытяжки)	54,20	42,4	65,2	39,9
III. Кислота, связанная с белком в экв на 100 экв Cr (по разности между кислотной емкостью голя и выдубленной кожи)	31,14	22,02	28,4	12,04
IV. Ионогенно связанная кислота в экв на 100 экв Cr (по результатам анализа пиридиновой вытяжки)	28,60	23,70	28,08	15,97
V. Общее количество кислоты, связанной с дубящей частицей (II—III)	23,06	20,38	36,80	27,9
VI. Кислота, связанная с хромовым комплексом ионогенно (IV—III)	2,54	1,68	—0,3	4,0
VII. Ацидо-группы, координированные в хромовом комплексе (II—IV)	25,6	19,4	37,1	23,9
VIII. Группы OH и белковые карбоксилы, координированные в хромовом комплексе в экв на 100 экв Cr (100—VII)	74,4	80,6	62,9	76,1
IX. Группы OH и белковые карбоксилы экв на 100 атомов Cr (VIII×3)	223	240	189	228

Цифры табл. 74 показывают, что результаты определения числа кислотных остатков, связанных с хромовым комплексом ионогенно, находятся в пределах возможных ошибок. Повидимому, фиксиро-

ванные дубящие частицы в составе хромовой кожи, подвергнутой осторожному высушиванию, либо нейтральны, либо заряжены отрицательно. Поэтому при анализе хромовой кожи, высушенной при низкой температуре, для расчета количества ацидо-групп, координированных в хромовом комплексе, достаточно определить общее содержание анионов в коже (путем формольного титрования аммиачной вытяжки), а также число ионогенно связанных кислотных остатков. Для этого чаще всего используются данные, полученные в результате титрования пиридиновой вытяжки.

Описанный выше принцип анализа состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, обычно используется для изучения процесса дубления, а также для характеристики изменений, которые происходят в коже после завершения этого процесса.

Хромовые комплексы, фиксированные полуфабрикатом в момент его извлечения из дубящего раствора, очень лабильны. При лежании влажной кожи число сульфато-групп, координированных в их внутренней сфере, постепенно уменьшается. Это показано в табл. 75 [11].

Таблица 75

Изменение количества сульфато-групп, координированных в хромовых комплексах при лежании влажной кожи

Момент анализа	Количество экв H_2SO_4 , во внутренней сфере хромовых комплексов на 100 экв Cr		Число экв H_2SO_4 , связанных ионогенно, на 100 экв Cr в коже одно- ванного дубления
	кожа одно- ванного дубления	кожа двух- ванного дубления	
Сразу после дубле- ния	29,5	27,8	29,3
Через:			
48 час.	26,2	27,3	32,6
7 суток	25,1	29,2	33,7
7 " (из них 12 час. при 60°)	24,0	—	34,8
7 суток (из них 12 час. при 100°)	24,3	—	34,5
14 суток	24,4	27,5	34,4
42 "	25,0	—	33,8

Уменьшение числа сульфато-групп, координированных во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, которое происходит при старении кожи, выдубленной однованным методом основным хромсульфатом, очевидно, объясняется рядом причин. Среди них важнейшей можно считать превращение координированных молекул воды в группы OH, т. е. процесс гидролиза, аналогичный тому, который происходит при старении растворов хромовых солей. Внутрисферные гидроксилы вытесняют ацидо-группы. Как было отмечено выше, значительная часть аква-групп в хромо-

вых комплексах кож двухванного дубления замещена остатками сернистой, серноватистой и политионовой кислот. Поэтому при ее старении процесс гидролиза отсутствует.

Очень вероятно также, что при старении кож, выдубленных однованным методом, наряду с гидролизом происходит дополнительная координация белковых карбоксилов путем внутрисферного замещения сульфато-групп.

Это подтверждается увеличением прочности связи между коллагенами и фиксированными соединениями хрома, которое происходит при длительной пролежке кожи во влажном состоянии. Для характеристики отношения хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, к вымыванию в водной среде можно использовать результаты следующего опыта [50].

Куски голяя были выдублены в растворе основного сульфата хрома. Для удаления несвязанного дубителя хромированные образцы были подвергнуты прессованию и оставлены для пролежки в условиях, исключающих возможность их высыхания. После хранения в течение различного времени их помещали в воду совместно с непродубленным голям, которое в данном случае было использовано для сорбции соединений хрома, экстрагируемых из кожи. Взбалтывание сосуда с водой и погруженных в нее кусков хромовой кожи и голяя продолжалось в течение 6 недель. Полученные результаты приводятся в табл. 76.

Таблица 76

Влияние пролежки влажной кожи после дубления на отношение фиксированных хромовых комплексов к вымыванию водой

Количество окиси хрома в исходном образце в %	Количество экв SO_4^{2-} в коже на 100 экв Cr	Продолжительность пролежки до экстрагирования водой в неделях	Содержание окиси хрома после экстрагирования в течение 6 недель	Количество извлеченных соединений хрома от их начального количества в %
15,50	50,6	0	10,80	30,4
15,50	50,6	1	11,65	24,9
15,50	50,6	2	11,86	23,5
15,50	50,6	4	12,23	21,1
15,30	51,8	0	10,75	27,8
15,30	51,8	26	12,22	19,7
15,30	51,8	52	13,03	14,8
8,78	77,2	0	5,06	42,1
8,78	77,2	6	5,51	37,2
8,78	77,2	52	5,90	33,4

Цифры табл. 76 показывают, что большая часть хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, водой из кожи не экстрагируется. Повидимому, извлечь удастся те частицы, которые реагируют с коллагеном путем образования водородных связей без коор-

динации белковых карбоксилов. Уменьшение количества кислоты в коже, так же как и ее старение, способствует сокращению числа дубящих частиц, извлекаемых из дермы при промывке водой.

В отличие от хромовых комплексов, кислотные остатки, которые содержатся в хромовой коже, постепенно извлекаются из нее водой, легче всего ионогенно связанные, а затем, значительно медленнее, — координированные во внутренней сфере Cr^{3+} .

В табл. 77 приводятся данные, характеризующие удаление кислотных остатков при обработке водой высушенной хромовой кожи [5].

Таблица 77

Влияние промывки водой на содержание кислотных остатков и фиксированных соединений хрома в высушенной хромовой коже

Продолжительность промывки в сутках	Содержание Cr_2O_3 в коже в %	Количество экв SO_4^{2-} на 100 экв Cr
0	7,54	47,5
1	7,52	43,8
2	7,74	38,4
4	7,70	26,5
8	7,50	9,5
16	7,71	3,6
23	7,77	0,9
64	7,75	0,4

Эти данные показывают, что после сушки фиксированные соединения хрома водой из кожи не вымываются.

Скорость вымывания координированных групп SO_4 возрастает при повышении температуры воды. Остатки уксусной и муравьиной кислот вымываются из кожи быстрее, чем сульфато-группы, в то время как координированные фталат- и оксалат-ионы, медленнее [92].

Процесс замещения ацидо-групп, координированных в хромовом комплексе, аква-группами можно также ускорить, применяя электролиз. Однако и в этом случае удаление из кожи кислотных остатков происходит очень медленно. Так, например, отсутствие ионов хлора в коже, выдубленной основным хромхлоридом, было констатировано только через 6 час. электролиза [20].

Еще медленнее удаляются из кожи анионы серной кислоты. В опыте, аналогичном предыдущему, этого эффекта удалось достигнуть только после промывки в поле постоянного тока в течение 48 час. Температура сваривания препарата, очищенного от электролитов, была ниже, чем у исходной кожи. Таким образом, эти наблюдения также подтверждают, что включение в хромовые комплексы ограниченного числа ацидо-групп способствует упрочнению связи иона Cr^{3+} с коллагеном.

Характер выдубленной кожи у препарата, очищенного путем электродиализа, полностью сохраняется.

Для изменения состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, помимо промывки водой и электродиализа, можно применить обработку водными растворами, содержащими различные отрицательно заряженные частицы. В этих условиях хромовая кожа функционирует как анионообменник. Например, в результате обработки кожи, выдубленной основным хромхлоридом в растворах NaCl и Na_2SO_4 , изменяется состав комплекса, а также термостойкость образца. Эти данные приводятся в табл. 78 [11].

Таблица 78

Изменение состава и термостойкости кож, выдубленных основными хромхлоридами, в результате обработки в растворах NaCl и Na_2SO_4

Номер опыта	Характеристика образца	Общее количество кислоты в коже в экв на 100 экв Cr		Количество экв комплексно связанной кислоты на 100 экв Cr	Усадка после кипячения в течение 3 мин. в %
		Cl	SO ₄		
1	Образец после дубления слегка нейтрализован бурой (2% от веса влажного образца)	27	0	10	38
1	Тот же образец после обработки в растворе NaCl $N \times 2$ 24 часа	32	0	23	0
1	Тот же образец, промытый водой для удаления соли в течение двух суток	33	0	6	49
2	Образец после дубления нейтрализован бурой (4% от веса)	29	0	16	41
2	Тот же образец после обработки в растворе Na_2SO_4 $N \times 1$ 15 час.	2	29	—	0
2	Тот же образец, промытый водой для удаления соли	2	29	—	0
3	Образец после дубления нейтрализован (2% буры)	23	0	7	46
3	Тот же образец после обработки Na_2SO_4 $N \times 1$ 6 час.	5	22	—	17
3	Тот же образец, промытый водой для удаления соли	5	19	—	32

Увеличение числа хлоро-групп в хромовом комплексе, фиксированном коллагеном, которое произошло после обработки образцов поваренной солью, привело к увеличению его прочности. Это проявилось в увеличении термостойкости образцов. Характерной особенностью хлорохромкомплексов является их изменчивость. Поэтому после промывки водой эффект, достигнутый в результате обработки кожи раствором хлористого натрия, полностью исчез.

Изменения, которые происходят в результате координации в хромовом комплексе, фиксированном коллагеном сульфато-групп,

значительно более устойчивы. Повышенная термостойкость кожи, достигаемая после ее 15-часовой обработки серноокислым натрием, не исчезает и после тщательной промывки водой. При выполнении третьего опыта образец находился в растворе сульфата натрия только 6 час. Поэтому эффект этой обработки был сильно ослаблен.

Как и все типичные случаи ионного обмена, замещение одних кислото-групп во внутренней сфере хромового комплекса другими происходит в соответствии с законом действия масс. Используя для обработки большой избыток анионов, обладающих меньшим координационным средством к иону Cr^{3+} , можно выделить из внутренней сферы комплекса адденды, которые связаны в комплексе прочнее. Это показано в табл. 79 [11].

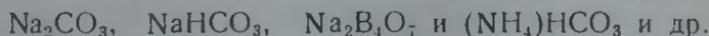
Таблица 79

Влияние обработки сульфатом, хлоридом и нитратом натрия на состав фиксированного хромового комплекса и термостойкость кожи, выдубленной подщелоченным раствором квасцов и тщательно промытой

Характеристика образца	Содержание SO_4 в коже в экв на 100 экв Cr	% вытесненных сульфато-групп	Усадка при кипячении в течение 3 мин. в %
Исходная кожа	25	0	0
Исходная кожа после дополнительной промывки водой 48 час.	24,2	3	0
Исходная кожа после обработки 48 час. раствором NaCl и промывки водой:			
NaCl $N \times 2$	5,7	77	20
NaCl $N \times 4$	4,0	84	26
То же в растворе NaNO_3^- } $N \times 0,1$	15,0	40	12
} $N \times 1$	0,8	97	46
То же в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 N \times 1$	—	—	0

15. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ХРОМОВОЙ КОЖИ

При повышении pH раствора, используемого для удаления из хромовой кожи координированных кислото-групп, в процессе ионного обмена участвуют также ионы OH. Как показано на рис. 76 [54], растворы NaOH в слабощелочной среде при pH ниже 9 вытесняют из хромовой кожи связанные остатки серной кислоты в меньшем количестве, чем соли слабых кислот и сильных оснований, например:



В растворах солей этого типа в процессе замещения координированных кислото-групп хромового комплекса, помимо ионов OH, участвуют и кислотные остатки, обладающие в большей или меньшей степени координационным средством к Cr^{3+} .

Поэтому после обработки солями, растворы которых имеют высокий pH, их анионы втягиваются во внутреннюю сферу дубящих соединений хрома, фиксированных коллагеном. Это показано в табл. 80.

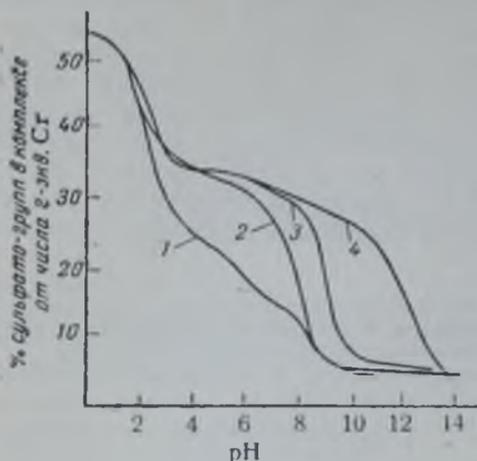


Рис. 76. Изменение количества координированных сульфато-групп при обработке хромовой кожи различными нейтрализующими реагентами:

1 — Na_2PO_4 ; 2 — NaHCO_3 ; 3 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 4 — NaOH

В опытах, результаты которых приводятся в этой таблице, обработке солями подвергались порции гольевого порошка сразу же после дубления. Продолжительность обработки — 30 мин. [51].

В отличие от карбонато-групп во внутренней сфере соединений хрома, растворенных в воде, остатки углекислоты, координированные в хромовых комплексах, фиксированных коллагеном, связаны очень прочно. При комнатной температуре они не выделяются из высушенной кожи даже после длитель-

Таблица 80

Изменение состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном после обработки различными солями, используемыми для нейтрализации хромовой кожи

Обработка препарата	Количество ацидо-групп в комплексе на 100 экв Сг		
	SO_4	анионов соли, использованной для обработки	всего

Основность раствора при дублении 33%, в коже 3,25% Сг

Водой	65,5	0	65,5
NaHCO_3	5,5	20,3	25,8
Na_2CO_3	2,9	16,2	19,1
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5,0	10,1	15,1
Na_2HPO_4	11,7	11,0	22,7
$\text{Na}_2(\text{COO})_2$	5,5	33,8	39,3

Основность раствора при дублении 50%, в коже 5,33% Сг

Водой	46,2	0	46,2
NaHCO_3	10,9	21,3	32,2
Na_2CO_3	4,5	22,8	27,3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	12,4	3,8	16,2
Na_2HPO_4	14,5	5,2	19,7
$\text{Na}_2(\text{COO})_2$	8,8	16,7	25,5

ного хранения. При нагреве сухой кожи уменьшение числа координированных карбонато-групп происходит очень медленно. Об этом свидетельствуют следующие цифры [51]:

	г-экв CO_3 на 100 г-экв Сг
Сухая кожа, нейтрализованная бикарбонатом	18
То же, после нагрева в течение 24 часа при 60°	9,8
То же, после нагрева в течение 24 час. при 104°	9,5

Данные, которые приводятся в табл. 80, не характеризуют равновесного состояния системы. В течение 30 мин. произошло только частичное вытеснение сульфато-групп из хромовых комплексов, фиксированных коллагеном. При более длительной обработке они удаляются полностью.

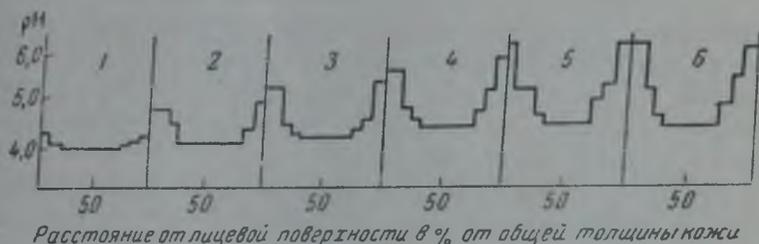


Рис. 77. Влияние нейтрализации хромовой кожи посредством NaHCO_3 в течение 20 мин. на значение pH различных слоев полуфабриката. Дозировка NaHCO_3 от веса полуфабриката: 1 — 0%; 2 — 0,5%; 3 — 1,0%; 4 — 1,5%; 5 — 2,0%; 6 — 2,5%

Результаты получасового воздействия были приведены в связи с тем, что примерно такую продолжительность имеет нейтрализация, которой подвергается выдубленная хромовая кожа перед ее крашением [93]. Для этой обработки чаще всего используются соли, фиксирующие в табл. 80.

Незначительная продолжительность нейтрализации выдубленной хромовой кожи объясняется тем, что в результате этой обработки должна быть уменьшена кислотность только внешних слоев кожи. Если при нейтрализации кож, предназначенных для выработки обуви, применяемый реагент проникает в средние слои дермы, механические свойства фабриката ухудшаются. После сушки и отделки он не имеет характерной для хромовой кожи упругости [11].

Изменение pH по слоям хромовой кожи в результате ее нейтрализации различным количеством бикарбоната изображено на рис. 77 [54].

В табл. 81 приводятся данные, характеризующие влияние 30-минутной обработки дермы различными нейтрализаторами на содержание в ее толще остатков серной кислоты [54].

Влияние обработки дермы различным количеством нейтрализующих солей на распределение остатков серной кислоты (обработка 30 мин. при 56°)

Нейтрализующая соль	Слой кожи	Количество экв SO ₄ на 100 экв Cr при дозировке нейтрализатора от веса обводненной кожи				
		0	0,5%	1,0%	1,5%	2%
Бура	Лицевой	25,6	24,3	24,6	18,6	15,1
	Средний	22,2	25,2	24,1	20,6	21,1
	Нижний	23,6	21,2	21,7	17,2	15,2
Бикарбонат аммония . .	Лицевой	36,4	38,0	34,7	31,8	32,2
	Средний	36,6	36,6	33,8	36,7	25,1
	Нижний	37,6	32,0	22,6	27,6	23,2

В процессе обработки, помимо нейтрализации кислоты, наблюдается ее миграция из поверхностных слоев вглубь кожи.

Наряду с такими солями, как бикарбонат, бура и др., для нейтрализации можно использовать типичные маскирующие соли, например фталат, лактат, формиат.

С. М. Бреслер показала, что применение соединений этого типа в процессе нейтрализации менее эффективно, чем при дублении [94].

Общее содержание SO₄, сохраняющееся после нейтрализации в хромовой коже однованного дубления, колеблется в пределах 20—40 экв на 100 экв Cr [53, 92, 95].

Эффект нейтрализации поверхностных слоев кожи очень сильно влияет на их взаимодействие с органическими красителями. В этой стадии особенно четко выявляются особенности различных нейтрализаторов [67].

Применение соединений с комплексноактивным анионом повышает глубину проникновения кислотных и прямых красителей в кожу и равномерность окраски ее поверхности. Вместе с тем интенсивность окраски лицевого слоя фабриката уменьшается.

16. ИЗМЕНЕНИЕ ХРОМОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ФИКСИРОВАННЫХ КОЛЛАГЕНОМ В ПРОЦЕССЕ СУШКИ КОЖИ

После завершения различных операций обработки хромовой кожи, выполняемых в водных растворах, она подвергается высушиванию.

В этой стадии фиксированные хромовые комплексы изменяются вследствие: а) координации ацидо-групп, связанных в структуре хромовой кожи ионногенно; б) координации белковых гидроксидов и групп структуры коллагена, имеющих основной характер; в) взаимодействия между смежными хромовыми комплексами в результате образования оловых мостиков.

Как уже было отмечено, координации ацидо-групп во внутренней сфере соединений хрома способствует повышение их концентрации и температуры раствора. Именно такие условия и возникают в структуре обводненной кожи в начальных стадиях ее сушки. В результате большая часть анионов, присутствующих в жидкости, пропитывающей кожу, втягивается во внутреннюю сферу хромовых комплексов. Это происходит даже в том случае, если кожа перед сушкой не подвергалась нейтрализации.

Таким образом были получены хромированные препараты гольевого порошка, фигурирующие в табл. 74 (стр. 252). Данные, приведенные в ней, показывают, что после сушки при комнатной температуре в хромовой коже, даже не подвергнутой нейтрализации, ионогенно связанных кислотных остатков не остается.

В условиях сушки во внутреннюю сферу комплексов втягиваются не только ионы SO_4^{2-} , но и Cl^- , хотя эти последние обладают значительно меньшим координационным сродством к Cr^{3+} .

При замещении ацидо-группами преобладающего числа мест во внутренней сфере хромовых комплексов прочность их связи с коллагеном уменьшается. Это явление, которое было уже неоднократно отмечено, проявляется и в процессе сушки кожи. Об этом свидетельствуют следующие результаты определения температуры сваривания образцов хромовой кожи в процессе их сушки и при последующем размачивании:

	Температура сваривания в °
Хромовая кожа перед сушкой . . .	97
Высушенная хромовая кожа немедленно после погружения в воду	90
То же через 1 сутки	96

Эти данные показывают, что избыточные ацидо-группы, внедряющиеся в процессе сушки во внутреннюю сферу хромовых комплексов, при размачивании образцов снова замещаются аква-группами. При получении данных, фигурирующих в табл. 74, эффект обводнения хромовой кожи не был обнаружен, так как высушенные препараты сразу же вносились в растворы реагентов, использованных при анализе.

На изменение температуры сваривания в процессе размачивания хромовой кожи впервые обратил внимание С. Н. Рамм [96]. Помимо ацидо-групп, ионогенно связанных с коллагеном, во внутренней сфере фиксированных хромовых комплексов в процессе сушки дополнительно координируются также гидроксилы и белковые группы основного характера. Их внедрению во внутреннюю сферу хромовых комплексов способствует обезвоживание системы.

Убедительным доказательством того, что при высушивании кожи фиксированные хромовые комплексы взаимодействуют с группами структуры белка, имеющими основной характер, является измене-

ние положения изоточки коллагена [11, 67]. Как уже было отмечено, в результате координации белковых карбоксилов после хромирования катионными комплексами она смещается в щелочную сторону. Высушивание хромовой кожи производит противоположное действие. В результате обезвоживания активная кислотность, соответствующая изоточке, падает с рН 7 до рН 4,5.

Отсутствие изменений кислотной емкости у препаратов, которые были подвергнуты хромированию, сушке и размочке, свидетельствует о том, что координация групп основного характера обратима. При обработке кожи в растворе кислоты она исчезает.

При повышении концентрации и нагревании растворов основных хромовых солей происходит не только дополнительная координация кислотных остатков, присутствующих в растворе, но и укрупнение частиц в результате превращения гидроксо-групп, возникающих при гидролизе, в ол-группы. Этот процесс особенно усиливается при высушивании растворов основных соединений хрома. Высушенные препараты дубящих хромовых солей, имеющие основность 30%, растворяются в воде очень медленно, коллоидные частицы, которые при этом образуются, диспергируются только после кипячения.

Выделенный в чистом виде сульфат хрома с основностью 66 $\frac{2}{3}$ % в воде вообще нерастворим, так же как и гидроокись этого металла [97].

При старении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ постепенно изменяется. В свежееосажденном состоянии гидроокись, кроме HCl и H_2SO_4 , растворима в слабых органических кислотах, например уксусной. После старения и нагрева растворимость гидроокиси в кислой среде постепенно уменьшается и, наконец, полностью исчезает. При высушивании этот процесс протекает очень быстро.

Во всех этих случаях уменьшение растворимости основных соединений трехвалентного хрома в нейтральной и кислой среде объясняется взаимодействием между координированными группами OH , т. е. появлением моно-, ди- и триол-мостиков, а также, возможно, и оксосоединений типа $\text{Cr}=\text{O}=\text{Cr}$. Образование этих последних в водной среде сомнительно [20]. Однако в условиях сушки дегидратация спаренных ол-мостиков вероятна.

Изменения основных хромовых комплексов, аналогичные вышеупомянутым, происходят и в том случае, если они фиксированы в структуре коллагена. При испарении воды из кожи они очень усиливаются.

Таким образом, при высушивании хромированной дермы образуются дополнительные межструктурные связи, не исчезающие после ее размачивания. Этот эффект легко обнаружить. Хромированная дерма, высушенная сразу же после дубления, теряет гибкость, как говорят «жестеет», при деформации трескается и в воде не размочает. Превратить такой полуфабрикат в мягкую хромовую кожу, пригодную для изготовления обуви и других изделий, невозможно.

Методы обработки, ослабляющие «жестение» и обеспечивающие обратимость этого явления, т. е. возможность его устранения путем увлажнения и механической разминки, были найдены через несколько десятилетий после обнаружения дубящего действия основных солей хрома. До этого практическое использование способа хромового дубления было невозможным.

Для количественной характеристики эффекта «жестения» хромовой кожи можно использовать следующие данные В. Г. Скляра, характеризующие изменение объема хромовой кожи после дубления и высушивания (без механической разминки).

Уменьшение объема хромированного полуфабриката после сушки в %:

овчина	82
опоек	75
яловка	56

Такое сильное съеживание дермы в результате сушки после дубления катионными комплексами объясняется тем, что в процессе взаимодействия с обводненным коллагеном они фиксируются главным образом на ответвлениях его главных молекулярных цепей. Между этими последними и карбоксильными группами остатков глютаминовой кислоты расположено два углеродных атома. Группы COOH остатков аспарагиновой кислоты отделены от белковой молекулярной цепи одной группой NH_2 .

В фиксации анионных хромовых комплексов, в отличие от катионных, значительное участие принимают и пептидные группы, расположенные в главной молекулярной цепи белка, а не на ее ответвлениях. Поэтому после дубления соединениями хрома, содержащими большое число маскирующих примесей, дерма при высушивании съеживается много меньше, чем полуфабрикат, обработанный растворами, содержащими преимущественно положительно заряженные хромовые комплексы. Так, например, высушенные образцы дермы, обработанные основным хромсульфатом, имели суммарный удельный вес 0,94—0,97, а аналогичные препараты, выдубленные в присутствии сульфита натрия, — 0,81—0,82 [98].

«Жестение» хромированной дермы, высушенной сразу же после дубления, и необратимость этого процесса до некоторой степени объясняются образованием в структуре кожи хромовых мыл в результате взаимодействия жирных кислот, незначительное количество которых обычно содержится в голье, и основными соединениями хрома [99]. Упомянутые выше мыла в воде нерастворимы и отличаются значительной клейкостью и поверхностной гидрофобностью. Однако эффект жестения в несколько меньшей степени можно обнаружить и в том случае, если дублению подвергается голье, полностью освобожденное от жиров и жирных кислот.

Несмотря на то, что такая обработка облегчает обводнение хромированного полуфабриката, ухудшение смачиваемости водой,

которое происходит в процессе сушки, можно обнаружить и в этом случае.

Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [100]: тонкие слои желатины, нанесенные на поверхность стекла, были обработаны растворами основного хромосульфата. После этого, по методу П. А. Ребиндера, были определены краевые углы капли бензола, нанесенной на поверхность пленки, погруженной в воду [101].

Эти данные приводятся в табл. 82.

Таблица 82

Влияние сушки на краевые углы капли бензола, нанесенной на поверхности желатиновой пленки, погруженной в воду

Характеристика пленки	Краевой угол смачивания в °	
	до сушки	после сушки
Желатина до дубления	40	38
Желатина после дубления:		
основным сульфатом хрома . .	47	68
основным сульфатом хрома и обезвоженная спиртом	—	57

Цифры табл. 82 свидетельствуют о том, что в случае обезвоживания спиртом снижение смачиваемости водой хромированных пленок проявляется в меньшей степени.

Эти наблюдения хорошо согласуются с тем, что хромовая кожа, обезвоженная после дубления спиртом, полностью сохраняет мягкость, пористость и легко размачивается в воде.

При выработке хромовой кожи для сообщения отделанному фабрику мягкости и пористости в хромированную дерму перед сушкой в процессе жирирования вводятся поверхностноактивные и смачивающие вещества, чаще всего мыла и сульфированные жиры [3].

Проникая в структуру дермы, компоненты жировой эмульсии экранируют фиксированные хромовые комплексы и до некоторой степени препятствуют их взаимодействию в процессе сушки, но не устраняют уменьшения объема дермы, которое при этом происходит.

В отличие от кожи, не обработанной поверхностноактивными веществами, такой полуфабрикат приобретает мягкость и пористость после механической разминки при помощи тянущей машины в увлажненном состоянии.

При погружении в воду хромовой кожи, подвергнутой жирированию поверхностноактивными веществами, сушке и механической разминке, а также при размочке образцов, обезвоженных спиртом или ацетоном, полуфабрикат легко смачивается и быстро впитывает воду.

При повторном высушивании съезживания уже не происходит. Поэтому путем проведения операции сушки хромовой кожи в рас-

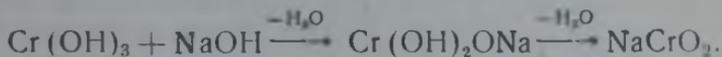
гнутом состоянии удается заметно увеличить ее площадь. Достигнутый таким образом эффект является вполне устойчивым. Увеличенная площадь кожи сохраняется при ее отделке, хранении, а также при повторном увлажнении и сушке [72].

Все рассмотренные выше изменения хромовой кожи протекают во время удаления из нее влаги.

В заключительных стадиях сушки при сильном нагреве хромированной дермы после ее обезвоживания начинается отщепление акво-групп, координированных во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном. Далее показано, что этот процесс в конце концов приводит к разрушению хромовой кожи.

17. РАЗДУБЛИВАНИЕ ХРОМОВОЙ КОЖИ

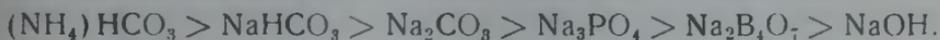
В водной среде продукт взаимодействия коллагена и дубящих соединений хрома устойчив в интервале pH 2—7. При повышении активной кислотности хромовые комплексы, фиксированные белком, теряют группы OH. Вместе с этим исчезает их дубящее действие. При подщелачивании системы соединения трехвалентного хрома, связанные белком, разрушаются, образуется гидроокись хрома, а при значительном избытке щелочи — растворимые в воде хромиты [102].



Ни гидроокись хрома, ни продукты ее превращения в щелочной среде дубящим действием не обладают. В результате упомянутых выше процессов, при избытке щелочи в системе взаимодействие между коллагеном и фиксированными в его структуре соединениями хрома нарушается. Вместе с тем температура сваривания хромовой кожи падает, а степень набухания увеличивается. Это показано на рис. 78 [54].

Кривые этих рисунков объясняют, почему при нейтрализации хромовой кожи следует соблюдать большую осторожность.

Раздубливание хромовой кожи производят не только щелочи, но и нейтрализующие соли. В этом последнем случае вытеснению белковых карбоксилатов из внутренней сферы хромовых комплексов способствуют не только ионы OH, но и кислотные остатки используемых солей. Например, при pH 8 различные нейтрализующие агенты по интенсивности снижения температуры сваривания хромовой кожи располагаются в следующей последовательности:



Точно так же и в кислой среде помимо ионов H⁺ нарушению взаимодействия между хромовым комплексом и коллагеном способствует координационное сродство соответствующих кислотных остатков к иону Cr³⁺. Поэтому при одинаковой ионной концентрации

азотная кислота действует на хромовую кожу слабее соляной, а эта последняя слабее серной.

Об этом свидетельствуют кривые (рис. 79) [103].

В растворах слабых кислот с маскирующим анионом эффект внутрисферного замещения этими последними белковых карбоксилатов является преобладающим.

Если для обработки хромовой кожи вместо кислот использовать соли, содержащие маскирующие анионы, эффект раздубливания объясняется только внутрисферным замещением ацидо-группами белковых карбоксилатов, координированных в хромовом комплексе. Изменение термостойкости кож, выдублинных основным хлоридом и сульфатом хрома, после обработки маскирующими солями показано в табл. 83.

Единственный маскирующий анион, избыток которого в растворе не только не приводит к раздубливанию хромовой кожи, но даже способствует повышению ее термостойкости, это остаток азотистой кислоты [20].

Во всех рассмотренных выше случаях раздубливания происходит растворение большего или меньшего количества хромовых комплексов, утративших

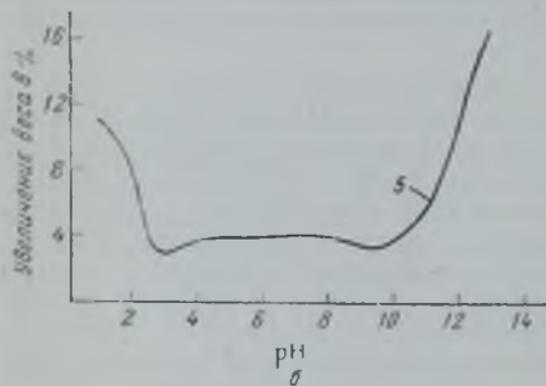
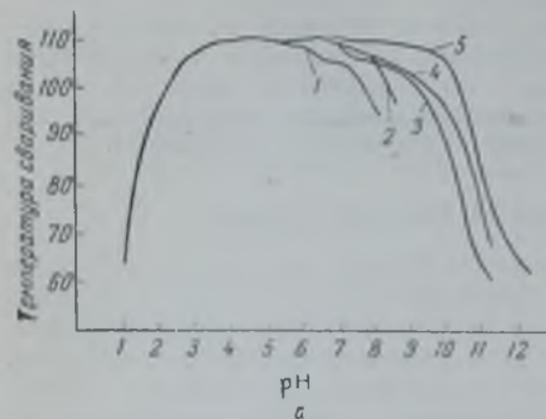


Рис. 78. Влияние подкисления H_2SO_4 и нейтрализации на температуру сваривания (а) и степень набухания (б) хромовой кожи. Нейтрализующие соединения:

- 1 — $NaHCO_3$; 2 — $Na_2B_4O_7$; 3 — Na_2CO_3 ; 4 — Na_3PO_4 ;
5 — $NaOH$

связь со структурой коллагена. Однако в результате того, что дубящие соединения хрома фиксированы различными способами, раздубливание далеко не всегда приводит к образованию растворимых соединений. Поэтому характеристика этого процесса по изменению термостойкости кожи более надежна, чем по уменьшению содержания в дерме окиси хрома. Все же эти последние цифры имеют очень большое практическое значение. Они характеризуют процесс превращения отходов хромовой кожи в материал для произ-

водства клея. Поэтому ниже приводятся также некоторые данные относительно удаления соединений хрома из дермы при раздубливании хромовой кожи.

Кривые рис. 79, б показывают, что кислоты производят большее раздубливающее действие, чем соответствующие маскирующие соли. Так, например, винная кислота извлекает из хромовой кожи больше дубящих соединений, чем виннокислый калий-натрий (сегнетова соль).

Раздубливающее действие различных анионов определяется их координационным сродством к Cr^{3+} (глава III). Особенно много фиксированной хромовой соли извлекается из кожи после ее обработки щавелевой кислотой.

Как показано ниже (в табл. 84), при повышении температуры эффект раздубливания усиливается [104].

Аналогичные результаты получаются при повышении температуры раздубливания в кислой и щелочной среде.

Обработку хромовой кожи растворами соединений, содержащих маскирующий анион, можно использовать для характеристики влияния различных факторов на прочность связи между фиксированными солями хрома и коллагеном.

Результаты ряда таких опытов, заимствованные из работ И. П. Страхова и С. А. Павлова, приводятся в табл. 85 [8, 105].

Цифры табл. 85 показывают, что раздубливающее действие производит также мочеви́на, которая является электронейтральным

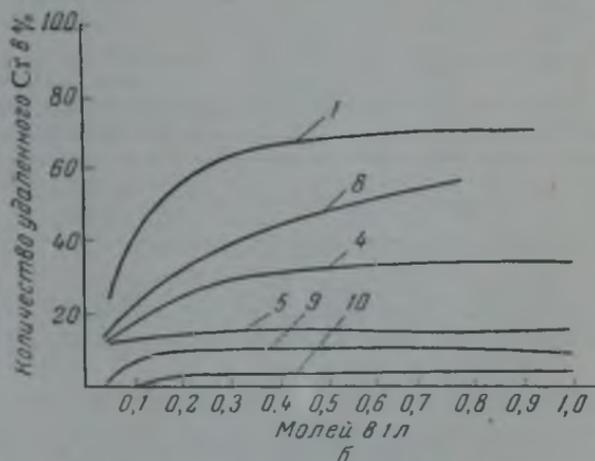
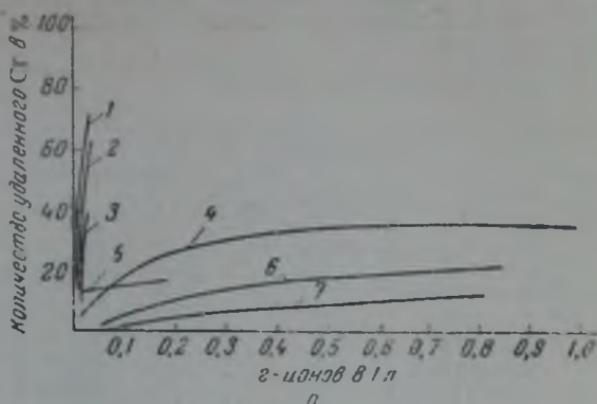


Рис. 79. Влияние концентрации различных кислот (а) и их солей (б) на удаление хрома из кожи в процессе раздубливания:

1 — винная кислота; 2 — лимонная кислота; 3 — уксусная кислота; 4 — серная кислота; 5 — фосфорная кислота; 6 — азотная кислота; 7 — соляная кислота; 8 — виннокислая соль; 9 — фосфат натрия; 10 — сульфат натрия

Таблица 83

Изменение термостойкости хромовой кожи после обработки маскирующими солями в течение 1—2 суток

Характеристика обработки	Концентрация соли <i>N</i>	Усадка площади в % после кипячения в течение 3 мин. кожи, выдубленной	
		хромсульфатом	хромхлоридом
Водой	—	0	34
Na ₂ SO ₃	0,01	36	—
Na ₂ SO ₃	0,1	60	—
Na ₂ SO ₃	0,5	—	54
Формиатом	1,0	8	2
Ацетатом	1,0	19	21
Оксалатом	0,5	—	43
Оксалатом	1,0	12	—
K ₃ [Fe (CN) ₆]	2,0	20	—
K ₄ [Fe (CN) ₆]	2,0	44	30

Таблица 84

Влияние температуры на раздубливание хромовой кожи в растворе сегнетовой соли

Температура раздубливания в °	20	40	60	80	100
Количество хрома, извлеченное из кожи путем ее обработки в растворе сегнетовой соли (конц. 2,5%) при продолжительности обработки 8 час. в %	33,5	37,5	54,5	88,5	96,5

аддендом, обладающим значительным координационным сродством к Cr³⁺. Присутствием мочевины, а также анионов молочной кислоты, объясняется постепенное разрушение хромовой кожи под действием пота.

На процесс раздубливания сильно влияет состав хромовых комплексов, фиксированных коллагеном.

Кожу, выдубленную основным сульфатом хрома, раствор едкого натра разрушает значительно меньше, чем шавелевая кислота, сегнетова соль и даже мочевина. При раздубливании образцов, обработанных двухваннным методом, а также однованным способом в присутствии сульфита натрия, раствор NaOH извлекает соединения хрома много сильнее, чем другие вещества, использованные в этих опытах.

При старении кожи эффект раздубливания постепенно уменьшается. Аналогичное действие производит нагревание хромовой кожи и особенно ее высушивание.

Таблица 85

Характеристика прочности связи между фиксированными хромовыми комплексами и коллагеном

Характеристика кожи	Раздубливающее соединение		% хрома, удаленного при раздубливании после пролежки кожи в течение	
	наименование	концентрация в мол.л	1 суток	10 суток
Кожа однованного дубления	Щавелевая кислота .	0,05	—	41,9
	Сегнетова соль	0,25	80,4	44,5
	То же	0,05	—	28,1
	Едкий натр	0,25	46,6	32,0
	Мочевина	0,50	19,2	7,6
Кожа однованного дубления сульфит-хромкомплексами	Щавелевая кислота . .	0,1	—	21,4
	Щавелевая кислота . .	0,25	54,6	36,2
	Сегнетова соль	0,25	20,1	15,4
	Едкий натр	0,5	57,5	34,3
Кожа двухванного дубления	Щавелевая кислота . .	0,25	48,8	29,6
	Сегнетова соль	0,25	17,1	9,7
	Едкий натр	0,5	53,2	31,6

Так, например, путем многократного экстрагирования свежесдублированной хромовой кожи сегнетовой солью все фиксированные соединения хрома полностью переходят в раствор. Если аналогичной обработке подвергать образцы, пролежавшие несколько суток во влажном состоянии или высушенные, часть фиксированной хромовой соли остается в дерме даже после раздубливания в течение нескольких месяцев [106].

Это свидетельствует о том, что не все хромовые комплексы фиксируются коллагеном одинаково прочно. Аналогичное фракционирование соединений хрома, связанных с коллагеном, было произведено путем обработки кожи растворами гликоколя, а также соляной и щавелевой кислот [7, 26, 107].

При этом установлено, что 20—25 атомов хрома на каждые 1000 аминокислотных остатков в структуре коллагена отщепляются труднее, чем остальные. Например, для их удаления щавелевой кислотой пришлось повысить температуру раствора до 40° [107]. Особенно прочно связаны последние 2—3 атома хрома на 1000 аминокислотных остатков структуры коллагена [26].

Повидимому, упомянутые выше 25—30 атомов хрома на 1000 аминокислотных звеньев белка, прочно фиксированные коллагеном, имеют особенно большое значение в процессе образования хромовой кожи. Их взаимодействие с белком сопровождается возникновением наибольшего числа межструктурных связей. Об этом свидетельствуют результаты опытов Н. Д. Закатовой, которая определяла

остаточную деформацию после сжатия обводненных образцов хромовой кожи, содержавших различное количество окиси хрома [60]. Эти данные приводятся в табл. 86.

Таблица 86

Влияние содержания хрома в коже на величину остаточной деформации образцов, подвергнутых сжатию

Число атомов Cr на 1000 аминокислотных остатков	14,3	27,3	40,5	135,0
Остаточная деформация хромовой кожи в % к начальной толщине	38,0	4,0	10,0	18,0

В этих опытах минимальную остаточную деформацию имеет кожа, которая содержит 2,1% окиси хрома, т. е. 27,3 атома Cr на 1000 аминокислотных остатков. При увеличении количества фиксированной хромовой соли в результате вторичных процессов остаточная деформация снова несколько возрастает.

Раздубливанию хромовой кожи в водной среде обычно сопутствует растворение большей или меньшей части соединений хрома, фиксированных коллагеном. Раздубливание, которое происходит в отсутствие воды, при нагреве сухой хромовой кожи на воздухе или в среде углеводов имеет совершенно иной характер.

Впервые это явление было изучено Г. Г. Поварниным и Ф. А. Сапегиним, которые заметили, что при нагревании сухой хромовой кожи она быстро разрушается. Так, например, после шестисуточного хранения при 70° ее прочность снизилась в 3 раза [108]. Помимо изменения механических свойств при прогреве кожи происходит уменьшение количества связанной воды, а также понижение температуры сваривания [103].

Это показано в табл. 87.

Таблица 87

Влияние прогрева в среде углеводов на температуру сваривания обводненной хромовой кожи (температура сваривания до нагрева в безводной среде 91°)

Продолжительность прогрева в час.	Температура сваривания образцов, обводненных после прогрева при температуре					
	69°	80°	100°	111°	137°	153°
3—5	92	87	74	74	44	22
19—28	88	77	69	64	37	19
68—72	88	87	66	42	22	12
94—100	84	79	64	42	22	17

В данном случае эффекту раздубливания сопутствует полное термическое разрушение кожи. Этот последний процесс усиливается благодаря присутствию в хромовой коже неорганических кислот [109].

Механизм раздубливания хромовой кожи при сухом нагреве не выяснен. Повидимому, этот процесс связан с отщеплением акво-групп, координированных во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фиксация коллагеном дубящих соединений трехвалентного хрома происходит вследствие: а) координации ионизированных карбоксилос структур белка во внутренней сфере хромовых комплексов, б) образования водородных связей между группами OH , которые содержатся во внутренней сфере всех дубящих соединений хрома, и различными полярными группами белковых молекул.

Из этих двух реакций наиболее характерной для процесса хромового дублирования является первая.

Координация белковых карбоксилос во внутренней сфере положительно заряженных хромовых комплексов протекает сопряженно с реакцией солеобразования между анионом дубящей частицы и группами основного характера в структуре коллагена. Поэтому процесс взаимодействия можно регулировать, воздействуя как на карбоксильные группы коллагена, так и на азотсодержащие группы боковых цепей в остатках лизина, аргинина и гистидина.

Так, например, уменьшение фиксации солей хрома и резкое снижение температуры сваривания продукта взаимодействия происходит в результате метилирования групп COOH в структуре белка. Обратный эффект производит увеличение числа белковых карбоксилос при разрушении амидных группировок в результате зольения коллагена.

Если в структуре коллагена нет свободных групп основного характера, способных к солеобразованию с анионами положительно заряженных хромовых комплексов после взаимодействия этих последних с белковыми карбоксилами, принцип электронейтральности нарушается и процесс фиксации дубящих солей прекращается.

Это происходит, например, в результате насыщения кислотной емкости белковых групп основного характера до начала хромового дублирования. Уменьшение связывания дубящих соединений хрома наблюдается также после дезаминирования коллагена или блокировки групп основного характера при помощи бензохинона, формальдегида и др.

Распространенное мнение, что белковые группы основного характера в процессе дублирования координируются во внутренней сфере хромового комплекса, является ошибочным. Об этом свидетельствует, например то, что кислотная емкость хромированного

коллагена, подвергнутого электродиализу, соответствует связыванию кислоты исходным коллагеном, а также целый ряд других экспериментальных данных и соображений.

Втягивание во внутреннюю сферу дубящих соединений хрома белковых групп основного характера становится возможным только после устранения их ионизации при сушке. Помимо азотсодержащих групп боковых цепей остатков лизина, аргинина и гистидина, во внутренней сфере хромовых комплексов при сушке координируются и группы ОН молекул коллагена.

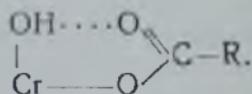
При повышении основности дубящей хромовой соли происходят следующие процессы:

а) изменяется соотношение между числом кислотных остатков в системе и количеством катионных хромовых комплексов в пользу этих последних;

б) в результате олификации увеличивается размер дубящих частиц;

в) повышается рН системы и, следовательно, количество ионизированных карбоксилатов в структуре коллагена.

Все эти процессы способствуют усилению фиксации и дубящего действия соединений трехвалентного хрома. Особое значение имеет увеличение прочности связи между хромовыми комплексами основного характера и белковыми карбоксилатами вследствие образования пятичленных циклов следующего типа:



Карбонильный кислород карбоксила взаимодействует с группой ОН хромового комплекса при помощи водородной связи.

В отличие от катионных хромовых комплексов, анионные и электронейтральные взаимодействуют с коллагеном главным образом путем образования водородных связей с пептидными группами белка и другими полярными группами его структуры. Такое взаимодействие возможно только при наличии в хромовом комплексе гидроксидов и осуществляется посредством водородного атома этой группы. Реакции образования водородных связей между коллагеном и хромовым комплексом протекают медленнее и сообщают коже меньшую термостойкость, чем координация белковых карбоксилатов.

В обычно применяемых растворах дубящих соединений хрома наряду с катионными комплексами присутствует большее или меньшее количество анионных и электронейтральных частиц, содержащих ион Cr^{3+} . Поэтому фиксация хромовой соли и ее дубящее действие являются суммарным эффектом координации в ее внутренней сфере белковых карбоксилатов и возникновения водородных связей между группами ОН и полярными группами белковой структуры.

Разграничить эти процессы очень трудно. Во время обезвоживания после дубления между пептидными группами коллагена и хромовыми комплексами, фиксированными в его структуре, возникает много дополнительных связей. Об этом свидетельствует то, что хромовая кожа теряет способность съеживаться при высыхании после первого обезвоживания.

На включение белковых карбоксилатов во внутреннюю сферу хромовых комплексов, помимо их основности, влияет химическая природа и количество координированных ацидо-групп.

Оптимальными дубящими свойствами обладают катионные хромовые комплексы, в которых одновременно содержатся группы OH , акво-группы и кислотные остатки. Превращение аквохромкомплексов в катионные ацидоаквохромкомплексы усиливает эффект дубления. Дальнейшее внутрисферное замещение акво-групп кислотными остатками приводит к образованию электронейтральных или анионных хромовых частиц и к ослаблению их дубящего действия.

Эта закономерность имеет общий характер. Она проявляется и при дублении коллагена основными хлоридами и сульфатами хрома в присутствии NaCl и Na_2SO_4 , и при введении в раствор, содержащий соединения хрома, маскирующих солей. Добавление к растворам основного сульфата хрома хлористого и серноокислого натрия всегда ослабляет его дубящее действие.

Если количество маскирующих анионов, присутствующих в растворе сульфата хрома, незначительно, они частично замещают сульфато-группы во внутренней сфере хромовых комплексов, фиксированных коллагеном. Это приводит к усилению эффекта дубления. Увеличение концентрации кислотных остатков, обладающих повышенным координационным сродством к Cr^{3+} , производит противоположное действие, особенно после старения дубящего раствора.

Разбавление раствора дубящих соединений замедляет процесс их взаимодействия с коллагеном и уменьшает общую фиксацию Cr .

Повышение температуры системы приводит к противоположному результату. Вместе с тем число ацидо-групп, координированных в хромовом комплексе, уменьшается.

Несмотря на то, что нейтральные соли ослабляют дубящее действие основного хромсульфата, при обработке раствором этого соединения голья в систему вводится нейтральная соль, подавляющая кислотное набухание дермы и способствующая равномерному распределению дубящих комплексов в объеме полуфабриката. Достижению этого последнего эффекта способствует также пикелевание голья перед хромовым дублением. В процессе пикелевания кислотная емкость голья насыщается на 50—80%. Помимо содержания кислоты в голье и соли в дубящем растворе, для регулирования процесса хромирования используется изменение числа основности раствора, а также дозировки дубящих соединений хрома и их характера. Избыток нейтральных солей в дубящем растворе неже-

лателен. Маскирующие ацидо-группы, небольшое количество которых усиливает дубящий эффект основного сульфата хрома, можно вводить в систему путем восстановления хромпика растворимыми углеводами и серной кислотой или путем добавления оптимального количества маскирующих солей. Этот последний способ является более целесообразным, так как дает возможность регулировать состав дубящего раствора.

В связи с тем, что хромовые комплексы, содержащие маскирующие ацидо-группы, изменяются при старении и нагреве, лучшие результаты получаются:

а) при введении в раствор хромовой соли маскирующих добавок непосредственно перед началом дубления или в процессе этой обработки;

б) при использовании маскирующих солей, в присутствии которых вторичные изменения хромовых комплексов протекают медленнее;

в) если добавление маскирующей соли к основному сульфату хрома производится без подогревания.

В связи с тем, что растворы, содержащие только анионные или электронейтральные хромовые комплексы, обладают худшими дубящими свойствами, чем смеси с меньшим содержанием маскирующих солей, дозировка этих последних должна быть незначительной.

При соблюдении указанных выше условий добавление к основному сульфату хрома маскирующих солей, например формиата или фталатов, способствует лучшему использованию дубящего раствора, повышению температуры сваривания, прочности кожи, увеличению ее объема и площади.

Двухванное хромовое дубление можно рассматривать как разновидность обработки соединениями хрома, содержащими маскирующие адденды. Повышенная прочность дермы, хромированной по этому способу, отчасти объясняется отложением серы в структуре коллагена.

Изменчивость хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, проявляется и после завершения дубления.

При лежании влажной кожи количество ацидо-групп, координированных во внутренней сфере комплекса, уменьшается. Одновременно возрастает прочность фиксации дубящих соединений хрома. Их сопротивление вымыванию водой постепенно увеличивается.

После сушки кожи фиксированные хромовые комплексы водой вообще не вымываются, но теряют координированные ацидо-группы. Этот процесс можно ускорить путем электродиализа. После удаления из хромированной дермы координированных сульфато-групп ее термостойкость снижается, но характер выдубленной кожи полностью сохраняется. При обработке хромовой кожи в растворах нейтральных солей она функционирует как анионообменник. Напри-

мер, при обработке кожи, выдубленной в растворе основного хлорида хрома сульфатом натрия, удается координированные ионы Cr^{3+} заменить на SO_4^{2-} . Обработывая нейтральными хлоридами и нитратами кожу, выдубленную сернокислыми соединениями хрома, удается вытеснить из внутренней сферы координированные сульфато-группы.

Аналогичные процессы происходят и при нейтрализации хромовой кожи углекислыми солями, бурой и др. При выработке хромовой кожи нейтрализуются только поверхностные слои дермы.

В процессе первой сушки хромовой кожи фиксированные дубящие комплексы изменяются вследствие: а) координации ацидо-групп, связанных в структуре хромовой кожи ионогенно; б) координации белковых окси-групп и групп структуры коллагена, имеющих основной характер; в) взаимодействия между смежными хромовыми комплексами в результате образования ол- и оксо-мостиков. Этот последний процесс имеет очень большое значение. Если хромовая кожа перед сушкой не обрабатывается жирами и поверхностно-активными веществами, экранирующими группы ОН смежных хромовых комплексов, этот процесс протекает настолько интенсивно, что хромированная дерма после высушивания не поддается размочке и механической разминке. При обезвоживании хромовой кожи спиртом сближение фиксированных хромовых комплексов и «жестение» кожи не происходит.

В процессе первой сушки хромовая кожа сильно съеживается. Это объясняется тем, что в процессе дубления большая часть пептидных групп ее структуры с основными солями хрома не реагирует.

Если высушенную хромовую кожу размочить, а затем снова высушить, уменьшения ее объема уже не происходит. Следовательно, во время первой сушки с хромовыми комплексами реагируют также пептидные группы структуры белка. В водной среде связь между фиксированными хромовыми комплексами и коллагеном полностью сохраняется при значениях рН 2—7. В щелочной и в более кислой среде происходит частичное раздубливание, которое проявляется в снижении температуры сваривания и в набухании кожи. Вместе с тем в этих условиях возможно и растворение фиксированных соединений хрома. Раздубливанию способствует присутствие в растворе маскирующих анионов, вытесняющих из внутренней сферы хромового комплекса координированные белковые карбоксилы. Этот процесс происходит и в растворах нейтральных солей, обладающих повышенным координационным сродством к Cr^{3+} . Для раздубливания хромовой кожи можно использовать также мочевину.

Устойчивость хромовой кожи по отношению к раздубливанию возрастает при старении мокрой кожи и, особенно, после ее высушивания. Очень большое значение имеет также характер хромовых комплексов, использованных для дубления.

Не все соединения хрома, фиксированные коллагеном, связаны с ним одинаково прочно. Последние 25—30 атомов Cr на каждые 1000 аминокислотных остатков удаляются из кожи труднее, чем остальное их количество. Определение остаточных деформаций после сжатия мокрой хромовой кожи показывает, что эти прочно связанные соединения хрома участвуют в образовании межмолекулярных связей в структуре дермы в большей степени, чем остальная часть фиксированного дубителя.

При нагревании сухой хромовой кожи ее температура сваривания, определенная после обводнения, падает. Этот процесс сопровождается постепенным разрушением кожи, чему способствует присутствие в ней кислот.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ IV

1. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. III. Гизлегпром, 1950.
2. Поварнин Г. Г., Основы хромового дубления, изд. Политехн. общества при МВТУ, 1910.
3. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
4. Стиасни Э., Кожевенная химия, Гизлегпром, 1934.
5. Вильсон Д. А., Химия кожевенного производства, т. II, Гизлегпром, 1935.
6. Соколов С. И. и Дулицкая Р. А., «Журнал общей химии» 5—862, 1935.
7. Shuttleworth S., JSLTC, 1950, стр. 410; 1952, стр. 34 и 292; JALCA, 1952, стр. 387 и 660.
8. Страхов И. П. и Павлов С. А., «Легкая промышленность», № 4, 1948, стр. 21.
9. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 12, 1951, стр. 23.
10. Овруцкий М. Ш., «Легкая промышленность», № 7, 1952, стр. 29.
11. Gustavson K. H., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939; Adv. in. protein chemistry, т. V, 1949, стр. 354; JSLTC, 1950, стр. 259; 1951, стр. 160; 1952, стр. 182 и 284; JALCA, 1952, стр. 425 и 700.
12. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», т. 47, стр. 2073, 1915.
13. Апельци И. Э., Лурье Ю. Ю., Клячко В. А., Смирнов А. С., Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
14. Bowes J., JSLTC, 1947, стр. 236; 1949, стр. 378; Progress in Leather Science (1920—1945), 1948.
15. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
16. Ормонт Б. Ф., Структура неорганических веществ, Гостехиздат, 1950.
17. Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.
18. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 83.
19. Белозерский А. Н. и Проскуряков Н. И., Практическое руководство по биохимии растений, «Советская наука», 1951.
20. Kuntzel A., Kolloid Zeitschr., т. 86, стр. 258, 1939; т. 91, стр. 152, 1940; Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 1, 1947, стр. 27; № 4, 1949, стр. 19.
21. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.
22. Чугаев Л. А. и Сербин Е., Comptes Rendus, (Фр.), т. 151—361, 1910.
23. Зелинский Н. Д., «Журнал Русского физико-химического общества», т. 40—793, 1908.
24. Гринберг А. А., «Журнал общей химии», 10—1039, 1941.

25. Волштейн Л. М., «Известия Академии наук СССР», отделение химич. наук, № 2, 1952, стр. 248.
26. Elöd E., Stiasny Festschrift, 1937; Coll. 1932, стр. 1 и 135. Kolloid Beihefte, т. 51—1, 1939.
27. Чугаев Л. А., Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии, СПб, 1914.
28. Соколов С. И., Физико-химия коллагена и его производных, Гизлегпром, 1937.
29. Пасынский А. Г., «Акта физико-химика», т. 8—357, 1938.
30. Соколов С. И. и Фельдман Р. И., «Коллоидный журнал», т. 8—267, 1946.
31. Петров И. Я. и Пасынский А. Г., «Журнал физической химии», 8—24, 1936.
32. Гаврилов Н. И. и Плехан М. И., «Успехи химии», XVII—85, 1948.
33. Плехан М. И., «Журнал общей химии», XXI, 1951, стр. 312 и 316.
34. Плехан М. И. и Кан А. М., «Журнал общей химии», т. XX, 1950, стр. 2105.
35. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 2, 1950, стр. 25.
36. Страхов И. П., «Журнал прикладной химии», XXIII—140, 1950.
37. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
38. Роговин З. А., Химия и технология искусственных волокон, Гизлегпром, 1952.
39. Шорыгин П. П., Химия углеводов, ОНТИ, 1938.
40. Ушаков С. Н., Гавурина Р. К., Цубина Х. В., Сборник «Исследования в области высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1949, стр. 182.
41. Блок Р. и Боллинг Д., Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, Иноиздат, 1949.
42. Арбузов Г. А. и Кац А. М., «Журнал прикладной химии», т. XV, вып. 5, 1942; т. XVI, вып. 3—4, 1943.
43. Пурим Я. А., «Легкая промышленность», № 9, 1948, стр. 14.
44. Краснов К. А., «Легкая промышленность», № 5, 1949, стр. 17.
45. Страхов И. П., «Журнал прикладной химии», т. XXIV—142, 1951.
46. Черняев И. И., «Известия института по изучению платины», № 4, 1926, стр. 243.
47. Гельман-Никитина А., Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, изд. Академии наук СССР, 1945.
48. Яцимирский К. Б., «Доклады Академии наук СССР», 72—307, 1950.
49. Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, изд. Академии наук СССР, 1951.
50. Laughlin G., Theis E. R., The chemistry of Leather Manufacture, 1945.
51. Ries C., Coll., 1934, стр. 226.
52. Briggs S., JSLTC, 1949, стр. 443; 1950, стр. 165.
53. Любич М. Г., Материаловедение обувного и шорно-седельного производства, Гизлегпром, 1937.
54. Theis E., JALCA, 1938, стр. 583; 1951, стр. 233.
55. Егоркин Н. И., Производственные пороки хромовых кож, Гизлегпром, 1935.
56. Фридланд А. А., Выработка кож для верха обуви, Гизместпром, 1948.
57. Маслов И. Г., Кожевенное производство, изд. 2, Гизлегпром, 1952.
58. Wolf K., Noerr H., Walther G., Colloquiumsberichte, Darmstadt, вып. 4, 1949.
59. Кутянин Г. И., «Доклады Академии наук СССР», т. 65—299, 1950.
60. Закатова Н. Д., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 69.
61. Поварнин Г. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 504.
62. Егоркин Н. И., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947, стр. 92.

63. Файбышенко М. А., «Легкая промышленность», № 12, 1948, стр. 13.
64. Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Лечицкий И. М., Павлов С. А., Чернов Н. В., Технология меха, Гизлегпром, 1948.
65. Стефанович И. П., Технология меха, Гизлегпром, 1952.
66. Моргулис Ю. Я. и Войцеховский В. Л., «Вестник кожевенной промышленности», № 6—7, 1928, стр. 300.
67. Otto G., Coll., 1938, стр. 170 и 509, Das Leder, 1950, стр. 153; 1951, стр. 1; 1952, стр. 121.
68. Сургутлов В. И., «Легкая промышленность», № 1, 1947, стр. 36.
69. Хохлов И. И., Производство шевро, Гизлегпром, 1952.
70. Лейтес В. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 12, 1930, стр. 535.
71. Stather F., Leder, 1952, стр. 15.
72. Кавказов Ю. Л., Взаимодействие кожи с влагой, Гизлегпром, 1952.
73. Михайлов А. Н., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947, стр. 30.
74. Михайлов А. Н. и Матвеева О. В., Научно-исследовательские труды ЦНИКП, № 19, 1951, стр. 26.
75. Шипков П. Ф., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 67.
76. Овруцкий М. Ш., «Легкая промышленность», № 2, 1951, стр. 39; Сборник работ УкрНИКП, 1952.
77. Фокина Н. С., Буланже И. Н., Котов М. П., «Легкая промышленность», № 12, 1951, стр. 32.
78. Vugchill J., JSLTC, 1943, стр. 83.
79. Орлов Е. И., Coll., 1929, стр. 229.
80. Пасынский А. Г. и Попова А., Доклады Академии наук СССР, т. 75—711, 1951.
81. Klanfer K., JALCA, 1951, стр. 78.
82. Поварнин Г. Г., Практические этюды о хромовом дублении, 1910.
83. Локшин И. Я., Казаков А. М., Выделка мелких хромовых кож, Промиздат, 1927.
84. Хохлов И. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 10, 1936, стр. 53.
85. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», 42—1033, 1909; 43—207, 1910.
86. Пескин Я. И., Сборник работ ЦНИКП, № 11, 1940, стр. 280.
87. Поварнин Г. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1929, стр. 63.
88. Головастиков И. Н., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 10, 1939, стр. 32.
89. Куликов В., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 9, 1932, стр. 527.
90. Обжорин А. А., «Бюллетень Горьковского краевого кожобъединения», № 11—12, 1932, стр. 14.
91. Желтов А. Ф. и Костенко А. С., Авторское свидетельство, 23528 от 23/11, 1929.
92. Seligsberger L., JALCA, 1948, стр. 226.
93. Елисеева В. И. и Атовмян В. Е., Теория и практика крашения и жирования кож хромового дубления, Гизлегпром, 1940.
94. Бреслер С. М., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1947, стр. 134.
95. Егоркин Н. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11, 1933, стр. 518.
96. Рамм С. Н., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952.
97. Wegner A., Вег. т. 41—344, 1908.
98. Михайлов А. Н. и Когенман С. М., сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
99. Pressley T., JSLTC, 1946, с. р. 94.

100. Михайлов А. Н. и Зубашенко Е. А., сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
101. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. Б., Физико-химия флотационных процессов, М., 1933.
102. Некрасов Б. В., Курс общей химии, 9-е изд., Госхимиздат, 1952.
103. Lollar R. M. JALCA, 1939, стр. 556; 1940, стр. 584, 1952, стр. 98.
104. Masner L. JSLTC, 1925, стр. 449; 1926, стр. 299.
105. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 8, 1948, стр. 17.
106. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 15. Гизлегпром, 1946.
107. Merry E., The chrome tanning process, 1936.
108. Поварнин Г. Г. и Сапегин Ф. А., «Вестник кожсиндиката», № 8, 1927, стр. 279.
109. Цветкова Н. А., Бреслер С. М., Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 117.

ГЛАВА V

ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ АТОМОВ ХРОМА

1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ДУБЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ

Хотя эффект хромирования коллагена до настоящего времени остается непревзойденным, способностью к образованию дополнительных межмолекулярных мостиков в структуре белка, помимо соединений трехвалентного хрома, обладают и многие другие неорганические вещества. Все они являются либо соединениями основного характера, либо поликислотами.

Типичными неорганическими дубящими веществами основного характера являются соединения трехвалентного хрома. Помимо этих последних, способностью превращать голые в выдубленную кожу в большей или меньшей степени обладают комплексы алюминия, железа, циркония и ряда других металлов, содержащих во внутренней сфере гидроксильные группы или образующиеся из них оловые мостики.

Всех исследователей, изучающих дубящее действие неорганических соединений основного характера, всегда интересует вопрос, почему аналогичные реакции между функциональными группами коллагена и основными солями хрома, алюминия, железа и других металлов приводят к совершенно различным изменениям свойств дермы. Поэтому в дальнейшем изложении, там где это возможно, дубящее действие неорганических соединений основного характера, не содержащих атомов хрома, сопоставляется с хорошо изученным эффектом хромирования.

К группе поликислот можно отнести такие соединения, как полиметафосфорные и поликремневые кислоты, а также изо- или гетеро- поликислоты вольфрама, молибдена, ванадия и др. [1, 2].

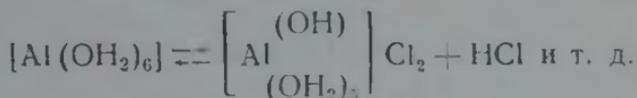
У веществ этого типа дубящие свойства проявляются лишь в очень незначительной степени.

2. ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Атомный объем алюминия, вычисленный по данным относительно его атомного веса и плотности, равен 10 см^3 на 1 грамм-атом, а соответствующая величина для хрома — $7,2 \text{ см}^3$.

В связи с тем, что Cr^{3+} имеет такой же заряд, как и Al^{3+} , но много меньший атомный объем, напряженность электростатического поля иона-комплексобразователя в соединениях алюминия ниже, чем в солях трехвалентного хрома, для которых одинаково характерно и зарядное и донорно-акцепторное внутрисферное взаимодействие [3]. Связь между ионом-комплексобразователем и аддентами в алюминиевых комплексах является преимущественно электростатической [4]. Поэтому соединения алюминия отличаются меньшей прочностью и большей лабильностью, чем соли хрома, хотя закономерности, по которым в обоих случаях происходит изменение состава комплексов, однотипны.

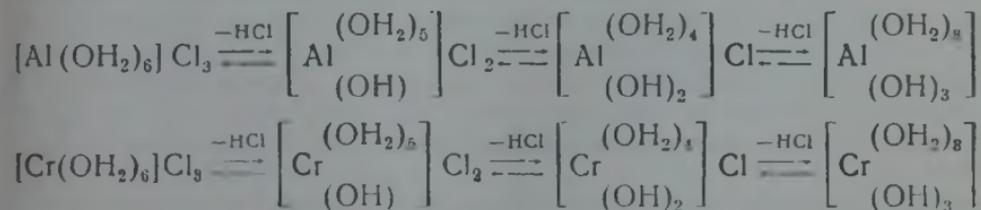
В водном растворе соли алюминия сильно гидролизуются по уравнению:



В результате этой реакции образуется основная соль алюминия и свободная кислота. Поэтому раствор AlCl_3 , содержащий 5 г алюминия в 1 л имеет pH 3. Если растворить в воде эквивалентное количество CrCl_3 , pH жидкости будет равен 2,4. Это различие объясняется тем, что константа гидролиза реакции образования основной соли алюминия по приведенному выше уравнению равна $0,14 \cdot 10^{-4}$, а для соответствующего процесса в растворе хромхлорида — $0,89 \cdot 10^{-4}$ [5]. Следовательно, соединения хрома гидролизуются сильнее, чем соединения алюминия.

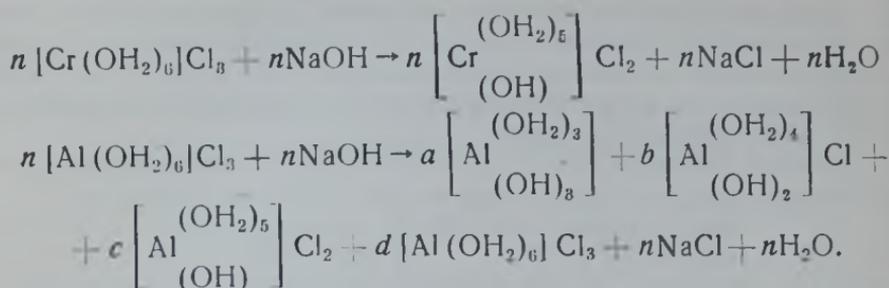
При кипячении раствора солей алюминия нулевой основности происходит гидролиз и олификация. При этом pH жидкости постепенно снижается, а после остывания снова растет. Благодаря большой лабильности алюминиевых комплексов гидролиз и олификация, сопутствующие повышению температуры системы, а также процесс возвращения к первоначальному равновесию протекают быстрее, чем аналогичные реакции в солях хрома.

Особенно важные различия между солями хрома и алюминия обнаруживаются при их подщелачивании. Реакция образования гидроокиси в обоих случаях последовательно проходит через три стадии:



В растворах солей алюминия константы гидролиза для всех трех стадий реакции образования гидроокиси близки, в то время как в случае соединения хрома константа первой стадии гидролиза

сильно отличается от двух последующих [6]. Поэтому при добавлении щелочи в раствор хромовой соли гидролиз вторых аква-групп начинается только после того, как все комплексы приобрели основность $33\frac{1}{3}\%$. При нейтрализации соединений алюминия все три стадии реакции образования гидроксидов протекают одновременно. Это можно изобразить в виде следующих схематических уравнений:



В этом уравнении $a + b + c + d = n$.

Как показано на рис. 80, различное поведение солей хрома и алюминия при подщелачивании определяет результаты потенциометрического титрования их растворов [7]. В то время как на кривой изменения активной кислотности раствора сульфата алюминия имеется единственный излом при основности, приближающейся к 100%, в случае титрования соли хрома, завершение первой стадии гидролиза проявляется в нарушении плавного роста значений pH.

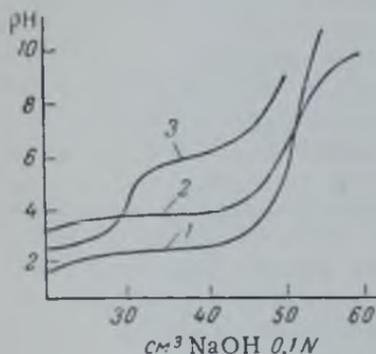


Рис. 80. Кривые потенциометрического титрования сульфатов: 1 — железа; 2 — алюминия и 3 — хрома

Процессы гидролиза и олификации протекают после подщелачивания растворов соединений алюминия значительно интенсивнее, чем при нулевой основности раствора. В течение 3—4 час. после добавления

щелочи степень олификации в растворе хлорида алюминия достигает 50—60% при основности 20% и 80% при основности 33% [8].

Олификация и гидролиз проявляются в сильном снижении pH раствора. Как показано на рис. 81, эти процессы особенно усиливаются после кипячения [6]. При длительном нагревании основного сульфата алюминия значительная часть комплексов выпадает в осадок. При кипячении основных сульфатов хрома этого не происходит.

В результате измерения коэффициента диффузии алюминиевых комплексов, образующихся при постепенном подщелачивании $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_3$, установлено, что растворимые в воде частицы основной соли содержат обычно 2—3 и не более 8 ионов Al^{3+}

в одной внутренней сфере [9]. Как было показано в главе III, при образовании многоядерных хромовых олкомплексов объединяется в одной частице примерно такое же количество ионов Cr^{3+} .

Как изображено на схеме реакции подщелачивания солей алюминия, гидроокись, а также нерастворимые соединения высокой основности образуются в системе даже при внесении в нее незначительных количеств щелочи. Эти осадки обладают большей растворимостью в кислоте, чем гидроокись хрома, но постепенно упрочняются при нагреве так же, как $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Это подтверждают данные табл. 88 [6].

Аналогичным образом действует на обводненную гидроокись алюминия и старение системы [10].

Выпадающие из раствора высокоосновные соли алюминия и ее гидроокись непосредственно после их образования обладают повышенной реакционной способностью. Поэтому, как показано в табл. 88, осадок, возникающий при подщелачивании солей алюминия, в кислой среде постепенно растворяется [6]. Этому особенно способствует добавление щелочи небольшими порциями. Путем длительного размешивания взвеси основного хлорида алюминия вместе с осадком можно добиться полного исчезновения этого последнего [11].

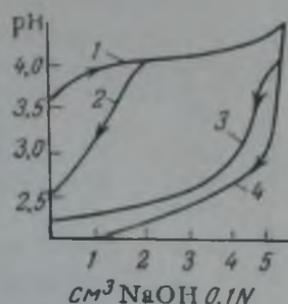


Рис. 81. Кривые прямого и обратного потенциометрического титрования до основности 33% растворов нитрата алюминия: 1 — прямое титрование; 2 — обратное титрование сразу после подщелачивания; 3 — обратное титрование через 3 суток после подщелачивания; 4 — обратное титрование после 6-часового кипячения раствора при основности 33%

Таблица 88

Влияние нагрева в течение 15 мин. на растворимость в уксусной кислоте гидроокисей хрома и алюминия

Старение в течение 15 мин. при температуре в °	Растворимость гидроокиси в CH_3COOH (конц. 1%) в %		Растворимость гидроокиси в CH_3COOH (конц. 5%) в %	
	Cr	Al	Cr	Al
20	—	100,0	—	100,0
40	94,6	100,0	95,0	100,0
60	70,88	97,1	91,4	99,1
80	26,95	84,0	71,4	96,5
100	16,6	59,1	50,4	83,3

На устойчивость к подщелачиванию, так же как и на многие другие свойства раствора солей алюминия, сильно влияют анионы, присутствующие в системе.

По координационному сродству к иону Al^{3+} различные кислотные остатки располагаются в следующей последовательности [12]: $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{сукцинат} < \text{формиат} < \text{ацетат} < \text{гликолят} < \text{лактат} < \text{тарtrat} < \text{цитрат} < \text{малонат} < \text{оксалат}$.

Таким образом, ряды, которые образуют анионы, по интенсивности их взаимодействия с Al^{3+} и Cr^{3+} (глава III) примерно совпадают. Однако алюминиевые комплексы отличаются значительно большей изменчивостью.

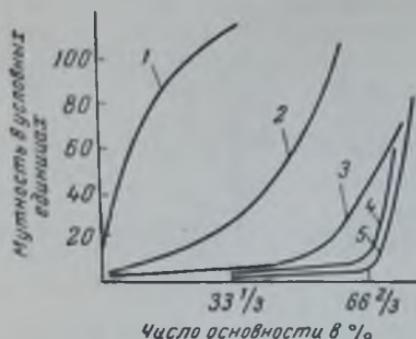
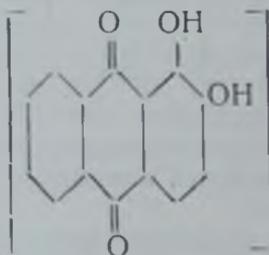


Рис. 82. Изменение мутности раствора нитрата алюминия в зависимости от времени стояния:

1 — сразу после добавления щелочи; 2 — через 5 мин.; 3 — через 30 мин.; 4 — через 1 час; 5 — через 24 часа

такой обмен невозможен. Среди анионов, обладающих повышенным координационным свойством к Al^{3+} , очень много остатков оксикислот.

Увеличение прочности комплексов в результате образования клешнеобразных соединений, в которых одновременно с карбоксилком участвует также группа OH , особенно сильно проявляется при взаимодействии солей алюминия с фенолкарбоновыми кислотами. Реакции этого типа широко используются в аналитической практике [13]. В процессе протравного крашения целлюлозы используются реакции образования нерастворимых в воде комплексов при взаимодействии солей алюминия с соединениями ароматического ряда, содержащими группы $COOH$ и OH в орто-положении по отношению друг к другу, окси-группу в орто-положении к азо-группе, окси-группы в рядовом положении в производных антрахинона и др. [14]. Хорошо известны, например, нерастворимые комплексы алюминия с ализарином и его производными.



В соответствии с правилом Чугаева, образование прочных комплексов во всех этих случаях объясняется возникновением пяти-, шести- и семичленных циклов [15].

Еще во второй половине XIX в. русский химик Г. Г. Густавсон показал, что комплексы алюминия и органических соединений жирного ряда обычно хорошо растворимы в воде [16]. Эта закономерность полностью подтверждается на примере ацидокомплексов алюминия, во внутренней сфере которых координированы анионы кислот жирного ряда. Их образование проявляется в изменении рН раствора. При этом в разбавленных системах активная кислотность возрастает.

В концентрированных растворах более высокой основности введение маскирующих анионов приводит к повышению рН раствора [12].

В присутствии избытка ионов щавелевой кислоты группы ОН полностью замещаются оксалато-группами. Эту реакцию можно использовать для определения основности комплексных частиц [17].

Маскирующие ацидо-группы координируются в алюминиевых комплексах много быстрее, чем в хромовых [9].

Ацидокомплексы образуются также в результате втягивания во внутреннюю сферу основных соединений алюминия неорганических кислотных остатков Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др. При значении рН раствора 5,5 алюминиевые сульфатоолкомплексы в воде не растворимы. Их состав может быть выражен следующей условной формулой [12]:



Карбонатоолкомплексы Al не отличаются стойкостью. Однако их возникновение при повышении основности солей алюминия с помощью соды имеет значение, так как наличие во внутренней сфере остатков CO_3 способствует тому, что количество групп ОН в комплексных частицах одной и той же системы выравнивается. До некоторой степени это препятствует выпадению осадков. Аналогичным образом действуют и сульфато-группы, координированные в алюминиевом комплексе. Образованию ацидокомплексов способствует повышение концентрации основной соли. Поэтому подщелачивание содой разбавленных растворов приводит к выпадению устойчивых осадков при более низких числах основности, чем обработка в присутствии меньших количеств воды. Это показано в табл. 89 [6, 11].

Подщелачивание до числа основности 60% возможно только при повышенной температуре. После охлаждения концентрированный раствор остается прозрачным, но после разбавления мутнеет [6].

Так же, как добавление анионов CO_3^{2-} , действует повышение концентрации остатков SO_4^{2-} , тоже способствующее образованию ацидокомплексов.

Так, например, при подщелачивании раствора сульфата алюминия (конц. Al_2O_3 1,7%) содой до основности 50% остаток выпадает через 5 час. Это происходит вследствие постепенного разру-

Таблица 89

**Влияние концентрации раствора сульфата алюминия
на образование устойчивых осадков при подщелачивании
без подогревания**

Состав исходной соли	Концентрация в %		Число основности, соответствующее выпадению устойчивого осадка
	Al ₂ O ₃	использованной соли	
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,32	2,08	23,10
	0,49	3,18	29,70
	0,80	5,20	36,30
	1,37	8,90	42,90
	2,04	13,56	51,20
	3,69	24,0	60,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·K ₂ SO ₄ ·24H ₂ O	0,097	0,90	13,50
	0,34	3,16	28,12
	0,50	4,65	31,50
	0,91	8,46	39,37

шения карбонатокомплексов. Если в аналогичный раствор добавить 1 моль Na₂SO₄ на каждый моль алюминия, система остается прозрачной неопределенно долгое время [6]. В отличие от хлоридов основные соединения сульфата алюминия, подвергнутые высушиванию, снова в воде не растворяются. Поэтому при получении растворимых соединений алюминия высокой основности в сухом виде используют обычно соляно-кислые соли. Это достигается, например, следующим способом [11, 18].

Металлический алюминий растворяется в HCl. Для выделения кристаллического хлорида алюминия жидкость упаривается. Свежеполученные кристаллы вносятся в воду, к которой постепенно добавляется количество Na₂CO₃, достаточное для получения числа основности 50%. Раствор подвергается длительному взбалтыванию или перемешиванию, при этом он становится прозрачным. Вместо подщелачивания для получения прозрачных растворов хлорида алюминия высокой основности с успехом используется процесс электролиза [19].

Если не прибегать к специальным методам синтеза основных солей, образование устойчивых осадков в растворах, предназначенных для дубления, обычно происходит уже при подщелачивании до числа основности 20%.

3. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

При обработке дермы основными солями алюминия они фиксируются коллагеном, однако при этом в структуре белка образуется значительно меньшее число мостиков между смежными молекуляр-

ными цепями, чем после хромирования. Об этом свидетельствуют, например, результаты следующего опыта [6].

Золь желатины был смешан при повышенной температуре с растворами сернокислых солей хрома и алюминия. После прекращения нагрева произошло застудневание препаратов. Цифры, характеризующие температуру плавления образовавшихся студней, приводятся в табл. 90.

Таблица 90

Влияние обработки солями алюминия и хрома на температуру плавления студней желатины

Характеристика раствора, примененного для дубления		Температура плавления при содержании хрома и алюминия в студне в %			
число основности	сульфаты	0,003	0,0078	0,0156	0,0312
0	хрома	38	55	86	100
	алюминия	34	35	36	38
33%	хрома	36	47	73	100
	алюминия	33	34	35	36

Алюминиевые комплексы, в отличие от хромовых, координируют главным образом по одному белковому карбоксилу, в то время как для осуществления молекулярного скрепления структуры коллагена необходимо, чтобы взаимодействие осуществлялось в нескольких точках.

Обработка голья солями алюминия, так же как и хромирование, для устранения кислотного набухания дермы всегда проводится в растворе NaCl или Na₂SO₄. При этом коллаген, выдубленный основными солями хрома, можно промывать водой, не опасаясь нажора. Совершенно иной характер имеет голье, обработанное сульфатом или хлоридом алюминия при обычной основности дубящих растворов этих солей, не превышающей 15—20%. После алюминирования в этих условиях температура сваривания дермы не превышает 75—85°. При погружении в воду она очень сильно набухает. Поэтому выдубленная кожа должна быть подвергнута сушке сразу после дубления. Ни промывке водой, ни окрашиванию в водном растворе красителя, не содержащем солей, его подвергать нельзя.

В процессе сушки алюминированный полуфабрикат съеживается так же, как и дерма, подвергнутая хромовому дублению. Мягкость и пористость кожи, обработанной солями алюминия, приобретается после первой сушки в результате механической разминки в увлажненном состоянии. Эффект разминки очень усиливается, если в полуфабрикат перед сушкой ввести поверхностно-активные смачивающие вещества. Так как алюминированную дерму нельзя промывать в воде, для жирования часто используется

яичный желток, который образует стойкую эмульсию даже в кислой среде в присутствии дубящих солей алюминия. Этот способ введения в алюминированную дерму поверхностноактивных и жирующих веществ используется при выработке лайки [20, 21].

В отличие от хромовой кожи, дерма, подвергнутая дублению растворами солей алюминия низкой основности и сушке, не теряет способности к усадке при испарении воды после повторного размачивания.

Обувь и перчатки, изготовленные из кожи алюминиевого дубления, после длительного пребывания в воде в процессе сушки деформируются и теряют пористость. Этим объясняется то, что на современных кожевенных заводах дубление солями алюминия имеет очень ограниченное применение и заменено хромированием.

Очень часто высказывается ошибочное предположение, что неустойчивость к действию воды кожи, выдубленной солями алюминия низкой основности, объясняется их вымыванием из дермы.

Даже при обработке дермы в растворе сульфата алюминия в присутствии NaCl, не прибегая к повышению основности, удается связать с коллагеном заметное количество дубящего соединения. Это показано в табл. 91 [17].

Таблица 91

Характеристика прочности фиксации коллагеном соединений алюминия, сорбированных из раствора $Al_2(SO_4)_3$ в присутствии NaCl

Стадии обработки	Содержание Al_2O_3 в % от веса коллагена				
После алюминирования	0,83	1,55	2,16	1,32	1,53
После промывки раствором NaCl (конц. 10%)	0,80	1,04	1,35	—	—
После пролежки во влажном состоянии 7 суток и промывки раствором NaCl (конц. 10%)	—	—	—	0,99	—
После сушки, пролежки в течение 7 суток и промывки раствором NaCl (конц. 10%)	—	—	—	—	1,05
Количество алюминия, удаляемого из дермы при вымывании, в %	3,6	32,0	37,2	25,0	31,4

Цифры табл. 91 показывают также, что дополнительной фиксации соединений алюминия при сушке не происходит.

При повышении основности и значений pH дубящего раствора фиксация коллагеном сернокислой алюминиевой соли усиливается и достигает максимума при pH 4. При дальнейшем подщелачивании раствора сульфата Al его фиксация белком дермы снова падает. Одновременно снижается также температура сваривания коллагена, что показано на рис. 83 [12].

Резко выраженный оптимум фиксации алюминиевой соли при pH 4 характерен только для систем, в которых используется сернокислая соль этого металла. В случае дубления хлористым алюми-

нием уменьшение связывания при $\text{pH} > 4$ происходит не столь интенсивно [22].

Абсолютные значения фиксации коллагеном хрома и алюминия, которые использованы при построении кривых на рис. 83, полностью несопоставимы, так как дубление соединениями этих металлов производилось при различных молярных концентрациях. Тем не менее эти данные свидетельствуют о соизмеримости связывания коллагеном соединений Cr и Al, если при расчетах учитывается различие их молекулярного веса. В связи с тем, что атомный вес хрома 52,01 и алюминия 26,97, сорбция коллагеном одинакового

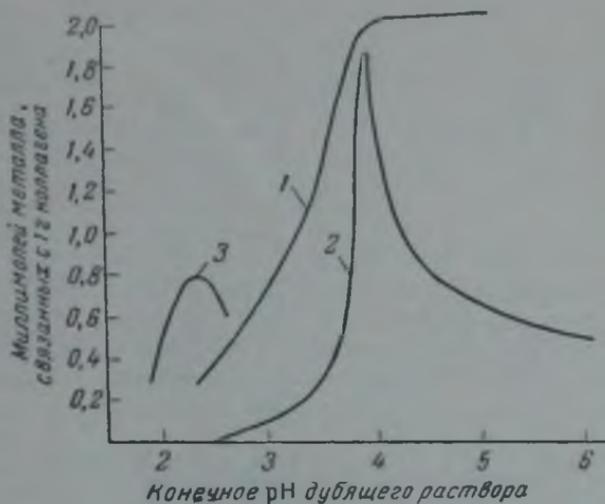


Рис. 83. Влияние pH на связывание коллагеном соединений хрома, алюминия и железа:

1 — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ конц. 0,2N; 2 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ конц. 1N; 3 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ конц. 0,1N

числа молей обоих металлов свидетельствует о том, что вес Cr, фиксированного белком, примерно вдвое превышает вес связанного Al.

Кривые на рис. 83 подтверждают, что вследствие значительной лабильности комплексных соединений Al зона активной кислотности системы, соответствующая оптимуму их взаимодействия с коллагеном, очень ограничена.

При значениях $\text{pH} < 4$ основность соединений Al быстро падает. При $\text{pH} > 4$ группы OH замещают во внутренней сфере алюминиевых комплексов белковые карбоксилы. Это свидетельствует о том, что даже дистиллированная вода, pH которой $\cong 6$, превращает фиксированные алюминиевые комплексы в частицы гидроксида Al, пропитывающие структуру дермы. В предыдущей главе было показано, что в случае хромовой кожи аналогичные явления происходят при $\text{pH} > 8$. Это подтверждает также соответствующая кривая на рис. 83.

Зависимость связывания коллагеном алюминиевых комплексов от концентрации раствора, использованного для обработки, а также от количества NaCl и Na_2SO_4 , изображена на рис. 84 [23]. Эти данные также указывают на лабильность связи между белковыми карбоксилами и Al^{3+} . Повышение концентрации ионов SO_4^{2-} приводит к внутрисферному замещению групп COO^- структуры коллагена сульфато-группами и препятствует фиксации белком алюминиевой соли. Ион Cl^- , обладающий меньшим координационным сродством к Al^{3+} , чем остаток серной кислоты, производит аналогичное, но

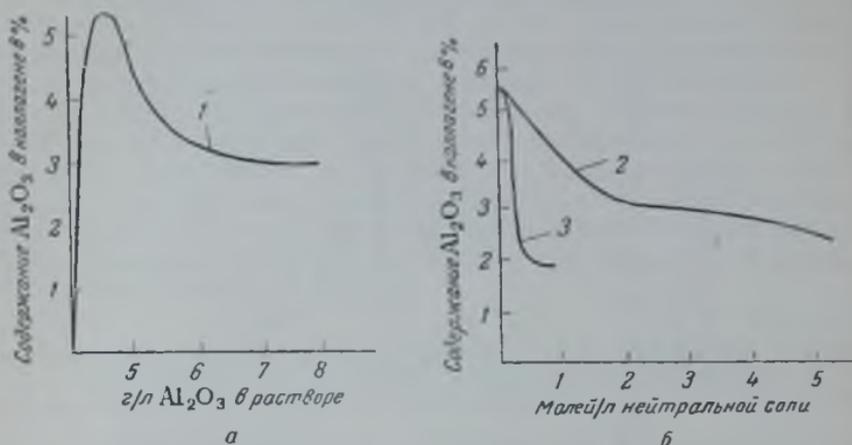


Рис. 84. Влияние концентрации раствора (а) и нейтральных солей (б) на связывание коллагеном алюминиевых комплексов:

1 — сульфат алюминия (рН 3,6); 2 — сульфат алюминия + NaCl (рН 3,69); 3 — сульфат алюминия + Na_2SO_4 (рН 3,69)

более слабое действие. Снижение фиксации алюминиевых комплексов, которое происходит при повышении концентрации раствора, использованного для обработки, также объясняется увеличением во внутренней сфере соединений Al числа ацидо-групп, препятствующих координации белковых карбоксилов.

Ионы SO_4^{2-} в растворе солей алюминия влияют на их взаимодействие с коллагеном так же, как маскирующие кислотные остатки на фиксацию солей хрома. В обоих случаях приобретает большое значение возникновение водородных связей между координированными группами OH и полярными группами структуры коллагена. Как было показано в предыдущей главе, этот процесс усиливается в результате нарушения межмолекулярных связей в структуре коллагена, обработанного роданатами, иодидами и другими солями, вызывающими набухание белка.

Фиксация алюминиевых комплексов из раствора сульфата Al коллагеном, обработанным различными солями, показано в табл. 92 [24]. Там же приведены данные, характеризующие сорбцию аналогичными препаратами катионных и анионных комплек-

сов Сг (в скобках приводится количество атомов металла на 100 аминокислотных остатков белка).

Таблица 92

Влияние обработки гольевого порошка нейтральными солями одномолярной концентрации на сорбцию алюминиевых и хромовых комплексов

Предварительная обработка гольевого порошка	Фиксация Al_2O_3 и Cr_2O_3 в % от веса белка после дубления в течение 48 час. в растворе		
	сульфата алюминия (осн. 33%)	сульфата хрома (осн. 37%)	сульфитхромкомплексов ($1,5Na_2SO_3$ на 1 Cr)
H_2O	6,67 (11,1)	11,56 (14,3)	16,80 (20,9)
Na_2SO_4	6,16 (10,4)	11,43 (14,2)	20,80 (25,9)
KBr	7,09 (11,9)	11,46 (14,2)	23,70 (29,4)
KI	7,85 (13,2)	11,23 (14,0)	26,00 (32,2)
KCNS	8,14 (13,7)	11,30 (14,0)	31,3 (38,8)
$CaCl_2$	8,15 (13,7)	11,19 (13,9)	30,6 (38,0)

Поскольку даже ионы SO_4^{2-} препятствуют координации в алюминиевом комплексе белковых карбоксиллов, органические кислотные остатки, которые обладают большим координационным сродством к Al^{3+} , производят аналогичное действие. Поэтому введение в дубящий раствор соединений алюминия формиатов, фталатов, тартратов и других аналогичных маскирующих солей оказалось мало эффективным.

Приведенные выше данные показывают, что при использовании для дубления кожи солей алюминия возникают значительные трудности. Однако из этого еще не вытекает, что применение в кожевенном производстве экономически доступных соединений Al, имеющих широкое распространение, нецелесообразно. Ряд наблюдений свидетельствует о противном, то есть о возможности усиления их дубящего действия.

Очень интересные результаты получаются, например, при обработке дермы хлоридами алюминия, подвергнутыми электролизу. Основность таких препаратов достигает 50%. Они не теряют растворимости при высушивании. Кожи, выдубленные этими соединениями, устойчивы к действию воды и имеют температуру сваривания, достигающую 90° [19]. Имеются также указания на то, что дерма приобретает очень высокую температуру сваривания после обработки коллоидными дисперсиями гидроокиси алюминия [6].

В обоих этих случаях в системе содержится незначительное число анионов, обладающих координационным сродством к Al^{3+} , что, очевидно, способствует проявлению дубящего действия соединений этого металла.

Термостойкость и водостойчивость кожи, выдубленной солями алюминия, возрастает, если структура белка обогащается функциональными группами, которые координируются в его внутренней

сфере. Повидимому, этим можно объяснить повышение температуры сваривания алюминированной дермы, которое, по данным А. Кюнцеля, происходит при введении в дубящий раствор нитрита натрия [25]. В результате обработки этим соединением амино-группы коллагена в кислой среде превращаются в группы OH.



Как уже было отмечено, координационное сродство к Al^{3+} белковых карбоксиллов в присутствии окси-групп возрастает. Возможно также, что координированные остатки азотистой кислоты активируют дубящие частицы алюминиевой соли так же, как и хромовой.

Одним из важнейших путей использования солей алюминия для обработки кожи является их сочетание с другими дубящими веществами, например с соединениями хрома. Такую комбинацию нельзя рассматривать как образование механической смеси. При одновременном присутствии в водном растворе основных солей Cr и Al образуются многоядерные комплексы, содержащие ионы обоих этих металлов [6]. Поэтому в присутствии соединений Cr алюминиевые соли приобретают значительную устойчивость к подщелачиванию.

В целом ряде случаев такие смеси дают интересные практические результаты. Например, в процессе двухванного хромового дубления к раствору дихромовой кислоты в первой ванне часто добавляют алюмокалиевые квасцы [26]. Если алюминирование производится до хромирования, как в упомянутом выше способе двухванной обработки, в готовой коже остается очень незначительное количество Al, так как он вытесняется соединениями хрома. Об этом свидетельствуют, например, следующие цифры [17].

Содержание Al_2O_3 в дерме в % от веса белка:	2,16
до хромирования	1,04
после хромирования при основности 33%	0,46
после промывки водой хромированного полуфабриката	78,7
Вытеснение алюминия хромом в %	

Значительно лучшее использование дубящих соединений алюминия и Al или при добавлении этих последних в раствор солей Cr достигается в случае совместной обработки дермы солями Cr после начала дубления [6, 24, 27, 28].

Это объясняется тем, что соли алюминия реагируют при этом не только с функциональными группами белка, но и с хромовыми соединениями основного характера, сорбированными белком [28]. Выдубленная таким способом кожа содержит значительное количество фиксированных соединений Al. Вместе с тем, это дает возможность сократить расход более ценных хромовых солей.

Существенным осложнением, возникающим при отделке кож, содержащих фиксированные алюминиевые комплексы, является значительное сродство этих последних к сульфогруппам органических соединений. Поэтому при использовании для жирования эмульгаторов или жиров, содержащих группу SO_3 , эти продукты фиксируются поверхностными слоями кожи и плохо проникают в ее толщу [28]. Этим отчасти объясняется то, что кожи алюминиевого или хром-алюминиевого дубления часто обладают меньшей мягкостью, чем хромовые кожи.

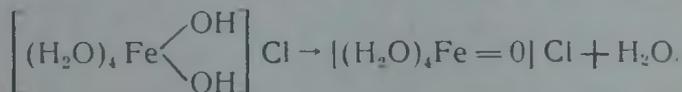
Можно полагать, что все возможности использования и улучшения дубящего действия соединений алюминия еще не исчерпаны.

4. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Основные соединения трехвалентного железа, в отличие от закисных солей того же металла, обладают дубящими свойствами. Их характерной особенностью является очень высокая константа гидролиза, которая, по данным А. Л. Зайдес, для разных солей имеет значение от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $5,5 \cdot 10^{-3}$, то есть в несколько десятков раз больше, чем в аналогичных соединениях Cr и Al [29, 30, 31].

Константы, соответствующие образованию во внутренней сфере комплексов окисного железа первой, второй и третьей группы OH , очень близки. Об этом свидетельствует форма кривых потенциометрического титрования, которые приводятся на рис. 80 (стр. 282). Даже при основности раствора, превышающей 66%, значение pH системы остается очень низким [32].

В результате процессов, протекающих при старении и кипячении раствора окисной железной соли, активная кислотность увеличивается еще сильнее. Через несколько часов после повышения основности окисного хлорида железа до 33% большая часть групп OH теряет способность к быстрому взаимодействию с кислотой [8]. В данном случае это нельзя объяснить олификацией, так как в растворе основных феррихлоридов содержатся главным образом одноядерные комплексы [9]. Повидимому реакция протекает по следующей схеме:



В окисных солях железа, содержащих некоторые другие анионы, например NO_3 , ClO_4 , при повышении основности происходит такое же укрупнение комплексных частиц, как и в основных соединениях Cr и Al . Несомненно, что аналогичные процессы протекают и в растворах феррисульфатов, которые выпадают в осадок уже при основности раствора, равной 20% [33]. При осторожном подщелачивании хлоридов окисного железа их растворы остаются прозрачными

даже после добавления двух эквивалентов щелочи на каждый ион Fe^{3+} .

Связь между ионом трехвалентного железа и аддендами, координированными в его внутренней сфере, имеет преимущественно электростатический характер [4]. В этом отношении ионы Fe^{3+} и Al^{3+} обладают аналогичными свойствами и отличаются от ионов Cr^{3+} , которые реагируют с такими аддендами, как анион щавелевой кислоты, путем образования донорно-акцепторной связи.

Среди кислотных остатков, обладающих заметным координационным сродством к Fe^{3+} , помимо анионов, уже упомянутых при описании алюминиевых и хромовых комплексов, можно отметить NO_3^- .

В растворах хлоридов окисного железа, при содержании 10 г Fe в 1 л, 70% комплексов имеет катионный характер, а остальные — электронейтральный. Количество этих последних возрастает при добавлении к раствору $NaCl$ [28]. В растворах феррисульфата с такой же концентрацией металла путем катафореза было обнаружено 20% анионных ацидокомплексов и 80% электронейтральных. Положительно заряженных частиц в этих растворах нет. При добавлении нейтральных сульфатов количество анионных комплексов возрастает.

Для количественной характеристики координационного сродства к Fe^{3+} различных маскирующих анионов можно использовать данные относительно их стабилизирующих действий на феррисульфат [6]. В отсутствии маскирующих кислотных остатков он коагулирует уже при основности раствора 20% и рН 2,5. Чтобы обеспечить возможность полной нейтрализации основного сульфата окисного железа, к его раствору на каждый моль Fe^{3+} нужно добавить следующее число молей различных маскирующих солей:

Ацетата	20
Гликолята	4
Лактата	2
Тартрата	1,5
Сульфогталата	0,25

Кривая потенциометрического титрования феррисульфата в результате введения в систему маскирующих анионов в целом ряде случаев смещается [34, 35]. Так же, как соединения Cr и Al , соли железа обладают способностью к образованию с бифункциональными аддендами внутрикомплексных (клевшевидных) структур, отличающихся значительной прочностью.

В связи с дешевизной железных солей химики занимаются вопросом их использования для дубления кожи свыше ста лет. Очень много исследований, посвященных этому вопросу, выполнено в СССР [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. В результате этих работ установлено, что практическому использованию железного дубления препятствуют две причины: значительный гидролиз наиболее

лее распространенных солей окисного железа, а также каталитические функции соединений Fe в реакциях окисления белков.

Взаимодействие белков с растворами сульфата или хлорида окисного железа протекает очень интенсивно. Например, при их смешении с золями желатины выпадает хлопьевидный осадок. После аналогичной реакции с солями Cr и Al смесь остается прозрачной.

Для устранения кислотного набухания дубление голя растворами основных хлоридов или сульфатов окисного железа всегда производится в присутствии NaCl или Na₂SO₄. Температура сваривания выдубленных образцов не превышает 54—66°.

При погружении в воду дерма, пропитанная дубящим раствором железа, сильно набухает. Это явление объясняется тем, что соединение коллагена с основными сернокислыми или хлористыми солями окисного железа устойчиво только в сильноокислой среде. При повышении pH взаимодействие между железными комплексами и функциональными группами коллагена нарушается. Это показано на рис. 83 (стр. 289) [12]. Поэтому кожу, обработанную железными солями, нельзя подвергать ни промывке водой, ни нейтрализации.

Как показали А. С. Костенко и С. Б. Шиманович любая попытка удалить кислоту из кож железного дубления еще более уменьшает их температуру сваривания [38].

После высухания кожа железного дубления, раздубленная путем нейтрализации, превращается в пергамент, пропитанный окислами железа.

Поэтому в готовой коже, выдубленной в растворах сульфата или хлорида железа, всегда остается значительное количество кислоты. Такой фабрикат приобретает пористость при разминке после высушивания, однако разрушается при хранении в результате гидролиза белков под действием сильной кислоты, а также вследствие окисления в присутствии соединений железа. А. Д. Кукаркин показал, что при обработке такой кожи водой при 60° в течение нескольких часов она превращается в клейкую массу, лишенную волокнистой структуры [46].

Повышение pH дубящего раствора железной соли возможно только в случае введения в систему маскирующих солей. Анионы этих последних замещают во внутренней сфере феррикомплексов акво-группы и, таким образом, препятствуют процессу гидролиза.

Добавление к раствору сульфата железа простейших маскирующих солей, например сульфита или лактата натрия, недостаточно эффективно.

Лучшие результаты получаются при дублении голя растворами феррисульфата в присутствии анионов двухосновных кислот, особенно при наличии в структуре маскирующего аниона групп OH, SO₃H, а также ароматического ядра. Кроме того, большое значение имеет присутствие в растворе иона SO₄²⁻. Об этом свидетельствуют данные табл. 93 [28].

Таблица 93

Характеристика дубящего действия различных комплексных солей трехвалентного железа (все маскирующие анионы добавлены в количестве 0,5 моля на 1 моль Fe)

Исходная железная соль	Наименование маскирующей соли	Температура сваривания в °	
		в равновесном растворе после дубления	после промывки водой
Хлорид	—	64	55
Сульфат	—	84	74
Хлорид	Сульфит натрия	90	85
Сульфат	Сукцинат натрия (соль янтарной кислоты)	77,5	60
		88,0	77
"	Соль сульфоянтарной кислоты	95	88
"	Соль яблочной кислоты	93	85
Хлорид	" винной	78	65
Сульфит	То же	97	92
Хлорид	Соль фталевой кислоты	86	80
		99	97
Сульфат	То же	99—100	98
		Соль сульфосалициловой кислоты	
"		Не дубит	

Изменение дубящего действия сернокислого железа, а также феррисульфата, маскированного сульфопталевой кислотой, изображено на рис. 85 [28].

Комплексы железа, обладающие улучшенными дубящими свойствами, имеют исключительно анионный характер. Как было отмечено в предыдущей главе, механизм взаимодействия с коллагеном отрицательно заряженных частиц основных соединений хрома совершенно иной, чем катионных комплексов. Эти представления можно полностью распространить и на рассматриваемый случай. Во внутренней сфере дубящих комплексов окисного железа, помимо остатков сульфопталевой и винной кислот или других маскирующих аддендов, несомненно содержатся также сульфато-группы. Иначе нельзя объяснить усиление дубящего эффекта, который они производят. Кроме того, в дубящем анионном комплексе должны присутствовать также группы OH.

Как было показано на примере гексароданатохромата, гекскарбаматохромхлорида и др., полное вытеснение из внутренней сферы групп H₂O и OH лишает их дубящего действия. Аналогичный пример, относящийся к комплексным соединениям железа, приводится в табл. 93 [6]. Сульфосалициловая кислота, которая отличается от сульфопталевой только присутствием окси-группы вместо второго карбоксила, обладает значительным координационным

сродством к Fe^{3+} и используется для его колориметрического определения [47]. Этот маскирующий остаток настолько сильно вытесняет из внутренней сферы комплексов окисного железа координированные молекулы воды и гидроксилы, что сульфосалицилатоферриаты уже не реагируют с белком.

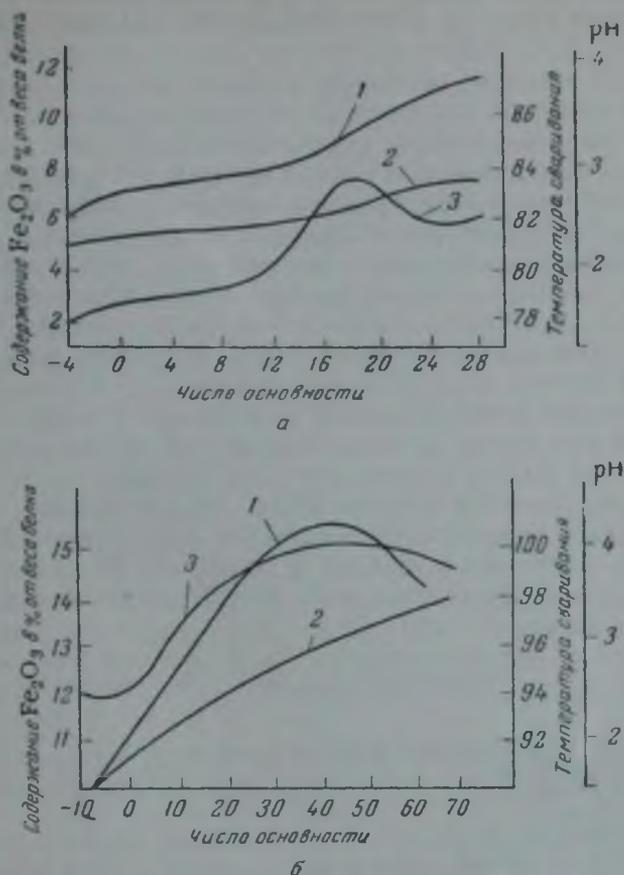


Рис. 85. Влияние основности на взаимодействие голя с сульфатом железа (а) и аналогичным раствором, содержащим сульфосалициловую кислоту в количестве 1 г-экс на 1 г-атом (б):

1 — количество Fe_2O_3 в коже (н % от веса белка); 2 — pH раствора; 3 — температура скаривания кожи

Данные, которые приведены выше, свидетельствуют о том, что задача ослабления кислотного гидролиза кожи железного дубления в основном решена. Значительно более сложным является вопрос относительно предохранения кожи железного дубления от разрушения в результате окислительных процессов.

Как показал С. А. Павлов, одним из признаков разрушения коллагена, выдубленного соединениями железа, является образо-

вание при хранении кожи аммиачных солей [48]. Количество этих последних достигает 3—4% от веса азота в белке.

Аналогичное окислительное разрушение протекает еще более интенсивно в золях желатины, содержащих соли железа. Так, А. Л. Зайдес после старения такой смеси в течение 1 мес. при рН 2,1 обнаружила 1,7% летучего азота, через 4 мес. — 17% и через 6 мес. — 40% [49]. Контрольные опыты показали, что золи желатины, подкисленные до тех же значений рН, но не содержащие солей железа, также разрушаются с образованием значительно меньшего количества летучего азота. Следовательно, наряду с гидролитическим расщеплением, в присутствии солей железа происходит также и окислительная деструкция белка. Эта реакция приобретает еще большее значение, если она протекает сопряженно с другими процессами, усиливающимися в присутствии железного катализатора. Замечено, например, что кожи, выдубленные солями железа, особенно быстро теряют прочность в том случае, если они обработаны жирами или жирными кислотами, содержащими ненасыщенные двойные связи, например, рыбьим жиром, касторовым маслом и др. [50]. Аналогичное, но более слабое действие производят говяжье сало и технический стеарин, в молекуле которых имеется очень незначительное количество ненасыщенных жирных кислот [51].

Цифры, которые приводятся ниже, характеризуют уменьшение прочности кожи, выдубленной солями Fe (III), после ее нагревания во влажном состоянии в течение 5 суток при 50°. Во все образцы, кроме контрольных, было введено 60—75% различных жиров от веса сухой кожи.

Жирующий материал	Потери прочности в %
Минеральное масло	0
Парафин	9
Стеарин	66
Сало	64
Рыбий жир	69
Окисленный рыбий жир	8
Сульфированный рыбий жир	10
Сурепное масло	37
Касторовое масло	52
Сульфированное касторовое масло	55

Кожа, не подвергнутая жированию, при испытании в аналогичных условиях прочности не потеряла.

Соли железа являются очень активными катализаторами окисления жиров [52]. Данных относительно того, в какой мере координированные остатки сульфогталевоы, винной и других высокоактивных маскирующих кислот парализуют каталитическое действие соединений железа фиксированных коллагеном в условиях упомянутых выше сопряженных реакций окисления, не имеется.

Однако для ряда других систем, содержащих в качестве окислительных катализаторов ионы металлов, установлено, что каталитическое действие этих последних не исчезает даже в том случае, если они входят в состав очень устойчивых комплексов [53, 54, 55].

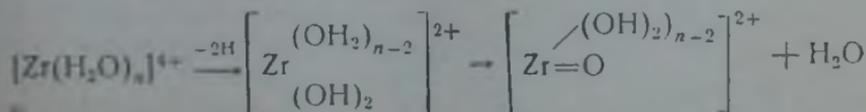
Особенно опасна возможность возникновения окислительных процессов в результате попадания в кожу железного дубления самых непредвиденных соединений при эксплуатации обуви и других изделий.

В связи с вышесказанным можно считать, что практическое использование для дубления кожи солей железа, не содержащих маскирующих аддендов, а также маскированных анионами, обладающими слабым или средним координационным сродством к Fe^{3+} (например, ацетатом, лактатом, сульфитом и т. д.), является вообще недопустимым. К решению вопроса о возможности практического использования кожи, выдубленной с применением таких маскирующих добавок, как сульфогалевая и винная кислота, надо подходить с большой осторожностью.

Этот вывод относится также к способам совместного дубления солями хрома и окисного железа, которые были подробно изучены А. С. Костенко и С. Б. Шимановичем [38]. Они показали, что при обработке голья смесью обеих солей коллаген преимущественно поглощает соединения железа. Несколько повышенной термостойкостью по сравнению с кожами, обработанными солями железа после предварительного хромирования, обладают образцы, которые после дубления поступают в раствор сульфата железа, а затем додубливаются основными соединениями Cr. Окислительных процессов эти последние не останавливают. Поэтому при длительном хранении прочность кож железохромового дубления уменьшается [56].

5. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ, ТИТАНА И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЯДА ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Среди различных неорганических веществ, обладающих дубящими свойствами, наряду с солями Cr (III), Al (III) и Fe (III) наибольшее значение приобрели соединения четырехвалентного циркония. По интенсивности дубящего действия сульфато-комплексы этого металла приближаются к хромовым. Для дубления используются соли Zr, содержащие цирконильную группировку, которая является продуктом гидролиза аквокомплексов:



Наиболее распространенным соединением этого типа является хорошо растворимый в воде цирконилхлорид $(Zr=O)Cl_2 \cdot 8H_2O$.

Описаны также методы получения цирконилсульфатов, не теряющих растворимости после высушивания [57]. Комплексные частицы в водных растворах этих соединений заряжены положительно и, повидимому, содержат координированные сульфато-группы.

При обработке солями циркония из золь желатины выпадает осадок, нерастворимый в кипящей воде, а голье превращается в выдубленную кожу, устойчивую к действию воды, с температурой сваривания 70—90°. Так же, как и при хромировании дермы, серно-кислые соединения циркония производят более интенсивное дубящее действие, чем хлориды и нитраты. Поэтому после дубления цирконилхлоридом дерма всегда дополнительно обрабатывается сульфатом натрия [11].

Цифры, которые приводятся ниже (в табл. 94), показывают, что основность раствора на фиксацию соединений циркония почти не влияет [57].

Таблица 94
Влияние основности раствора
на фиксацию коллагеном соединений
циркония

Число основности	Zr в коже в % от веса коллагена	Количество атомов циркония на 100 аминокислотных остатков
0	17,6	13,5
25	17,8	13,7
50	18,9	14,4
75	19,6	15,0

При обработке коллагена избытком солей циркония они фиксируются коллагеном в количествах, в 1½—2 раза превышающих вышеуказанные.

Максимальную температуру сваривания, а также водостойкость при испытании по методу Поварнина — Фарюна имеет кожа циркониевого дубления при рН 5. Это показано на рис. 86 [58]. Однако производить обработку в растворах, имеющих такую низкую активную кислотность не удастся, так как соединения циркония в этих условиях очень интенсивно фиксируются коллагеном и поэтому неравномерно распределяются в его структуре. Это осложнение так же, как и при хромировании, устраняется путем сильного подкисления голья в пикельных растворах и дубления при значениях рН 0,9—2,0. В таких условиях равномерное распределение и фиксация солей циркония в дерме завершается в течение нескольких часов. Выдубленный полуфабрикат подвергается после этого нейтрализации бикарбонатом натрия.

Температура сваривания кожи циркониевого дубления обычно не превышает 90°. Пониженную термостойкость по сравнению с хро-

мированной дермой отчасти можно объяснить менее равномерными распределениями дубящих частиц в тонкой структуре коллагена. В зольях желатины такие пространственные препятствия, осложняющие взаимодействие дубителя с белком, отсутствуют. Поэтому продукт взаимодействия солей циркония с желатиной имеет такую же термостойкость, как и хромированные препараты этого белка. Соединения циркония, фиксируемые коллагенами, содержат 0,8—1 моль SO_4 на каждый атом металла. При удалении этих кислотных остатков путем промывки или нейтрализации продукт дубления характера выдубленной кожи не теряет.

Взаимодействие коллагена с солями циркония несомненно связано со способностью ионов Zr^{4+} и $(\text{ZrO})^{2+}$ к комплексообразованию. Об этом свидетельствует усиление дубящего действия в присутствии остатков SO_4^{2-} , а также то, что избыток маскирующих оксикислот приводит к противоположному эффекту [57]. Какие функциональные группы структуры коллагена участвуют в фиксации соединений циркония, точно не установлено, однако известно, что белковые карбоксилы, а также амино-группы остатков лизина при этом не реагируют [58]. Это подтверждается тем, что в результате блокировки белковых карбоксиллов путем метилирования, а также после дезаминирования белка азотистой кислотой фиксация коллагеном соединений циркония не уменьшается. На их взаимодействие с белком не влияет ни дубление формальдегидом, изменяющее группы основного характера в структуре коллагена, ни хромирование, которое приводит к координации во внутренней сфере хромовых комплексов белковых карбоксиллов [58].

Поэтому очень вероятно, что при обработке коллагена солями циркония с дубящими частицами реагируют пептидные группы белка.

Циркониевое дубление используется для получения белой кожи [57]. Широкому распространению этого метода препятствует дороговизна солей Zr, дозировка которых в дубящем растворе в несколько раз превышает применяемое для этой цели количество соединений хрома в молекулярном и, тем более, в весовом выражении (атомный вес Zr — 91,22, Cr — 52,01).

Белые осадки, обладающие устойчивостью к нагреванию, выпадают также при обработке зольей желатины сульфатом титана. Этот элемент относится к той же подгруппе периодической системы Менделеева, что и цирконий. Данные относительно дубящего дей-

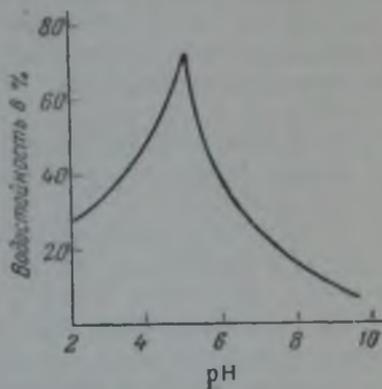


Рис. 86. Влияние pH на водостойкость кожи, выдубленной солью циркония

ствия титановых солей имеют характер обзора патентов [11]. Для получения соединений, реагирующих с коллагеном, применяется TiO_2 , который является основной составной частью титановых белил. Растворение двуокиси Ti производится в концентрированной серной кислоте. Образовавшийся сульфат титана после повышения основности до 55—70% можно использовать для дубления пикелеванного голя. Так же, как и при хромировании, основность следует повышать постепенно во время обработки, которая продолжается около 4 час. Начальное рН дубящего раствора 1—2,5. Количество TiO_2 , необходимое для превращения голя в выдубленную кожу, составляет около 13,5% от веса безводного коллагена, то есть 15,8 атома Ti на 100 аминокислотных остатков в структуре белка.

Порошок, образующийся в результате осторожного упаривания сульфата титана при основности 50%, сохраняет растворимость в воде.

В патентах рекомендуется также использовать при титановом дублении различные маскирующие соли: тартрат, цитрат, лактат, оксалат, глюконат, сульфит и др.

На каждый моль окиси титана добавляется 0,25—50 молей маскирующей соли.

Данные относительно дубящего действия соединений кобальта интересны в связи с тем, что многочисленные индивидуальные комплексные соли этого металла хорошо изучены [2].

Двухвалентные соединения Co , аналогично солям Cr (II) и Fe (II), коллагеном не фиксируются. Некоторые разрозненные данные свидетельствуют о том, что путем обработки растворами, содержащими комплексы трехвалентного кобальта, можно превратить голю в выдубленную кожу [11]. Для более подробного исследования дубящего действия соединений Co (III) были использованы препараты желатины [22]. Эти опыты показали, что гексаммины и пентаммины Co (III), не содержащие групп OH и H_2O , желатиной вообще не фиксируются. Соединение $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ связывается в очень незначительных количествах и термостойкости желатиновых пленок почти не увеличивает. Иные результаты получаются при дублении желатиновых пленок растворами солей Co (III) тетраамминового типа. Это показано в табл. 95 [22].

Цифры табл. 95 показывают, что дубящим действием обладают соединения трехвалентного кобальта, содержащие более одной группы OH на атом металла, а также соли, в которых аква-группы и гидроксилы образуются в результате внутрисферного замещения кислотных остатков и путем гидролиза.

Исследование спектра поглощения желатиновых пленок, выдубленных солями Co (III), показало, что в процессе сушки он сильно изменяется, приближаясь к спектру коллоидной гидроокиси Co (III).

Несмотря на то, что многие желатиновые пленки, выдубленные солями кобальта, не растворяются в кипящей воде в течение 5 мин.,

Таблица 95

Результаты обработки желатиновых пленок различными соединениями кобальта

Формула соли	Конц. в растворе в %	Сорбировано в желатиновой пленке Со в % от веса белка	Содержание Со в желатине после промывки в %	Температура плавления пленки в °	Цвет пленки, промытой водой
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$	0,5	—	0,46	38	Розоватый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2,91	0,61	95—100	Бледно-голубой
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$	1	4,16	0,49	79—83	Бледнофиолетовый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})(\text{OH}_2)]\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$	0,5	2,32	1,86	100	Коричневый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1,0	3,41	2,41	100	Синефиолетовый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	1,0	3,17	2,26	100	То же

они во время такой обработки съеживаются. Хромированные желатиновые пленки обладают большей термостойкостью. Они не только не диспергируются при кипячении, но и сохраняют при этом свои размеры.

Как впервые показал С. А. Фокин, соединения кобальта являются очень активными катализаторами окислительных процессов [59]. Их способность к окислительно-восстановительным реакциям проявилась в процессе обработки желатиновых пленок в частичном превращении трехвалентного кобальта в двухвалентный. Это свидетельствует о том, что при обработке белка соединениями кобальта возникают такие же осложнения, как при железном дублении.

Окислительные разрушения коллагена протекают также при обработке коллагена основными солями меди, осаждающими некоторые глобулярные белки и снижающими растворимость желатиновых пленок [60]. Температура сваривания коллагена, обработанного в растворе медного купороса при pH 4,5, повышается до 70° [12].

Использование солей меди для протравы при крашении меха приводит к постепенному снижению прочности дермы при хранении фабриката [61]. Возможность аналогичных окислительных процессов следует учитывать и при введении в дерму солей никеля, марганца и др. Патентные описания свидетельствуют о том, что их дубящее действие очень незначительно.

Помимо соединений перечисленных выше элементов, с коллагеном реагируют также положительно заряженные комплексы ряда других металлов. Так, например, имеются данные относительно того, что дубящими свойствами обладают основные соли лантана, церия, тория и ряда других редких металлов [11].

Коллаген, подвергнутый воздействию соединений осмия, имеет температуру сваривания 84° [62].

В результате обработки дермы различными модификациями основного сульфата трехвалентного молибдена при pH 1,5 она приобретает устойчивость при испытании «на кип». При старении выдубленной таким образом кожи ее термостойкость снижается. В ряде патентов имеются указания на дубящее действие соединений олова (например, SnCl_2), а также ртути [75]. После обработки коллагена в растворе $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ при pH 4,6 температура сваривания препарата повысилась до 73° [63]. Пленки желатины, обработанные основными солями ртути, теряют растворимость в теплой воде [60].

Совершенно несомненно также, что в той или иной степени свойства коллагена изменяются и при взаимодействии со многими основными комплексами ряда других металлов.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С ПОЛИМЕТАФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Одним из важнейших неорганических соединений, фиксируемых коллагеном, а также другими белками, является полимерная метафосфорная кислота $(\text{HPO}_3)_n$. Ее натриевая соль образуется при нагревании до 700° первичного орто-фосфата натрия [1]:

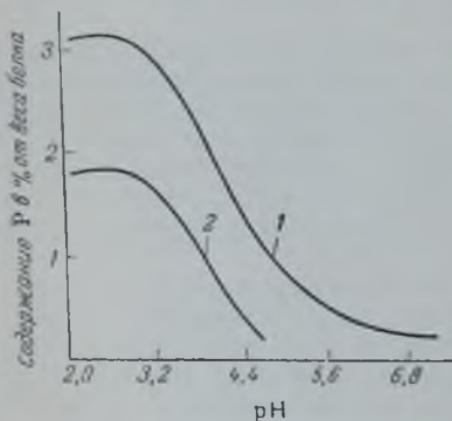
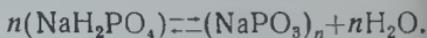


Рис. 87. Влияние pH на фиксацию гексаметафосфорной кислоты:

1 — коллагеном; 2 — дезаминированным коллагеном

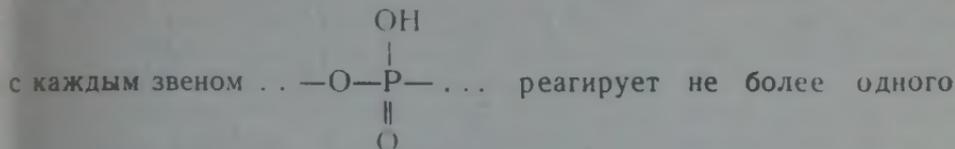
В водной среде полимерный метафосфат постепенно превращается в исходную соль. Этот процесс особенно ускоряется при снижении pH раствора [24].

Значения n в соединении $(\text{NaPO}_3)_n$ достигают 130—140 [24, 64]. Типичным полимером считается соединение, содержащее 6 атомов фосфора, то есть гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$.

Полиметафосфорная кислота иногда используется для осаждения из водного раствора глобулярных белков и желатины. В результате обработки ею голья она фиксируется коллагеном. Это показано на рис. 87 [64]. Промывка водой взаимодействия между белком и связанным соединением фосфора не разрушает. Максимум фиксации достигается при pH 2,5. Несмотря на значительную активную кис-

лотность среды, нажора препаратов не происходит, а их температура сваривания повышается до 70°, то есть на 3—4°.

В процессе высыхания дерма, обработанная полиметафосфорной кислотой, сильно сжимается и роговеет. В табл. 96 приводятся данные, свидетельствующие о том, что в результате взаимодействия коллагена с $(\text{HPO}_3)_n$ возникает устойчивое к действию воды недиссоциированное соединение между белковыми группами основного характера и кислотой, использованной для обработки. При этом



остатка лизина, аргинина или гистидина. Часть звеньев HPO_3 в молекулах полифосфата с группами основного характера в структуре коллагена не реагирует, повидимому, из-за пространственных затруднений [24]. Разрушение amino-групп в боковых цепях остатков лизина при помощи азотистой кислоты вызывает соответствующее уменьшение фиксации $(\text{HPO}_3)_n$ [64].

Таблица 96

Влияние количества групп основного характера в структуре коллагена на фиксацию полиметафосфорной кислоты

Показатели	Препарат коллагена	
	нормальный	дезаминированный
Количество фиксированного фосфора в миллимолях на 1 г	1,10	0,63
Количество основных групп в структуре белка по данным аминокислотного анализа в м-экв на 1 г	0,92	0,54
Кислотная емкость по данным о сорбции кислотного красителя в м-экв на 1 г	1,20	0,65

Если в растворе, используемом для обработки голья, помимо $(\text{HPO}_3)_n$ присутствует NaCl, а также другие галогениды или сульфаты, количество фиксированной полиметафосфорной кислоты очень сильно падает. Это показано в табл. 97 [64].

Образцы, фигурирующие в табл. 97, перед анализом промывке не подвергались; поэтому содержание фосфора после обработки в водном растворе выше, чем в препарате, упомянутом в табл. 96.

Таблица 97

Влияние нейтральных солей на фиксацию полиметафосфорной кислоты коллагеном

Концентрация солей (молей в 1 г)	Миллимолей фосфора на 1 г коллагена при обработке в присутствии			
	NaCl	NH ₄ Cl	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
0	1,68	1,68	1,68	1,68
0,05	—	1,52	—	1,60
0,1	1,42	1,56	1,38	1,36
0,25	1,14	1,16	0,62	0,66
0,5	0,44	0,60	0	0,06
1,0	0	0	0	0

Вытеснение полиметафосфорной кислоты, фиксированной коллагеном, происходит также при последующей обработке препарата хлористым натрием или другой нейтральной солью [64].

Указанные выше явления объясняются тем, что в присутствии катионов Na⁺ эти последние нарушают связь между белковыми группами основного характера и анионом полиметафосфорной кислоты. Некоторое значение имеет также то, что при введении в раствор кислоты, пропитывающей структуру коллагена, избытка анионов Cl⁻, SO₄²⁻ и др. подавляется диссоциация их солеобразного соединения с белковыми группами основного характера.

Аналогичным образом объясняется отсутствие напора в кислых пикельных смесях.

Чем большим сорбционным средством обладают анионы нейтральной соли к группам основного характера в структуре белка, тем большее количество этих последних образует недиссоциированную соль. Поэтому хлориды меньше влияют на фиксацию коллагеном (HPO₃)_n, чем бромиды, а эти последние действуют слабее, чем соли иодистоводородной кислоты [64]. Именно в таком порядке располагаются эти анионы по их активности в лиотропном ряду, то есть по сорбируемости в структуре коллагена [65].

Помимо присутствия в растворе нейтральных солей, на фиксацию гольем полиметафосфорной кислоты влияет концентрация этой последней.

Повидимому, при содержании более 10 г (NaPO₃)_n на литр раствора деполимеризация при подкислении замедляется, что затрудняет распределение частиц полиметафосфорной кислоты в структуре дермы. Поэтому в тех случаях, когда ее концентрация превышает вышеуказанную, связывание несколько уменьшается [64].

Хотя в слабокислой среде при pH 5—6 полиметафосфорная кислота фиксируется коллагеном в очень незначительных количествах, все же это приводит к увеличению числа заряженных белковых карбоксилов, не образующих амфотерного иона.

Поэтому «щелочный нажор», который обычно обнаруживается при $\text{pH} > 9$, в присутствии полиметафосфата достигается уже при $\text{pH} 6$ [66]. Максимальное набухание достигается при содержании около 10 г/л $(\text{NaPO}_3)_n$. Хотя оно значительно превосходит увеличение веса, наблюдаемое в растворах роданатов такой же концентрации, дерма не становится стекловидной и сохраняет мягкость. Поэтому обработку полиметафосфатом натрия можно с успехом использовать для ускорения отмоки засушенного кожевенного сырья. Помимо этого, растворы $(\text{NaPO}_3)_n$ можно использовать при обработке кожи также для других целей, например, для удаления ионов Ca^{2+} , фиксированных гольем.

Полиметафосфат извлекает не только ионы кальция, оставшиеся в структуре дермы после нейтрализации, но и разрушает нерастворимые в воде кальциевые мыла, образующиеся при взаимодействии жирных кислот, содержащихся в дерме с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [66]. Это способствует равномерности окраски поверхности кожи, обработанной анионными красителями.

Как уже было отмечено, в водной среде $(\text{HPO}_3)_n$ постепенно деполимеризуется и гидратируется. При этом нарушается ее взаимодействие с коллагеном. Поэтому относить полиметафосфорную кислоту к числу дубящих соединений нет оснований. Однако ее использование в процессе дубления голья при помощи основных солей хрома или танидов дает очень интересные результаты.

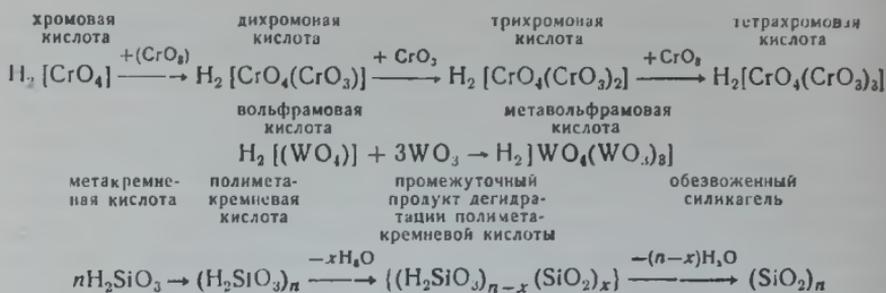
Частицы дубящих солей хрома образуют комплексные соединения с $(\text{HPO}_3)_n$. В результате обработки в растворе $(\text{HPO}_3)_n$ коллагена перед хромированием в его структуре образуются дополнительные центры взаимодействия с основной солью хрома. Это способствует лучшему использованию дубящего раствора, следовательно, дает возможность несколько снизить расход соединений Cr [66].

Применение полиметафосфорной кислоты при дублении танидами рассматривается далее.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С ИЗО- И ГЕТЕРОПОЛИКИКЛОТАМИ ВОЛЬФРАМА, МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ

Характерной особенностью полимерной метафосфорной кислоты, взаимодействие которой с коллагеном было рассмотрено выше, является ее устойчивость в отсутствие воды. Изменений, связанных с образованием ангидрида, в ее структуре не происходит. Этим полимерная метафосфорная кислота отличается от комплексных соединений, именуемых изо- и гетерополикикислотами. Молекулы этих последних всегда содержат большее или меньшее количество кислотных ангидридов или окислов, обладающих амфотерными свойствами.

Если к молекуле кислородной кислоты присоединяются молекулы ее ангидрида, образующиеся соединения именуются изополикикислотами. Например:



известны также поливанадаты, полимолибдаты и др.

Если окислы шестивалентных вольфрама и молибдена, пятивалентного ванадия, а также некоторых других элементов, присоединяются к комплексообразователям, которыми являются производные P(V), As(V), Si(IV), B(III) и др., образуются соединения, именуемые гетерополикислотами [1, 2].

Получены, например, кристаллогидраты следующего состава:



и т. д.

Вопрос о структуре комплексов в молекулах гетерополикислот окончательно не разрешен [1, 2, 67, 68, 69].

Взаимодействие коллагена с одним из простейших соединений этой группы — дихромовой кислотой — было уже рассмотрено в предыдущей главе. $H_2Cr_2O_7$, сорбированная коллагеном, повышает его температуру сваривания на 2—3° и очень медленно экстрагируется водой. Дерма, пропитанная дихромовой кислотой, при высушивании сохраняет пористость.

Изо- и гетерополикислоты, содержащие шестивалентный вольфрам, который является аналогом Cr(VI), реагируют с коллагеном интенсивнее, чем $H_2Cr_2O_7$. Для обработки дермы можно, например, использовать метавольфрамовую кислоту, которая образуется при подкислении вольфрамата натрия:



Согласно этому уравнению, для образования метавольфрамовой кислоты необходимо добавить к раствору вольфрамата натрия 2 моля HCl на каждый грамм-атом W. Уже при содержании 1,7 экв соляной кислоты в растворе он начинает осаждать желатину и вызывает повышение температуры сваривания дермы до 69°. В кислой среде коллаген фиксирует значительные количества метавольфрамовой кислоты. Об этом свидетельствуют цифры, которые приводятся в табл. 98 [6].

При добавлении свыше двух молей HCl на каждый моль вольфрамата натрия из раствора выпадает осадок WO_3 . Превращение

Таблица 98

Характеристика взаимодействия с коллагеном подкисленных растворов вольфрамата натрия (конц. 0,1N)

Молярное соотношение $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$	pH раствора		Фиксация		Температура своривания в °	Характеристика высушенного продукта взаимодействия
	начальное	конечное	WO_3 в % от веса белка	атомов W на 100 аминокислотных остатков		
1:0	—	7,38	0,8	0,3	—	Ороговел
1:0,6	7,20	7,06	—	—	55	·
1:1,0	6,60	6,61	—	—	55	·
1:1,2	6,16	6,17	11,2	4,53	52	·
1:1,5	4,14	5,44	21,5	8,70	55	·
1:2,7	2,15	3,58	35,3	14,3	69	Сохранил пористость
1:1,8	—	2,93	36,3	14,7	—	·
1:1,9	1,95	1,96	—	—	62	Сделался жестким и ломким

голя в выдубленную кожу, как это показано в табл. 98, возможно только в том случае, если голяе обрабатывается немедленно после подкисления вольфрамата натрия. При старении метавольфрамата его частицы постепенно укрупняются. При этом они теряют способность диффундировать в структуру дермы. При длительном дублении голяе свежими порциями раствора метавольфрамовой кислоты коллаген фиксировал 94% WO_3 от веса белка, т. е. 38% от числа аминокислотных остатков [70]. Это количество примерно в 4 раза превышает число групп основного характера в структуре коллагена, которые являются единственными центрами взаимодействия дермы с полиметафосфорной кислотой. Данные относительно взаимодействия поликислот вольфрама с аминами свидетельствуют о том, что каждые шесть атомов W фиксируют четыре группы $\text{R}-\text{NH}_2$.

В структуре коллагена 9,3 группы основного характера на каждые 100 аминокислотных остатков [65].

Следовательно $\text{H}_2[\text{WO}_4(\text{WO}_3)_3]$ реагирует с белком дермы также иными способами, очевидно главным образом в результате взаимодействия с группами NH пептидной связи. Это подтверждается данными относительно реакции изо- и гетерополикислот вольфрама, а также молибдена и ванадия с основными красителями [71]. При этом образуются нерастворимые в воде клешневидные соединения, которые используются в качестве светопрочных пигментов. Установлено, что в образовании этих соединений участвуют не только первичные амино-группы молекулы красителя (т. е. группы RNH_2), но и вторичные амино-группы (например $\text{RNH}-\text{CH}_3$).

Фиксация метавольфрамовой кислоты пептидными группами структуры белка подтверждается также тем, что при высыхании продукта взаимодействия он сохраняет пористость. Уменьшение деформируемости дермы в процессе высушивания обычно усили-

вается в тех случаях, когда дубящие вещества фиксируются не в ответвлениях белковой частицы, а в результате взаимодействия с атомами главной молекулярной цепи.

Незначительное повышение температуры сваривания, которое происходит при метавольфрамовом дублении, свидетельствует о том, что число возникающих межструктурных мостиков, связывающих молекулы белка, немногочисленно.

Несмотря на сравнительно низкую температуру сваривания, дерма, обработанная метавольфрамовой кислотой, обладает всеми остальными признаками выдубленной кожи: пористостью, отсутствием набухания в воде и уксусной кислоте и др.

Примерно такие же результаты, как при дублении коллагена $H_2 [WO_4(WO_3)_3]$, получаются при его обработке изополикислотами молибдена и ванадия, которые образуются при добавлении HNO_3 к $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ или $NaVO_3 \cdot 7H_2O$. Максимальную температуру сваривания, равную 68° , коллаген приобретает после дубления смесью, содержащей 1,5 моля HNO_3 на каждый моль молибдата натрия. Начальное значение рН раствора 2,68, конечное — 4,45 (6). Соотношение между натриевой солью одноосновной HVO_3 и азотной кислотой в условиях, соответствующих оптимуму дубящего действия 1 : 0,75. Максимальная температура сваривания 69° . Кожа, выдубленная подкисленным ванадатом натрия, имеет желтый цвет, характерный для пентаванадиевой кислоты, которая образуется после снижения рН дубящего раствора.

В табл. 99 приводятся некоторые данные о дубящем действии гетерополикислот, содержащих фосфор и вольфрам [6].

Отсутствие дубящих свойств у первых двух кристаллических соединений, фигурирующих в табл. 99, объясняется тем, что их растворы имеют недостаточную активную кислотность. Во всех остальных случаях продукт взаимодействия имел примерно такой же характер, как после обработки метавольфрамовой кислотой.

Гетерополикислоты, содержащие атомы фосфора и вольфрама, отличаются от $H_2 [WO_4(WO_3)_3]$ большей устойчивостью при подкислении.

С. И. Соколов и А. Л. Зайдес показали, что волокна, обработанные фосфорно-вольфрамовой кислотой, теряют способность к набуханию в уксусной кислоте только в том случае, если в их структуре содержится очень большое количество дубителя [72]. Об этом свидетельствуют следующие данные:

Содержание $P_2O_5 \cdot 24WO_3$ на 100 г белка	Сокращение
	длины волокна в растворе CH_3COOH в %
0	29,5
13,7	23,4
32,9	17,8
58,5	0

Таблица 99

Дубящее действие гетерополикислот, содержащих фосфор и вольфрам

Характеристика соединения, использованного для обработки коллагена	Соотношение $P_2O_5 : WO_3$	рН раствора концентрации 1%		рН оптимума дубящего действия	Температура сваривания	Характеристика продукта взаимодействия после сушки
		до дубления	после дубления			
Кристаллическое соединение состава: $2Na_2O; 4(NH_4)_2O; P_2O_5;$ $6WO_3; 3H_2O$	1:6	—	—	—	—	Ороговелое голье
Кристаллическое соединение состава: $6Na_2O; 1,5P_2O_5; 12WO_3;$ $12H_2O$	1:8	—	—	—	—	То же
Кристаллическое соединение: $12BaO; 1,5P_2O_5; 30WO_3;$ $73,5H_2O$	1:20	2,5	4,2	—	60	Пористость сохраняется
Кристаллическое соединение: $3(NH_4)_2O; P_2O_5; 18WO_3;$ $14H_2O$	1:18	3	4,5	—	60	То же
Кристаллическая фосфорновольфрамовая кислота: $P_2O_5; 24WO_3; 66H_2O$	1:24	2	—	—	—	Пористость сохраняется, продукт ломкий
Смесь: $NaHPO_4 + Na_2WO_4$	1:3	—	—	2,5	70	Пористость сохраняется
То же	1:4	—	—	2,5	69	То же
То же	1:10	—	—	3,55	66	То же

В данном случае максимальная фиксация соответствует взаимодействию 100 аминокислотных остатков с 23 атомами вольфрама. Следовательно, в реакции между фосфорновольфрамовой кислотой и коллагеном участвуют пептидные группы его структуры.

А. Л. Зайдес и С. И. Соколов показали также, что в результате обработки фосфорновольфрамовой кислотой рентгенограмма белков дермы сильно изменяется [72]. Значительные изменения интерференций рентгеновских лучей обнаруживаются также при съемке под малыми углами [64]. Это свидетельствует о большой равномерности распределения фиксированных частиц дубителя в тонкой структуре белка.

Дубление коллагена упомянутыми выше изо- и гетерополикислотами вольфрама, а также молибдена и ванадия, можно сочетать с обработкой солями трехвалентного хрома. Продукт взаимодей-

ствия основных соединений Cr(III) с метавольфрамовой кислотой не сообщает коже свойств, которые они приобретают при хромировании [6]. Ее температура сваривания 67°. Общее количество фиксированных соединений Cr и W достигает 25% от веса кожи. Количество WO_3 в золе в 15 раз превышает количество Cr_2O_3 . Несколько лучше результаты получают при повышении основности дубящих сернокислых хромовых солей путем добавления вольфрамата натрия. Такая кожа содержит около 4,5% Cr_2O_3 и 8,5 WO_3 . Она не сваривается в кипящей воде [6].

В практике кожевенного производства соединения вольфрама, молибдена и ванадия не используются, отчасти из-за их высокой стоимости.

В лабораторных условиях фосфорно-вольфрамовая кислота применяется для коагуляции растворимых белков, а также при анализе продуктов их гидролиза. В кислой среде она образует осадок при взаимодействии с лизином, аргинином и гистидином [73]. Как и при взаимодействии этого реактива с основными красителями в этом случае, очевидно, также возникают комплексные соединения между азотсодержащими группами и комплексной частицей.

Фосфорно-вольфрамовую кислоту, содержащую 18 молей WO_3 на моль P_2O_5 , можно использовать также при определении цистеина, который при этом осаждается и путем окисления превращается в цистин. В результате образования низших окислов вольфрама раствор реактива становится синим [73].

8. СИЛИКАТНОЕ ДУБЛЕНИЕ

Как уже было отмечено, при старении растворов изо- и гетерополикислот, их дубящие свойства ухудшаются в результате укрупнения частиц.

Эти вторичные явления приобретают еще большее значение при взаимодействии коллагена с растворами кремневой кислоты.

Исходным материалом для их получения является растворимое стекло, которое образуется при сплавлении двуокиси кремния с Na_2CO_3 .

Для образования метасиликата натрия Na_2SiO_3 на каждый моль Na_2O в плаве растворимого стекла должен содержаться 1 моль SiO_2 . При таком соотношении реагентов образующийся силикат легко растворяется в воде при температуре 110—120° (под давлением) [74].

В растворимом стекле, которое используется в технике для различных целей, на каждый моль Na_2O содержится 2,2—2,7 моля SiO_2 .

Растворение этого материала происходит в горячей воде при давлении 3—5 атм. При содержании 35—50% SiO_2 жидкое стекло обладает значительной вязкостью. Вследствие гидролиза Na_2SiO_3 раствор имеет $pH > 11$.

Свободная кремневая кислота обладает способностью к полимеризации и отщеплению воды. Поэтому при подкислении жидкого

стекла оно немедленно превращается в студень. Скорость процесса полимеризации зависит от pH раствора. В сильнокислой среде полимеризация замедляется. Поэтому получение зольей кремневой кислоты производится путем нейтрализации разбавленным жидким стеклом раствора HCl или H_2SO_4 [76]. Если приготовленный таким образом раствор содержит 40 г/л SiO_2 и 0,05 — 0,1 экв/л сильной кислоты, он при 20° застудневает только через 7—10 суток. Путем нагревания этот процесс очень ускоряется. Разбавление способствует замедлению структурирования золя.

При его старении в результате полимеризации и дегидратации в системе появляются частицы состава $(H_2SiO_3)_x (SiO_2)_y \cdot nH_2O$. В процессе структурирования значения n постепенно увеличиваются так же, как и отношение $y : x$. Это проявляется в росте вязкости системы.

При смешении с желатиной золя кремневой кислоты, приготовленного вышеописанным способом, эта последняя выпадает в осадок, который содержит 109 весовых частей SiO_2 на 100 частей желатины [75].

Это соответствует 170 атомам кремния на 100 аминокислотных остатков белка. Поэтому очень вероятно, что в фиксации кремневой кислоты участвуют пептидные связи структуры коллагена.

Так как укрупнение частиц, которое происходит при старении и повышении pH золя кремневой кислоты, препятствует их проникновению в структуру дермы, для дубления следует использовать пикелеванное голье и свежеприготовленные растворы [76].

При соблюдении этих условий голье толщиной 4 мм в течение нескольких часов пропитывается раствором кремневой кислоты и превращается в выдубленную кожу, имеющую температуру сваривания около 80° и сохраняющую пористость после высушивания. В зависимости от концентрации дубящего раствора в коже силикатного дубления содержится от 10 до 25% SiO_2 от веса белка. В результате дезаминирования коллагена фиксация в его структуре поликремневой кислоты уменьшается [58]. Это свидетельствует о том, что во взаимодействии с этой последней участвуют аминокислотные группы остатков лизина.

Чтобы устранить кислотный гидролиз при хранении кож, полуфабрикат после завершения дубления подвергается нейтрализации.

Важнейшим недостатком силикатного дубления, затрудняющим его использование, является то, что частицы кремневой кислоты, фиксированные коллагеном, не теряют способности к полимеризации и дегидратации. Поэтому в структуре кожи, выдубленной в растворе H_2SiO_3 , после высушивания иногда образуется каркас из силикагеля. Это обнаруживается при сжигании кожи. Остающаяся зола полностью сохраняет форму образца. Для ее измельчения в порошок требуется известное усилие. В результате появления силикатного каркаса некоторые образцы кожи, выдубленной кремневой кислотой, после сушки и чаще после длительного хранения приоб-

ретают ломкость. Полностью устранить этот дефект до сих пор не удалось ни путем промывки после дубления, ни путем регулирования режима сушки.

В связи с тем, что кремневая кислота образует комплексные соединения с солями Cr (III), Al (III) и Fe (III), их добавление к золю H_2SiO_3 очень замедляет его структурирование. Например, смешение алюмокалиевых квасцов с золом, содержащим 40 г/л SiO_2 предохраняет его от застудневания в течение 1—2 мес. и способствует более быстрому и равномерному распределению дубящих частиц в структуре дермы [76].

Одним из вариантов алюмосиликатной обработки голяя является нефелиновый пикель. Нефелин — это минерал, имеющий состав: $4x\text{Na}_2\text{O}$, $4\text{Al}_2\text{O}_3$, 9SiO_2 , где x — Na или K в переменных количествах. Растворы этого вещества в сильных кислотах были предложены Н. В. Беловым для дубления кожи [77]. Позднее выяснилось, что такая обработка мало эффективна, так как концентрация SiO_2 в дубящем растворе очень незначительна [37].

Дерма, выдубленная комплексными соединениями солей железа и кремнекислоты, обладает всеми отрицательными особенностями кожи железного дубления [43, 78].

Очень вероятно, что осложнения, которые возникают при дублении кремневой кислотой в результате образования силикатного каркаса, могут быть преодолены. Об этом свидетельствует то, что многие образцы кожи, содержащие SiO_2 , полностью сохраняют гибкость после многих лет хранения [76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования взаимодействия коллагена с различными неорганическими веществами, растворимыми в воде, установлено, что, помимо основных солей трехвалентного хрома, дубящими свойствами в более слабой степени обладают и многие другие соединения.

Комплексные соли, которые фиксируются коллагеном и превращают его в выдубленную кожу, только в том случае, если в их внутренней сфере содержатся группы OH, образуют группу базонидных дубителей. К их числу, помимо основных соединений трехвалентного хрома, относятся соли Al (III), Fe (III), Zr (IV), Ti (IV) и ряда других металлов.

Совершенно иным характером обладают неорганические дубящие вещества ацидоидного типа, к которым относятся изо- и гетерополиоксиды вольфрама, молибдена и ванадия, а также полимеры кремневой кислоты. К этой группе соединений примыкает также полиметафосфорная кислота, хотя продукт ее взаимодействия с коллагеном нельзя назвать выдубленной кожей.

Механизм фиксации белками дермы основных солей трехвалентных алюминия и железа аналогичен реакциям связывания соединений Cr (III). Однако комплексы, содержащие ионы этих трех

металлов, имеют ряд специфических особенностей, влияющих на процесс дубления и свойства выдубленной кожи.

В алюминиевых комплексах связь между центральными ионами и аддендами имеет преимущественно электростатический характер. Поэтому внутренняя сфера соединения алюминия отличается значительной лабильностью. Очень важное значение имеет также то обстоятельство, что константы трех ступеней гидролиза солей Al очень близки, в то время как в аквокомплексах Cr (III) константы, характеризующие образование первой группы OH и двух последующих, имеют различный порядок. Поэтому даже при незначительном подщелачивании соединений алюминия одновременно возникают комплексы, содержащие различное число групп OH.

Координационным средством к Al обладают многочисленные кислотные остатки, особенно анионы органических оксикислот. Процессы координации и внутрисферного замещения в комплексах алюминия протекают много быстрее, чем аналогичные процессы в соединениях Cr (III).

Число атомов Al на 100 аминокислотных остатков структуры коллагена, которое фиксируется при его обработке основными алюминиевыми солями, мало отличается от количеств атомов Cr, которые связываются с гольем в процессе его хромирования. Однако в этом последнем случае возникает много больше дополнительных межмолекулярных связей, чем при дублении соединениями алюминия. Об этом свидетельствует то, что температура плавления желатиновых студней в результате их алюминирования почти не повышается. Кожи, выдубленные солями алюминия, также обычно имеют температуру сваривания, не превышающую 75—85°.

Оптимум дубящего действия соединений Al расположен при pH 4. При повышении и при понижении активной кислотности раствора фиксации основной соли и температура сваривания алюминированной дермы резко снижаются, в то время как после хромового дубления образующиеся соединения достаточно устойчивы в интервале pH 2,5—8. Поэтому вытеснение белковых карбоксилатов из алюминиевого комплекса происходит даже при погружении кожи в воду, которая всегда имеет $\text{pH} > 4$. При этом алюминированная кожа превращается в голь, наполненное гидроокисью алюминия.

Координированные белковые карбоксилаты легко вытесняются из алюминиевого комплекса не только водой, но и различными ацидо-группами. Поэтому введение в раствор алюминиевых солей формиатов, фталатов и других маскирующих соединений оказалось мало эффективным. Повышение температуры сваривания кожи достигается введением в раствор дубящей соли алюминия нитрита натрия. Сочетание обработки голья соединениями Al и Cr приводит к экономии этих последних. Алюминирование целесообразно производить в конечной стадии хромового дубления.

Можно полагать, что все возможности улучшения дубящего действия соединений алюминия еще не исчерпаны.

Константы всех трех степеней гидролиза аквакомплексов трехвалентного железа очень близки и, кроме того, имеют значения в несколько десятков раз больше, чем в аналогичных соединениях Cr (III) и Al (III). Поэтому растворы основных солей Fe (III) имеют очень низкое значение pH. В результате процессов, протекающих при старении и кипячении раствора окислов железной соли, активная кислотность системы увеличивается еще сильнее.

Для предохранения растворов железных солей от образования гидроокиси при добавлении щелочи можно использовать маскирующие соли.

Практическому использованию железного дубления препятствует: а) значительный гидролиз наиболее распространенных солей Fe(III), б) каталитические функции этих соединений в реакции окислительного разрушения белков.

Дубящее действие основных сульфатов и хлоридов железа проявляется только в сильно кислой среде при pH 2. Удаление из системы кислоты приводит к раздубливанию кожи. При сохранении в белке низких значений pH происходит кислотный гидролиз.

Эти осложнения в настоящее время преодолены в результате дубления сульфатом железа в присутствии винной и, особенно, сульфогталевой кислоты. Дубящие комплексы, содержащие эти ацидо-группы, имеют анионный характер и содержат также группу OH. Они реагируют с коллагеном аналогично анионным хромовым комплексам, обладающим дубящими свойствами.

В присутствии солей железа в коже происходит окислительная деструкция белка. Эта реакция приобретает еще большее значение, если она протекает сопряженно с другими процессами присоединения кислорода, усиливающимися в присутствии железного катализатора, например с окислением непредельных жирных кислот, даже в случае незначительной примеси этих последних в жирующей смеси. Вещества, способствующие окислительному разрушению белка в присутствии солей железа, могут проникнуть в кожу не только при ее выработке, но и в процессе эксплуатации.

Данных относительно того, в какой мере координированные остатки сульфогталевой, винной и других высокоактивных маскирующих кислот парализуют каталитическое действие соединений железа, фиксированных коллагеном, в условиях упомянутых выше сопряженных реакций окисления, не имеется.

Поэтому практическое использование для дубления кожи солей железа, не содержащих маскированных ацидо-групп, а также содержащих адденды, обладающие слабым или средним координационным сродством к Fe^{3+} , является вообще недопустимым. К решению вопроса о возможности использования кожи, выдубленной солями железа с применением таких добавок, как сульфогталевая кислота, надо подходить с большой осторожностью. Этот вывод относится также к способам совместного дубления солями Cr(III) и Fe(III).

Взаимодействие с коллагеном других органических дубящих соединений базондного характера, кроме упомянутых выше, очень мало изучено, однако установлено, что по интенсивности фиксации дермой к солям хрома более всего приближаются цирконилаты, которые можно использовать для получения высококачественной белой кожи. В реакции с солями циркония белковые карбоксилы и группы основного характера не участвуют.

Заслуживает внимания также дубящее действие солей титана

Одним из важнейших соединений ацидоидного характера, фиксируемых коллагеном, является гексаметафосфорная кислота. Продукт взаимодействия устойчив к действию воды, однако полиметафосфат в присутствии H_2O постепенно деполимеризуется. Поэтому обработку дермы (HPO_3)_n нельзя рассматривать как процесс дубления.

Группы основного характера, связанные с этой кислотой, легко замещаются на ионы металлов, если дубление производится в присутствии нейтральных солей.

Дерма, обработанная полиметафосфорной кислотой, не набухает в кислой среде. В то же время ($NaPO_3$)_n способствует обводнению коллагена при рН 6. Этот реактив можно с успехом использовать для ускорения отмоки высушенного сырья, а также для удаления из голья кальциевых мыл.

Различные изо- и гетерополикислоты вольфрама, молибдена и ванадия фиксируются коллагеном в очень большом количестве. При этом белок дермы теряет способность к набуханию в воде и кислотах, а также сохраняет пористость при высыхании. Температура сваривания дермы после дубления изо- и поликислотами W повышается очень незначительно. В фиксации этих соединений, помимо групп основного характера, участвуют пептидные группы структуры белка.

При старении растворов изополикислот их дубящее действие ухудшается в результате укрупнения частиц.

Большое значение этот эффект имеет также при взаимодействии коллагена с полимерами кремневой кислоты. Процесс старения этого дубящего вещества не прекращается и после его фиксации в дерме и завершается образованием в ее структуре силикатного каркаса. Этим объясняется то, что при хранении кожи, выдубленной кремневой кислотой, она иногда становится хрупкой. Очень вероятно, что эти осложнения могут быть преодолены.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ V

1. Некрасов Б. В., Курс общей химии, 9-е изд., Госхимиздат, 1952.
2. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.
3. Яцимирский К. Б., «Журнал общей химии», т. XX—1404, 1950.
4. Long F. A., JACS, т. 61—570, 1939; т. 63—1353, 1941.
5. Соколов С. И. и Дулицкая Р. А., «Журнал общей химии», т. 5—862, 1935.

6. Küntzel A., Coll, 1934, стр. 518; 1935, стр. 257, 270 и 484; 1936, стр. 576; 1938, стр. 257, 630 и 693; 1940, стр. 106 и 122; Koll Z., т. 91—152, 1940; Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 1, 1947, стр. 27; № 3, 1948, стр. 3.
7. Theis E. R., JALCA, 1942, стр. 553; JSLTC, 1950, стр. 233.
8. Perkins B. H., Stiasny Festschrift, 1937, стр. 307.
9. Jander G., Koll. Beih., т. 43—295, 1936.
10. Квят Э. И., «Коллоидный журнал», т. IV—621, 1938.
11. Seitz Th., Loewe W., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939, Leder, № 11, 1951 (приложение).
12. Bowes J., Progress in Leather Science (1920—1945), 1948.
13. Кульберг Л. М., Органические реактивы в органической химии, Госхимиздат, 1950.
14. Садов Ф. И., Викторов П. П., Корчагин И. В., Матеецкий А. И., Химическая технология волокнистых материалов, Гизлегпром, 1952.
15. Чугаев Л. А., Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии, СПб, 1914.
16. Густавсон Г. Г., Органические соединения в их отношении к галоидным солям Al, Москва, 1883.
17. Strutt F., JSLTC, 1942, стр. 44.
18. Pal B. и Das B., JALCA, 1950, стр. 655.
19. Stather F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 1951.
20. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтеева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов А. Н., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
21. Маркович В. А., Производство замши и лайки, Гизлегпром, 1941.
22. Kludzinsky L., Elöd E., Koll. Z., т. 87—113, 1939; Koll. Beih., т. 51—1, 1939.
23. Вильсон Д., Химия кожевенного производства, т. II, Гизлегпром, 1935.
24. Gustavson K. H., Coll, 1926, стр. 97; 1927, стр. 466; Acta chim. Scand., 1951, стр. 1921.
25. Küntzel A., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 3, 1948, стр. 12.
26. Хохлов И. И., Производство шевро, Гизлегпром, 1952.
27. Ломакин Ф., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 2, 1933, стр. 603.
28. Otto G., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 3, 1948, стр. 13; Das Leder, 1951, стр. 281.
29. Зайдес А. Л., Сборник работ ЦНИКП, № 1, 1933, стр. 80.
30. Зайдес А. Л., Сборник работ ЦНИКП, № 2, 1933, стр. 107.
31. Зайдес А. Л., Сборник работ ЦНИКП, № 8, 1935, стр. 53.
32. Арбузов Г. А., Шипков П. Ф., Пищулина А. Ф. и Алексеева З. И., Труды конференции по железному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946.
33. Зайдес А. Л., Свешникова В. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 2, 1934, стр. 92.
34. Зайдес А. Л., Сборник трудов ЦНИКП, № 8, 1935, стр. 53.
35. Зайдес А. Л., «Журнал общей химии», т. 5—1530, 1935.
36. Поварнин Г. Г. и Атовмян В. Е., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1936, стр. 48.
37. Штыкан Б. М., Железное дубление, Гизлегпром, 1937.
38. Костенко А. С. и Шименович С. В., Сборник работ ЦНИКП, № 2, 1934, стр. 77; Сборник работ ЦНИКП, № 8, 1935, стр. 87 и 104.
39. Дулицкая Р. А., Сборник работ ЦНИКП, № 8, 1935, стр. 74.
40. Зайдес А. Л., Труды конференции по железному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 7.
41. Грилихес Б. И., Труды конференции по железному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 25.
42. Бреслер С. М., Труды конференции по железному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 20.

43. Шестакова И. С., Труды конференции по железнному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 35.
44. Арбузов С. В., Труды конференции по железнному дублению, изд. ВНИТОкожобувмех, 1946, стр. 39.
45. Чернов Н. В., «Легкая промышленность», № 9—10, 1942, стр. 12.
46. Кукаркин А. Д., «За овладение техникой в кожевнном производстве», № 2, 1932, стр. 44.
47. Бабко А. К. и Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
48. Павлов С. А., «Легкая промышленность», № 9, 1944, стр. 17.
49. Зайдес А. Л., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 111.
50. Kubelka V. и Nemec V., Coll., 1937, стр. 542.
51. Зиновьев А. А., Химия жиров, Пищепромиздат, 1952.
52. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1948.
53. Николаев Л. А. и Кобозев Н. И., «Журнал физической химии», 1945, стр. 323.
54. Николаев Л. А., «Вестник МГУ», № 1, 1947, стр. 70.
55. Николаев Л. А., «Журнал физической химии», № 12, 1951, стр. 1427.
56. Shu Thung Tu, JALCA, 1948, стр. 181.
57. Sommerville J., JALCA, 1942, стр. 381 и 391; 1943, стр. 326; 1948, стр. 345; 1949, стр. 789; 1952, стр. 700.
58. Lasserre R., Bull. AFCIC, 1949, стр. 1; 1950, стр. 153; 1951, стр. 179, 187, 192; 1952, стр. 109.
59. Фокин С. А., «Журнал русского физико-химического общества», 1907, стр. 307; 1908, стр. 274.
60. Гнамм Г., Дубильные вещества и дубильные материалы, изд. НТУ BCHX, 1927.
61. Steiner E., JALCA, 1950, стр. 579.
62. Wolpers C., Biochem. Z., т. 318—373, 1948.
63. Lollar R. M., JALCA, 1951, стр. 7.
64. Schneider C. и Salo T., JALCA, 1947, стр. 350; 1949, стр. 596; 1950, стр. 752; Das Leder, 1951, стр. 124.
65. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, 1949.
66. Riess C., Lindner K., Coll., 1942, стр. 305; Das Leder, 1950, стр. 203 и 233.
67. Никитина Е. А., «Успехи химии», 1939, стр. 931.
68. Никитина Е. А., Известия сектора по изучению платины, 1948, вып. 21, стр. 231.
69. Некрасов Б. В., «Журнал общей химии», т. 11—973, 1941.
70. Casaburi V., JSLTC, 1936, стр. 3.
71. Беленький Е. Ф. и Рискин И. В., Химия и технология пигментов, Госхимиздат, 1948.
72. Соколов С. И. и Зайдес А. Л., Сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», 1941, стр. 151.
73. Белозерский А. Н., Проскураков Н. И., Практическое руководство по биохимии растений, «Советская наука», 1951.
74. Григорьев П. Н., Растворимое стекло, Гизлегпром, 1938.
75. Herfeld H., Grundlagen der Ledersherstellung, 1950.
76. Михайлов А. Н., «Легкая промышленность», № 2, 1943, стр. 29.
77. Белов Н. В., Информационный бюллетень ЛенНИКП № 2, 1932, стр. 12.
78. Шестакова И. С., «Легкая промышленность», № 4—5, 1944, стр. 20.

ГЛАВА VI

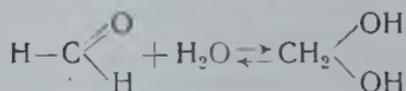
ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АЛЬДЕГИДОВ

1. СВОЙСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

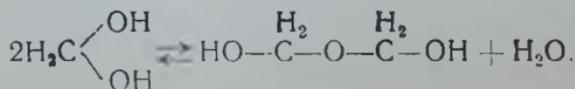
Среди различных дубящих веществ наиболее простым строением и наименьшим молекулярным весом обладает формальдегид, который был впервые изучен создателем теории структуры органических соединений А. М. Бутлеровым [1]. Широкому использованию формальдегида в самых различных областях способствовало появление в 1908 г. монографии Е. И. Орлова, в которой были впервые систематизированы и обобщены различные данные о его синтезе, химических свойствах и применении [2]. Более позднее издание этой книги является и в настоящее время одним из основных справочников по химии формальдегида.

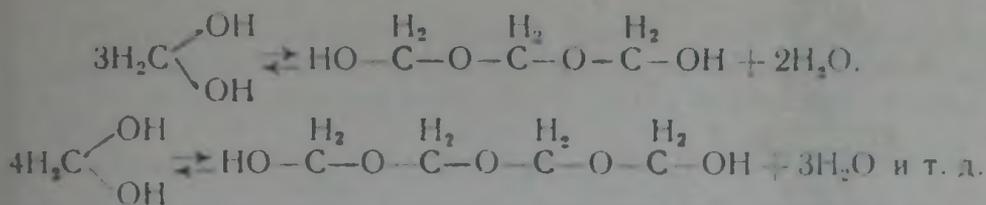
Технический синтез этого соединения в настоящее время производится путем окисления паров метилового спирта в присутствии катализатора. В качестве побочного продукта при этом образуется муравьиная кислота.

Поэтому в техническом формальдегиде всегда в виде примеси присутствует некоторое количество этого соединения. Пары формальдегида при атмосферном давлении и при температуре -21° превращаются в жидкость, замерзающую при -92° . В газообразном состоянии молекулы формальдегида не ассоциированы и не гидратированы. В воде он образует гидрат:



Несмотря на образование гидрата, карбонильная группа растворенного формальдегида полностью сохраняет реакционную способность, которая прежде всего проявляется в полимеризации, т. е. в образовании полиоксиметиленов [3]:





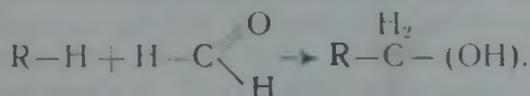
Соединения этого типа были впервые синтезированы А. М. Бутлеровым [1]. Простейшие полиоксиметилены, образовавшиеся не более чем из восьми молекул формальдегида, хорошо растворимы в воде [4]. В больших или меньших количествах они всегда присутствуют в прозрачных водных растворах НСНО . При стоянии такой раствор постепенно мутнеет, и из него выпадает белый осадок продукта полимеризации с более длинной цепью. Это вещество носит название параформальдегида или параформа [3]. Молекулы этого соединения содержат до 100 частиц НСНО .

Количество полиоксиметиленов в водных растворах формальдегида и степень их полимеризации зависят от ряда условий; увеличению количества мономерного формальдегида способствует разбавление водного раствора, повышение его температуры, а также добавление кислот или щелочей. Максимальное количество параформа выпадает при pH 4.

При добавлении к формальдегиду в водной среде метилового спирта растворимость параформа увеличивается.

Суммарное содержание мономера и полимеров формальдегида в техническом препарате обычно составляет около 40%. Помимо воды, НСНО растворяется также и во всех органических жидкостях. В отсутствии воды он не полимеризуется.

Реакции формальдегида с различными соединениями многочисленны и очень разнообразны [5]. Первой стадией такого взаимодействия обычно является образование метилольных производных:

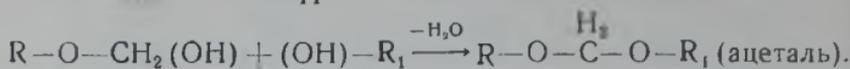
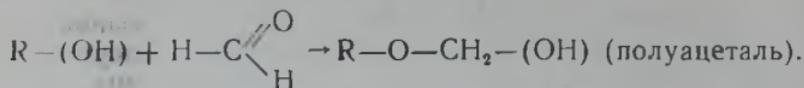


Возникающая гидроксильная группа обладает значительной реакционной способностью и может конденсироваться с какой-либо атомной группировкой, содержащей активный водород. В результате этой реакции появляется метиленовый мостик:

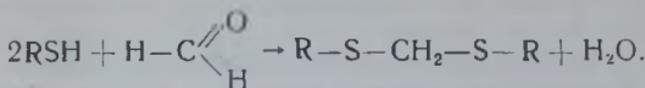


Такие же мостики могут возникать между различными группами одной и той же молекулы с образованием циклических соединений.

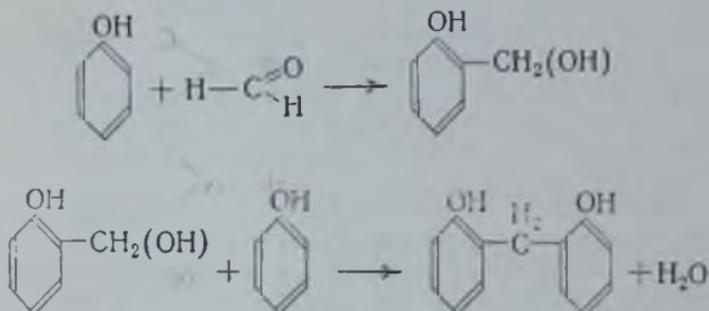
В качестве примеров реакций указанного выше типа можно привести взаимодействие формальдегида со спиртами, которое приводит к синтезу полуацеталей и ацеталей:



Аналогичным образом конденсируются при помощи HCHO молекулы, содержащие сульфгидрильные группы:



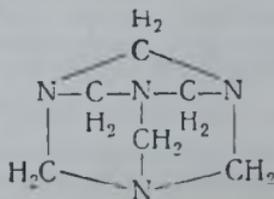
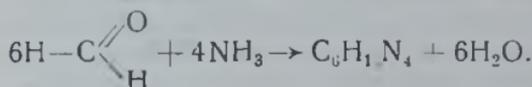
В соединениях фенольного типа реакция образования метиленовых мостиков протекает по следующей схеме:



С карбоксильной группой формальдегид в водной среде обычно не реагирует [5].

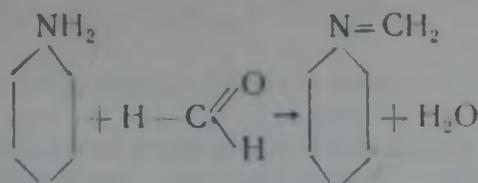
Для химии белков особенно важное значение имеет взаимодействие HCHO с молекулами, содержащими трехвалентный азот [2, 4].

Выделены и изучены соединения формальдегида и цианистого калия (KCN), гидросиламина (H₂N—OH), гидразина (H₂N—NH₂), фенилгидразина (C₆H₅—HN—NH₂) и др. С аммиаком HCHO образует гексаметиленetetрамин (уротропин):

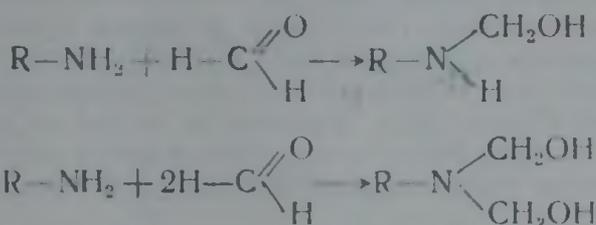


уротропин

Ароматические амины, например анилин, при взаимодействии с эквивалентным количеством формальдегида в отсутствие кислот и щелочных катализаторов образуют так называемые основания Шиффа:

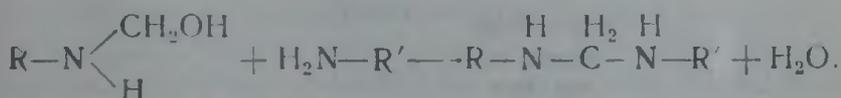


Для аминов жирного ряда реакции этого типа также возможны, однако более характерным является возникновение при взаимодействии с HCHO моно- и диметилольных производных [5].



Аналогичные метилольные производные образуют имино-группы, а также амиды кислот.

В результате их конденсации с аминами и амидами возникают межмолекулярные метиленовые мостики. Например:



Синтетически получен целый ряд соединений этого типа.

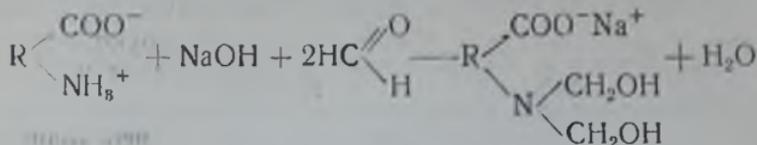
В рассмотренных схемах с формальдегидом взаимодействует незаряженная амино-группа $\text{R}-\text{NH}_2$. В кислой среде она превращается в ион $\text{R}-\text{NH}_3^+$ [6]. Поэтому при $\text{pH} < 7$ реакция между аминами и HCHO затруднена.

Амиды кислот и имино-группы ионизируются только при очень низких значениях pH . В связи с этим присутствие умеренного количества кислоты их реакции с формальдегидом не тормозит.

В результате взаимодействия с HCHO амино-группы теряют основной характер. Это явление широко используется при анализе аминокислот методом формольного титрования.

Характерной особенностью соединений этого типа является то, что они являются амфотерными ионами [6]. В отсутствие посторонних электролитов противоположно заряженные амино- и карбо-

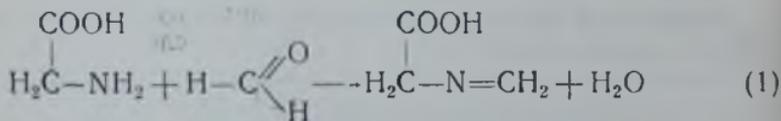
кислые группы их структуры образуют внутреннюю соль. Вследствие взаимодействия с HCHO в щелочной среде она разрушается:



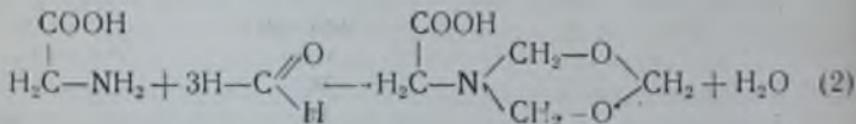
Таким образом, в присутствии формальдегида группа NH_2 аминокислоты блокирована и не препятствует определению карбоксила при помощи щелочи.

Чтобы формальное титрование было воспроизводимым и достаточно точным, анализ должен производиться в строго определенных условиях [5, 7, 8, 9]. Наилучшие результаты дает определение конечной точки потенциометрическим методом при помощи стеклянного электрода. На результаты титрования растворов иминокислот (пролина и оксипролина) добавление HCHO не влияет [9].

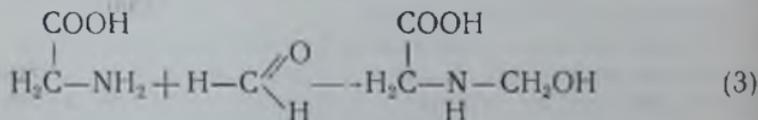
Многие вещества, образующиеся при взаимодействии формальдегида с аминокислотами, выделены в чистом виде, и строение их точно установлено. Ниже в качестве примера приводятся некоторые соединения, изолированные из продукта реакции гликоля и HCHO [5]:



метиленглицин



триформальглицин



оксиметилглицин

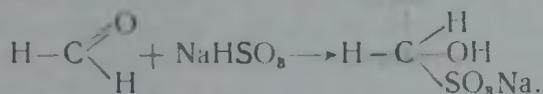
Все соединения между аминокислотами и формальдегидом, за исключением продуктов его взаимодействия с триптофаном и гистидином, расщепляются при нагревании в кислой среде [10].

2. ФИКСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА КОЛЛАГЕНОМ И ДРУГИМИ БЕЛКАМИ

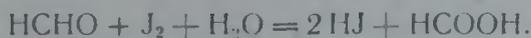
Упомянутые выше атомные группировки реагируют с формальдегидом также и в том случае, когда они составляют часть белковой молекулы.

Рассматривая связывание HCHO, прежде всего необходимо остановиться на вопросе о методах определения количества связанного формальдегида, а также на влиянии различных факторов на процесс его фиксации.

Чтобы определить количество HCHO, связанного белком, исследуемый образец обрабатывается кипящей сильной кислотой. В этих условиях основная масса формальдегида отщепляется, и он отгоняется с водяным паром или путем перегонки раствора и улавливается в сосуде с водой. Для устранения испарения HCHO из водного раствора к нему в некоторых случаях добавляют бисульфит натрия для образования альдегид-бисульфитного соединения по следующей реакции:



Отогнанный формальдегид определяется путем титрования в щелочной среде иодометрическим методом по следующему уравнению:



Особенно точные результаты получаются при осаждении HCHO димедоном [11]. Осадок высушивается и взвешивается [12].

Количество фиксированного формальдегида часто выражают в процентах от веса или в миллимолях на 1 г белка. Однако закономерности связывания HCHO становятся значительно более наглядными, если произвести расчет количества связанных молекул формальдегида в процентах от числа аминокислотных звеньев в структуре белка.

Средний вес такого звена в структуре коллагена равен 93,3 единицы молекулярного веса [6].

Допустим, что с коллагеном связано 2% HCHO. Это значит, что общий вес молекул формальдегида, фиксированных участком структуры коллагена с молекулярным весом 100 000, состоящим из 1064 аминокислотных остатков, будет равен 2000 (единиц молекулярного веса). Так как молекулярный вес HCHO равен 30, нетрудно подсчитать, что всего указанный участок структуры коллагена связал $2000 : 30 = 67$ молекул альдегида, то есть $(67 \cdot 100) : 1064 = 6,3\%$ от числа аминокислотных остатков. Такой метод выраже-

ния фиксации связанного формальдегида использован далее при рассмотрении экспериментальных данных, которые имеются по этому вопросу.

Общее поглощение коллагеном формальдегида может быть очень значительным.

В некоторых случаях сорбируется более 39% молекул НСНО от числа аминокислотных остатков, т. е. более 10% от веса белка [12]. Однако большая часть этого поглощенного формальдегида извлекается даже при легкой промывке водой, а также вместе с водой диффузион-

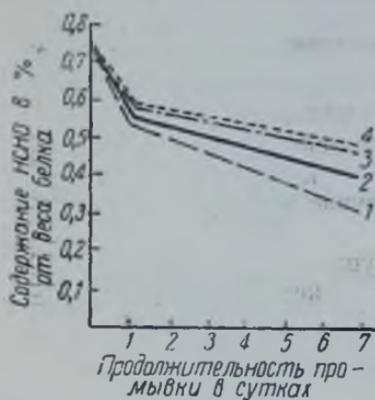


Рис. 88. Влияние различных промывок на содержание формальдегида в дерме кролика. Состав промывной жидкости:

- 1 — H_2SO_4 (1%) + $NaCl$ (5%); 2 — H_2O ;
3 — Na_2SO_4 (10%); 4 — NH_4OH (2,5%)

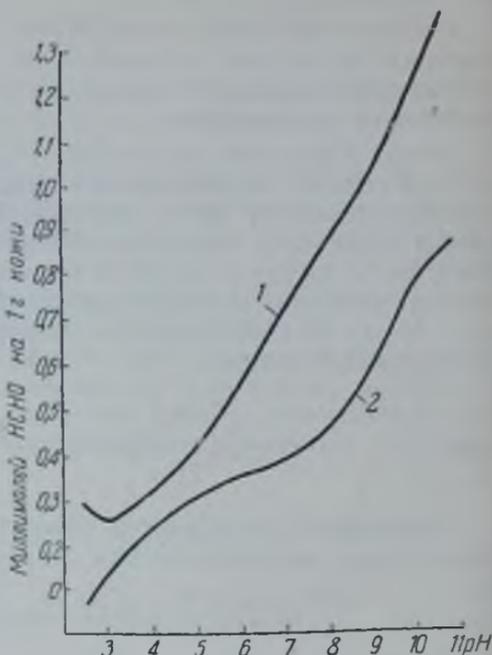


Рис. 89. Сорбция (1) и фиксация (2) формальдегида коллагеном

ного набухания при ее удалении из дермы путем прессования. С другой стороны, некоторое, значительно меньшее, количество НСНО связано с коллагеном достаточно прочно. При промывке водой, разбавленным раствором кислоты, водным раствором сульфата натрия или аммиаком оно удаляется из кожи очень медленно. Это показано на рис. 88 [36].

Влияние pH дубления на изменение общего количества формальдегида, сорбированного гольевым порошком, а также количества НСНО, которое не извлекается после промывки водой и сульфитом натрия, показано на рис. 89 [13].

Кривые рис. 89 подтверждают, что и общее поглощение формальдегида и его необратимое связывание гольевым порошком очень

сильно увеличиваются с повышением рН дубящего раствора. Это обусловлено тем, что в кислой среде группы боковых цепей белка, содержащие азот, заряжены. Как уже было отмечено, НСНО реагирует с группами основного характера при условии, если они не ионизированы.

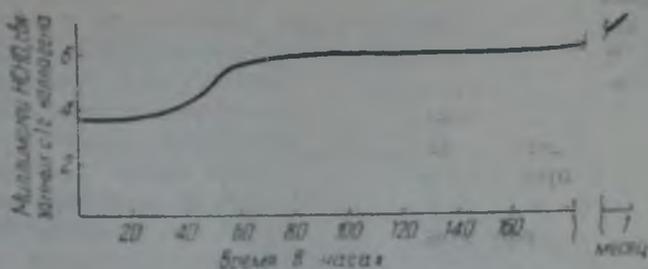


Рис. 90. Кинетика сорбции коллагеном НСНО

Помимо рН среды, на связывание формальдегида влияет также продолжительность дубления. При взаимодействии в кислой среде кажущееся равновесие между раствором и коллагеном устанавливается значительно медленнее, чем в случае обработки коллагена при рН 8 и выше [14].

Достигнутое равновесие названо кажущимся в связи с тем, что медленное поглощение формальдегида может быть обнаружено

даже через 1 месяц дубления, как это показано на рис. 90 [15]. Основная масса НСНО связывается в течение первых 30 минут. Излом на кривой кинетики сорбции является следствием того, что, помимо реакции, протекающей и завершающейся в первые часы обработки, возникает новый процесс, приводящий к поглощению НСНО, для которого характерен очень продолжительный индукционный период.

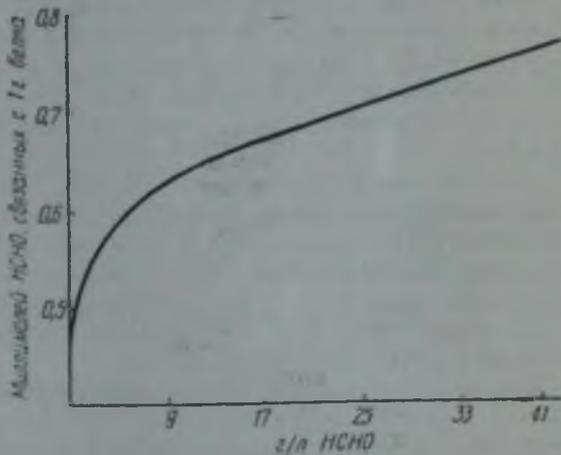


Рис. 91. Влияние концентрации на связывание коллагеном НСНО при рН 8

Далее будет показано, что этим вторым процессом является образование полимеров формальдегида — полиоксиметиленов. При повышении концентрации НСНО в дубящем растворе, а также при повышении температуры дубления, связывание форм-

альдегида коллагеном увеличивается. Об этом свидетельствуют кривые на рис. 91 [13] и рис. 92 [15].

Несколько возрастает сорбция НСНО коллагеном и в том случае, если в дубящем растворе присутствуют нейтральные соли, например хлористый калий или натрий и, особенно, хлористый кальций [15].

Дубящее действие формальдегида проявляется и в том случае, если обводненное голье обрабатывается газообразным НСНО [16].

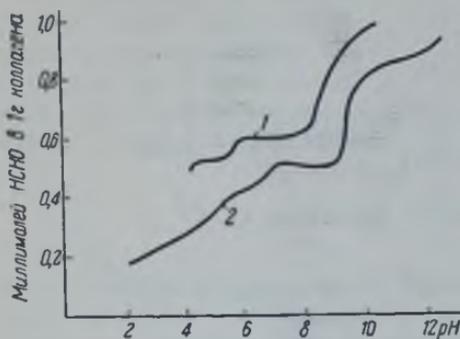


Рис. 92. Влияние pH на связывание НСНО коллагеном при 60° (1) и при 20° (2)

Аналогичное взаимодействие несомненно происходит и при обработке в отсутствие воды сухого коллагена, так как, в отличие от большей части других дубящих веществ, НСНО реагирует с гольем в спирте или в среде иной органической жидкости.

В табл. 100 приведены данные, характеризующие связывание формальдегида при использовании разных растворителей [13].

Цифры табл. 100 свидетельствуют о том, что из органических жидкостей коллаген по-

глощает очень много формальдегида, в некоторых случаях даже больше, чем из воды. В то же время количество прочно фиксированного НСНО во всех случаях не превышает 6—6,5 молекулы на 100 аминокислотных остатков, т. е. примерно такое же количество, которое связывается коллагеном из водного раствора при pH 11 и выше.

Формальдегид реагирует не только с коллагеном, но и с другими белковыми веществами. Некоторые сведения о количестве фиксированного НСНО приводятся в табл. 101 [12, 15, 17, 18]. Принято, что средний молекулярный вес аминокислотного остатка желатины равен 93,3 кератина — 117, фибронна — 82,5 и казеина — 120.

Данные табл. 101 показывают, что фибронин связывает много меньше НСНО, чем другие белки.

Наряду с данными, относящимися к взаимодействию формальдегида с растворами казеина, в эту таблицу включен показатель, характеризующий фиксацию НСНО казеиновой массой в условиях производства галалита [17]. Как указывает П. Г. Григорьев, она отличается незначительным содержанием воды (от 20 до 35%). Перед обработкой НСНО казеиновая масса подвергается прессованию при подогреве. В процессе дубления формальдегид диффундирует в галалитовые пластины очень медленно. Продолжительность проникновения НСНО зависит от их толщины. Так, для пластины

Таблица 100

Связывание гольевым порошком формальдегида, растворенного в различных жидкостях (2 г гольевого порошка обрабатывались в течение одних суток в 100 см³ раствора)

Раствор, использованный для дубления	Метод удаления слабо связивающего НСНО	Связывание НСНО		
		молекул в % от числа аминокислотных остатков	в % от веса белка	
Водный раствор фосфата (конц. НСНО 1%): рН 8,0	Двукратное ополаскивание в 50 см ³ воды	7,9	2,5	
	рН 8,0	Тщательная промывка водой и раствором Na ₂ SO ₃	3,8	1,2
	рН 11,9	Двукратное ополаскивание в 50 см ³ воды	13,2	4,2
	рН 11,9	Тщательная промывка водой и раствором Na ₂ SO ₃	7,6	2,4
Этиловый спирт 90% (конц. НСНО 1%): рН 8,04	Двукратное ополаскивание этиловым спиртом	5,5	1,7	
	рН 8,04	Промывка 1 сутки в 100 см ³ этилового спирта	4,1	1,3
	рН 12,56	Двукратное ополаскивание этиловым спиртом	11,2	3,5
	рН 12,56	Промывка 1 сутки этиловым спиртом	6,5	2,0
Хлороформ (конц. НСНО 0,95%)	Двукратное ополаскивание хлороформом	18,0	5,7	
	То же	Промывка хлороформом 1 сутки	5,8	1,8
Бензол (конц. НСНО 0,19%)	Двукратное ополаскивание бензолом	14,9	4,7	
	То же	Промывка в бензоле в течение суток	12,3	3,9
.	Сушка в вакууме при 100° (или ополаскивание водой)	6,1	1,9	

в 3 мм требуется 6 суток, 3—5 мм — 9 суток, 5—9 мм — 14 суток. Для завершения дубления более толстых пластин требуется иногда несколько месяцев.

Таблица 101

Связывание формальдегида различными белками

Название белка и условия дубления	Связывание HCHO	
	в % от веса белка	молекул HCHO на 100 аминокислотных остатков
Желатина (конц. HCHO 5%, pH 8, дубление 1 сутки)	0,97	3,1
То же (pH 11)	2,11	6,7
Кератин шерсти (конц. HCHO 1%, pH 4)	0,75	2,9
То же (конц. HCHO 5%, pH 4, темп. 70°)	3,3	13,0
То же (конц. HCHO 1%, pH 8)	0,9	3,5
То же (pH 12)	2,1	8,3
Фиброин шелка (конц. HCHO 1%, pH 3,8)	0,2	0,6
То же (pH 8,2)	0,3	0,9
То же (pH 12)	0,5	1,5
Казеин (конц. HCHO 3%, pH 4,0)	1,35	5,4
То же (конц. HCHO 2%, pH 4), дубление ~14 суток (производство гала-лита)	4,0	16,1
Казеин (конц. HCHO 3%, pH 12)	2,4	9,6

В табл. 101 приведены данные относительно фиксации HCHO только немногими белками. Однако совершенно несомненно, что аналогичное взаимодействие происходит и при обработке любого другого белкового вещества. Об этом свидетельствует изменение их свойств при формализовании.

3. ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНЬ, АДСОРБИРОВАННЫЕ В СТРУКТУРЕ КОЖИ, ВЫДУБЛЕННОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Как уже было отмечено выше, формальдегид, сорбированный коллагеном, образует по крайней мере две фракции: а) слабо связанную, поддающуюся отмыванию водой, отщепляющуюся при действии сульфита, испаряющуюся при нагреве в вакууме; б) прочно

связанную, теряющую связь с белком только одновременно с его разрушением при нагреве в растворе сильных кислот.

Заслуга выяснения механизма сорбции слабо связанной фракции принадлежит советским исследователям. А. Л. Зайдес показала, что на рентгенограммах коллагеновых пучков, обработанных формальдегидом, возникают новые, очень интенсивные интерференции [19]. Аналогичное явление было обнаружено И. И. Соколовым при исследовании пленок формализованной желатины [20].

Эти дополнительные пятна на рентгенограммах точно соответствуют интерференциям кристаллического продукта полимеризации формальдегида — полиоксиметилена. Расположение пятен показывает, что цепь главных валентностей образовавшегося полимера ориентирована перпендикулярно к направлению коллагенового волокна.

Как уже было отмечено, в растворах НСНО всегда присутствует некоторое количество продуктов полимеризации, имеющих сравнительно небольшой молекулярный вес.

Если бы появление кристаллического полиоксиметилена в структуре коллагена, обработанного НСНО, объяснялось ориентированной адсорбцией его полимеров из раствора, этот процесс протекал бы без индукционного периода. Кривая на рис. 90 свидетельствует о том, что характерной особенностью реакции дополнительного связывания НСНО как раз и является очень продолжительный индукционный период (до 30 час.). Поэтому можно считать более вероятной ориентированную полимеризацию в структуре самого коллагена в результате ориентированного присоединения молекул мономера, т. е. формальдегида. А. Л. Зайдес обнаружила аналогичную ориентированную адсорбцию ионов ряда неорганических солей, приводящую к их кристаллизации в структуре коллагена [21].

Характерной особенностью простых полиоксиметиленов, молекулы которых состоят не более чем из 100 частиц мономера, является то, что они обладают некоторой растворимостью в воде. Этим объясняется возможность удаления слабосвязанного НСНО из кожи, выдубленной формальдегидом, в результате ее промывки водой. После такой обработки формализованных коллагеновых пучков на рентгенограммах исчезают интерференции, обусловленные ориентированными молекулами полиоксиметиленов.

Отмывка слабосвязанного формальдегида не приводит к раздубливанию кожи. Температура сваривания ее после обработки водой не снижается. В то же время формирование объема кожи, которое характеризуется потерей способности съеживаться при высыхании, в результате промывки несколько ослабляется. Это показано в табл. 102.

Увеличение формирования объема кожи формальдегидного дублиния в результате присутствия в ней полиоксиметиленов обусловлено не только образованием дополнительных связей в структуре коллагена, но и появлением в его структуре высокодисперс-

Таблица 102

Влияние промывки кожи, выдубленной формальдегидом, на температуру сваривания и формирование объема при высушивании

Характеристика образцов	Температура сваривания в °	Объем после высушивания в % от объема обводненного голья
Голье из кожного покрова овцы	66	24
Кожа из того же голья, выдубленная НСНО (конц. 5%, рН 7,9, дубление 3 суток)	88	51
То же, после промывки в воде в течение 5 суток .	89	45

ного наполнителя, что также в некоторой степени уменьшает подвижность белковых молекул. С. Я. Вейлер и Р. Д. Гольдфарб обнаружили, что введение высокодисперсных сыпучих наполнителей в студни желатины до некоторой степени уменьшает их деформируемость [22].

4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С КОЛЛАГЕНОМ

В связи с тем, что эффект дубления формальдегидом не исчезает после удаления из кожи полиоксиметиленов, совершенно очевидно, что он обусловлен той фракцией НСНО, которая образовала с белком прочное химическое соединение. Помимо прочности связывания, об этом свидетельствует значительный тепловой эффект реакции. Положительный тепловой эффект взаимодействия НСНО (конц. 1%) с желатиной при рН 6,9 составляет 10,9 калории на 1 г белка [23].

Как было показано выше, в результате реакций с НСНО могут возникнуть ковалентные связи между многими группами структуры белка. Так как эти группы имеют различный характер, необходимо выбрать те реакции, которые приводят к образованию выдубленной кожи.

Из атомных группировок молекулы коллагена, не содержащих азота, с формальдегидом могут взаимодействовать гидроксильные группы: фенольные (в остатках тирозина) и спиртовые (в остатках оксипролина, оксизина, треонина и серина). Можно утверждать, что эти реакции, даже если они и протекают в процессе дубления, имеют побочный характер. Синтезу ацеталей и полуацеталей способствует подкисление раствора [2]. Точно так же в присутствии кислоты усиливается взаимодействие между веществами фенольного характера и формальдегидом. Кривые рис. 89 свидетельствуют

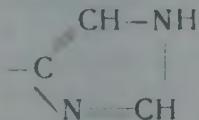
том, что с повышением кислотности связывание НСНО коллагеном очень сильно уменьшается.

В структуре фибрина шелка много спиртовых и фенольных гидроксидов [6]. Как показано в табл. 101, шелк сорбирует в несколько раз меньше формальдегида, чем все остальные белки. В результате зольения количество гидроксильных групп в структуре коллагена уменьшается примерно в 2 раза [6]. Эффект дубления при этом не исчезает и не ослабляется. Это подтверждают следующие цифры:

Обработка нативной дермы перед дублением (рН 11, конц. 5%)	Температура сваривания кожи, выдубленной НСНО, в°
Промывка в воде	86
Зольение 5 суток и нейтрализация	87
" 10 " "	86
" 20 " "	87

В структуре коллагена и белков, фиксирующих формальдегид в больших количествах, чем фибрин (см. табл. 101), имеется значительное число групп основного характера. Так, коллаген содержит 3,4 остатка лизина и оксилизина, 5,4 остатка аргинина и 5 остатка гистидина на каждые 100 аминокислотных звеньев.

Атомы азота имидазольной группы остатка гистидина с формальдегидом не реагируют [10]. Это подтверждается тем, что после обработки НСНО белки образуют с диазобензолсульфокислотой в присутствии Na_2CO_3 соединение красного цвета. Эта реакция характерна для веществ, в которых присутствует имидазольная группа:



Реакции с формальдегидом боковых цепей аминокислотных остатков лизина и аргинина способствует подавление их ионизации. Это происходит при повышении рН раствора. В отсутствие НСНО амино-группы остатков лизина постепенно теряют заряд при повышении рН от 7,5 до 11,5, а гуанидиновые группы аргинина — при рН выше 11,5 [6]. На рис. 93 показано, что повышение рН дубящего раствора приводит к постепенному повышению связывания формальдегида [12]. В интервале значений рН 7—8 на кривой сорбции формальдегида есть излом. В этой зоне рН реагирует с формальдегидом основная масса аминогрупп лизина [5, 13, 14]. Число молекул НСНО, прочно связывающегося с коллагеном при рН 7—8, равно 3,8% от числа аминокислотных звеньев его структуры.

Как отмечено выше, на долю остатков лизина и оксилизина в составе коллагена приходится 3,4% всех аминокислотных звеньев.

Таким образом, имеется соответствие между числом фиксированных молекул формальдегида и количеством групп основного характера, могущих реагировать с ними при рН 7—8. Столь же закономерным является уменьшение связывания НСНО в результате

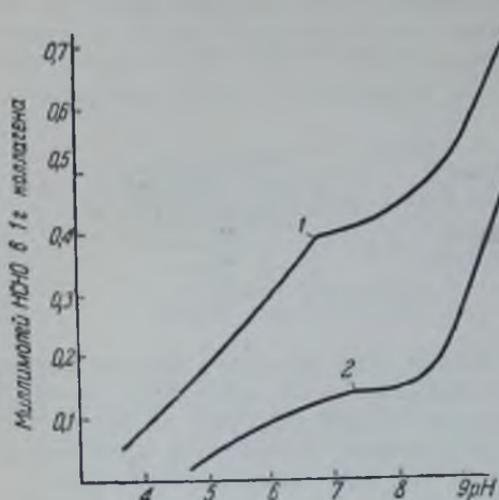


Рис. 93. Влияние рН на связывание НСНО коллагеном (1) и дезаминированным коллагеном (2)

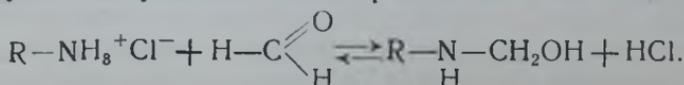
дезаминирования, как это изображено на рис. 93 [13]. После обработки азотистой кислотой, в условиях рассматриваемого опыта было разрушено 1,9% остатков лизина от общего числа аминокислотных звеньев. Как показывают кривые на рис. 93, число молекул формальдегида, фиксированных при рН 7—8, в результате дезаминирования сократилось на 2,3 миллимоля в каждом грамме коллагена, что примерно соответствует уменьшению числа amino-групп остатков лизина.

В результате полного разрушения остатков лизина в молекуле коллагена путем дезаминирования, с белком при рН 8 связывается только 0,2 молекулы НСНО на каждые 100 аминокислотных звеньев [14].

При рН 12, т. е. в условиях, когда реагируют не только основные группы лизина, но и гуанидиновые группы аргинина, с коллагеном связывается 9 молекул формальдегида на каждые 100 аминокислотных остатков.

Коллаген содержит 8,8 группы лизина, оксилизина и аргинина на каждые 100 аминокислотных остатков. И в этом случае имеется соответствие между фиксацией НСНО и числом незаряженных групп основного характера.

На основе приведенных выше данных можно сделать вывод, что в нейтральной и щелочной среде большая часть прочно связанного формальдегида фиксирована группами боковых цепей коллагена, имеющими основной характер. Несмотря на то, что подавление их ионизации способствует взаимодействию с формальдегидом, некоторое число таких групп реагирует с НСНО и в кислой среде. В этих условиях устанавливается равновесие:



При повышении концентрации формальдегида в растворе и увеличении продолжительности дубления равновесие сдвигается в направлении образования продукта взаимодействия белка с НСНО . Это показано в табл. 103 [14].

Таблица 103

Связывание коллагеном формальдегида и серной кислоты из их смеси (2 г голевого порошка обрабатывались в 50 см³ H_2SO_4 конц. 0,1N в смеси с различным количеством НСНО)

Концентрация НСНО в %	Количество экв кислоты, связанных 100 аминокислотными остатками в структуре коллагена	Количество молекул НСНО , связанных со 100 аминокислотными остатками в структуре коллагена
0	9,0	0
1	8,2	0,7
2	7,8	1,9
5	7,3	3,5
10	6,9	4,8

Суммарное поглощение НСНО и H_2SO_4 значительно превышает кислотную емкость коллагена. Это свидетельствует о том, что в кислой среде значительная часть формальдегида, помимо групп основного характера, реагирует также и с какими-то иными атомными группировками.

Степень вытеснения НСНО из его соединения с группами коллагена, имеющими основной характер, зависит от силы кислоты. Об этом свидетельствуют данные, которые приводятся ниже [9]:

Кислота	Уменьшение кислотной емкости в результате дубления формальдегидом в %
Соляная	16,27
Серная	12,12
Дихлоруксусная (конст. дисс. $5 \cdot 10^{-2}$)	12,22
Щавелевая (конст. дисс. $3,8 \cdot 10^{-2}$)	14,16
Хлоруксусная (конст. дисс. $1,5 \cdot 10^{-3}$)	21,61
Муравьиная (конст. дисс. $2,1 \cdot 10^{-4}$)	25,77
Уксусная (конст. дисс. $1,7 \cdot 10^{-5}$)	39,41
Пропионовая (конст. дисс. $1,3 \cdot 10^{-5}$)	51,67

С. И. Соколов и Р. И. Фельдман обнаружили, что изоэлектрическая точка коллагена, определенная методом электроосмоса, в результате дубления НСНО понизилась с рН 4,75 до рН 4,32 [24].

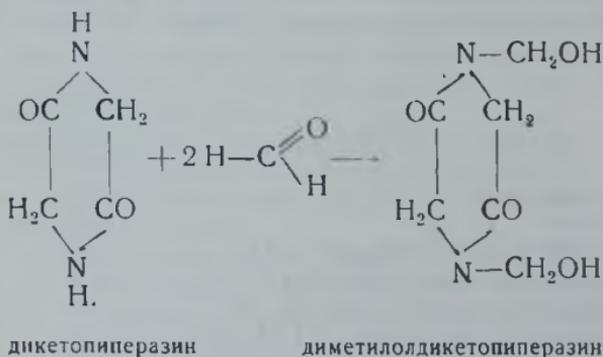
Блокировка групп основного характера, которая происходит при дублении формальдегидом, уменьшает связывание с коллагеном других веществ, реагирующих с теми же группами, например кислотных красителей [9].

Важным условием, дающим возможность констатировать влияние формалирования на электрохимические свойства коллагена, выдубленного HCHO в кислой среде, является увеличение продолжительности этой обработки. После кратковременного воздействия формальдегида на белок этот эффект обнаружить не удается [15, 25].

В щелочной среде изменение электрохимических свойств коллагена, происходящее в результате обработки HCHO, проявляется чрезвычайно отчетливо, независимо от продолжительности дубления и метода исследования. Благодаря блокировке групп структуры белка, имеющих основной характер, реакционная способность карбоксиллов в остатках аспарагиновой и глутаминовой кислот возрастает [15]. Поэтому метод формольного титрования применяется не только к аминокислотам, но и к белкам [7,8]. Однако следует всегда учитывать, что на результаты формольного титрования белков могут оказывать влияние многие побочные реакции, не всегда поддающиеся учету [26].

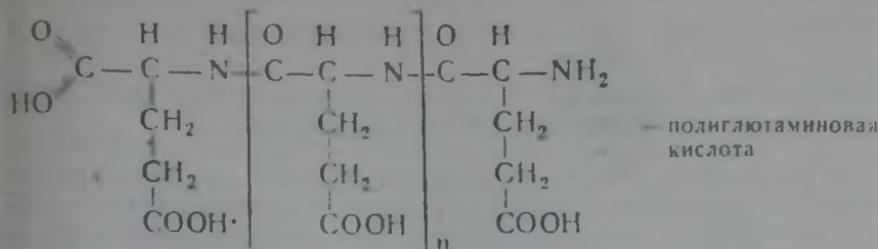
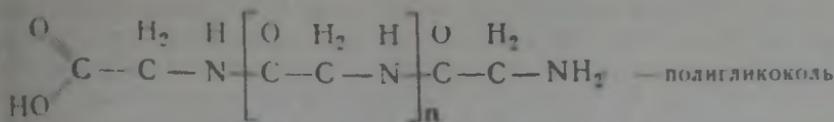
Из всех атомных групп структуры белка, содержащих азот, наиболее многочисленной является пептидная. Исследование фиксации формальдегида соединениями, не имеющими других полярных групп, кроме пептидных, показывает, что в некоторых случаях они могут участвовать в связывании HCHO.

Установлено, например, что дикетопиперазин присоединяет две молекулы формальдегида [5].



А. Б. Пакшвер указывает на возможность взаимодействия HCHO с группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ полиамидных смол [27].

В отличие от группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ дикетопиперазина и полиамидных смол, пептидные группы полигликоколя и полиглутаминовой кислоты с формальдегидом не реагируют [28]:



Однако из этого обстоятельства совершенно не вытекает, что группы $-\text{CO}-\text{NH}-$, образованные иными аминокислотными парами полипептидных участков белковой молекулы, ни при каких условиях не будут фиксировать формальдегид.

Присоединение формальдегида к пептидным связям белка подтверждается также тем, что сваривание коллагена перед дублированием приводит к увеличению фиксации НСНО . В то же время излом кривой связывания, который расположен обычно при рН 7—8, перемещается в направлении более низких значений рН. Это показано на рис. 94 [15].

При сваривании коллагена нарушается взаимодействие между смежными белковыми пептидными группами и увеличивается их реакционная способность [6].

Амиды остатков глютаминовой и аспарагиновой кислот также обладают способностью присоединять формальдегид. Полиглютамин, образующийся в результате превращения карбоксильных групп полиглютаминовой кислоты в амид, сорбирует значительное количество формальдегида [28]. В ряде случаев установлено, что отщепление амидных групп уменьшает связывание формальдегида многими белками, особенно в кис-

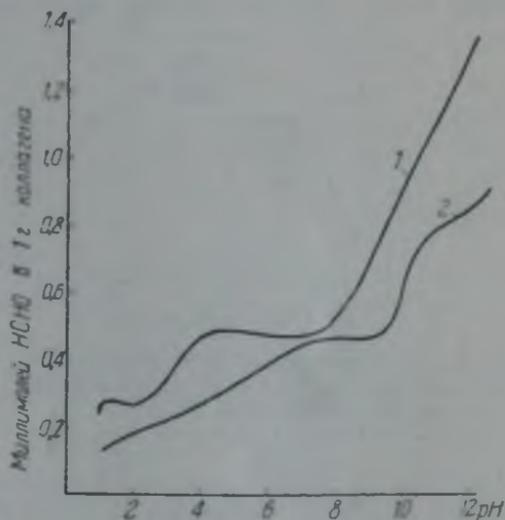


Рис. 94. Влияние рН на сорбцию НСНО сваренным коллагеном (1) и аналогичным препаратом, не подвергнутому нагреванию (2)

лой среде. Однако при дублении коллагена эта реакция особого значения не имеет, так как значительного уменьшения связывания формальдегида препаратами коллагена, подвергнутыми длительному золению, до сих пор обнаружено не было. При золении большая часть амидных групп структуры коллагена отщепляется [6, 29]. Почти полностью отсутствуют амидные группы и в желатине, которая также связывает значительное количество НСНО.

5. ОБРАЗОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ МОСТИКОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОЛЛАГЕНА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Формальдегид не только образует химические и адсорбционные соединения с функциональными группами молекулы белка, но и производит дубящее действие, которое всегда обусловлено появлением дополнительных межмолекулярных связей в белковой структуре.

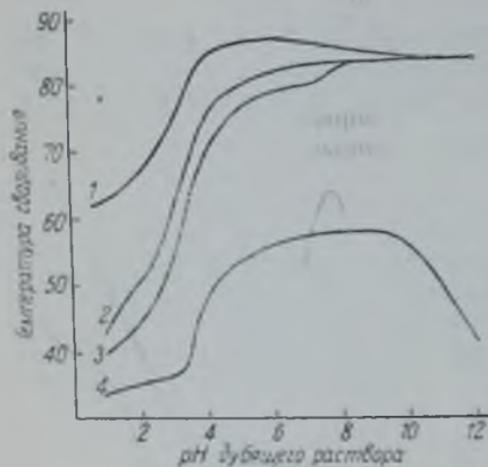


Рис. 95. Влияние обработки растворами НСНО на температуру сваривания коллагена. Концентрация НСНО: 1 — 5%; 2 — 1%; 3 — 0,5%; 4 — 0%

Выше в главе I, были приведены прямые доказательства значительного увеличения молекулярного веса частиц в растворе альбумина при добавлении к нему формальдегида. Многочисленные данные, свидетельствующие об изменении свойств дермы в результате образования при дублении НСНО дополнительных межмолекулярных мостиков, были уже неоднократно использованы при рассмотрении общих закономерностей дубления (см. главу I).

Этим процессом объясняется также замедление диспергирования гольевого порошка при помощи шаровой мельницы, которое происходит в результате его обработки формальдегидом [30]. Образование дополнительных связей между смежными молекулами коллагена вследствие его взаимодействия с НСНО подтверждается также данными относительно влияния обработки формальдегидом при разных значениях pH на температуру сваривания и степень набухания дермы. Эти данные приводятся на рис. 95 и 96 [15].

Повышение температуры сваривания дермы происходит не только при дублении в водном растворе, но и при обработке формальдегидом, растворенным в органических жидкостях. Это подтверждают следующие данные табл. 104, полученные при дубле-

нии растворами НСНО концентрации 1—2% в течение одних суток [14].

Таблица 104

Повышение температуры сваривания коллагена при обработке формальдегидом в разных растворителях

Растворитель	Температура сваривания	
	до дубления	после дубления
Вода	69	89
Этиловый спирт	78	91
Ацетон	71	91,5
Метиловый спирт	70	92,0
Диоксан	61—83 (нечетко)	87

В среде органических жидкостей формальдегид не полимеризуется. Поэтому приведенные выше данные являются еще одним подтверждением того, что дубящими свойствами обладает формальдегид в виде мономера. Дополнительные межмолекулярные связи в структуре белка при дублении формальдегидом в щелочной среде образуются очень быстро в течение первых часов обработки.

Еще быстрее протекает дополнительное молекулярное скрепление при взаимодействии с НСНО тонких пленок желатин. В результате растяжения таких пленок в смеси воды и этилового спирта белковые молекулы структуры желатин ориентируются в направлении растяжения. Эта ориентация сохраняется при высушивании и исчезает в течение нескольких минут при повторном размачивании в воде. При размачивании в растворе НСНО (конц. 15%) ориентация уже не исчезает [9]. Это свидетельствует о чрезвычайно быстром образовании дополнительных межмолекулярных связей.

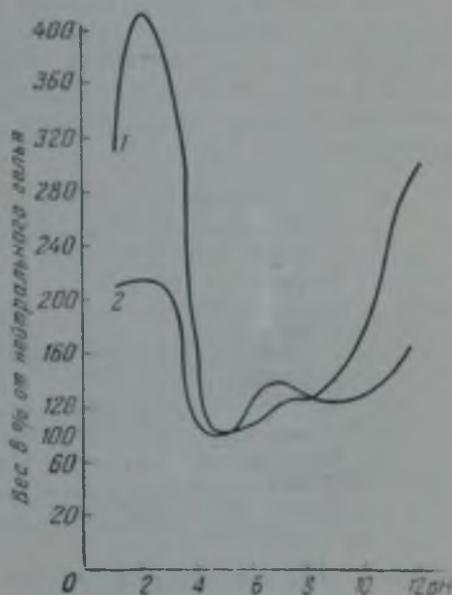


Рис. 96. Влияние дубления НСНО на степень набухания коллагена: 1 — голье; 2 — формализованный коллаген

15%) ориентация уже не исчезает [9]. Это свидетельствует о чрезвычайно быстром образовании дополнительных межмолекулярных связей.

Как уже было отмечено, температура сваривания кожи, выдубленной формальдегидом, в результате длительной промывки не понижается. Это также показывает, что «мостики» возникают только при химической реакции белка с мономерными молекулами НСНО. Однако и образование химического соединения между формальдегидом и коллагеном не всегда вызывает появление дополнительных межмолекулярных мостиков. Например, увеличение связывания НСНО при дублении в растворе хлористого кальция не только не способствует повышению температуры сваривания кожи, но даже приводит к ее снижению [15].

Присутствие в растворе солей аммония, которые при взаимодействии с формальдегидом превращаются в уротропин, вообще препятствует дублению. Температура сваривания голя в смесях, содержащих 1—2 моля сульфата аммония на каждый моль НСНО, совсем не повышается [14].

Образование каждого метиленового мостика в структуре коллагена в результате дубления НСНО сопровождается отщеплением одной молекулы воды. Это отражается на увеличении веса белка, которое происходит при реакции с формальдегидом. Если бы отщепления воды не происходило, вес продукта взаимодействия был бы равен суммарному весу исходного белка и присоединившегося формальдегида. В результате появления метиленовых мостиков и отщепления воды вес продукта реакции снижается, как это было экспериментально подтверждено путем следующего расчета, сделанного по данным относительно взаимодействия формальдегида с казеином [5].

Вес безводного казеина в г:	
до дубления	100
после дубления	102,76
Увеличение веса в г	2,76
Связано НСНО:	
в г	3,64
молекул на 100 аминокислотных остатков	12,1
Отщепилось г Н ₂ О	0,88
" молекул Н ₂ О на 100 аминокислотных остатков	4,9
Число метиленовых мостиков на 100 аминокислотных остатков	4,9
Число групп СН ₂ ОН на 100 аминокислотных остатков	7,2

Число образовавшихся метиленовых мостиков соответствует числу аминокислотных остатков лизина в структуре казеина.

Те же самые группы имеют первостепенное значение при образовании дополнительных межмолекулярных мостиков в процессе взаимодействия формальдегида с коллагеном. Об этом свидетельствуют данные относительно влияния дезаминирования коллагена на изменение его свойств в результате дубления НСНО [14]. Это показано в табл. 105.

Таблица 105

Влияние дезаминирования на изменение свойств коллагена в результате дубления HCHO

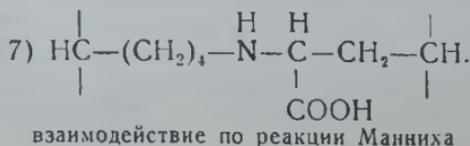
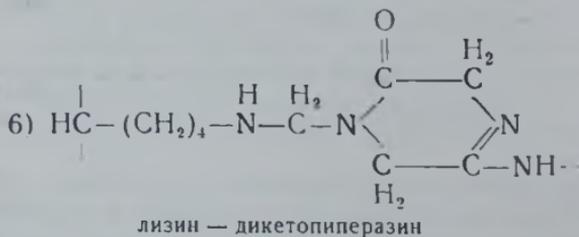
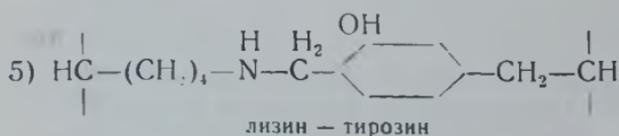
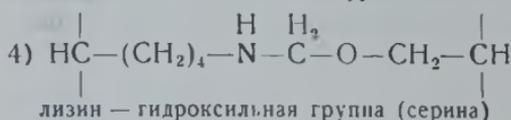
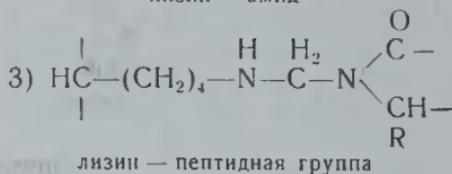
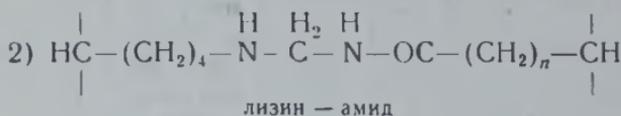
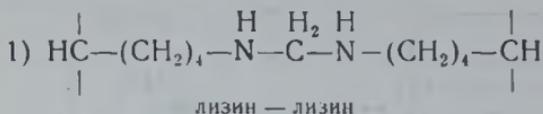
Препарат	pH дубящего раствора	Количество молекул свлязного HCHO на 100 аминокислотных остатков	Температура сваривания	Расщепление в трипсине в %	Обволакивание: H ₂ O на 1 г белка	Примечания
Коллаген до дубления	—	0	69	12	2,3	Дубление 14 суток, конц. HCHO 20%
Дезаминированный коллаген	—	0	70	60	2,2	
Коллаген + HCHO	1,5	3,9	81	0	3,6	
Дезаминированный коллаген + HCHO	1,5	3,5	57	65	3,7	
Коллаген + HCHO	8	2,9	8,9	0	1,7	
Дезаминированный коллаген + HCHO	8	0,2	70	54	2,5	
Коллаген + HCHO	11	6,7	90	0	1,8	Температура сваривания дезаминированного голяя при pH 13 53
Дезаминированный коллаген + HCHO	11	2,6	70	52	4,2	
Коллаген + HCHO	13	8,8	91	1	1,7	
Дезаминированный коллаген + HCHO	13	4,3	68	63	5,6	

Цифры табл. 105 подтверждают, что при pH 8, т. е. в условиях, способствующих взаимодействию остатков лизина с HCHO, их разрушение полностью устраняет дополнительное молекулярное скрепление и очень сильно уменьшает фиксацию формальдегида. Хотя в кислой среде при условии длительного дубления в концентрированном растворе к коллагену так же, как и к дезаминированному препарату, присоединяется значительное количество HCHO, эффект молекулярного скрепления обнаруживается лишь при наличии остатков лизина.

В сильнощелочной среде, при pH 13, фиксация дезаминированным коллагеном формальдегида происходит в результате его присоединения к остаткам аргинина. Эта реакция, повидимому, приводит к образованию лишь очень небольшого числа метиленовых межмолекулярных мостиков. Об этом свидетельствует некоторое повышение температуры сваривания препарата после дубления по сравнению с температурой сваривания дезаминированного коллагена при том же значении pH.

Мостики, образованные с участием остатков аргинина, расщеплению препарата трипсином, а также значительному набуханию в щелочной среде не препятствуют.

Таким образом, дубящее действие формальдегида в основном обусловлено появлением мостиков, в которых участвуют остатки лизина (и оксилизина). Исходя из реакций между формальдегидом и различными функциональными группами, можно допустить возникновение следующих типов метиленовых мостиков, примыкающих к амино-группе остатка лизина:



Вероятность образования всех этих мостиков очень различна.

В каждом участке молекулы коллагена, состоящем из 1000 аминокислотных звеньев и имеющем протяженность 2850 Å, содержится 34 остатка лизина и оксилизина. Таким образом, среднее расстояние между ними по длине молекулы коллагена составляет 84 Å. Поэтому вероятность расположения двух аминокислотных остатков лизина в смежных цепях таким образом, чтобы между ними мог возникнуть метиленовый мостик протяженностью 2,9 Å, очень невелика.

Если бы метиленовые мостики были расположены между двумя остатками лизина, количество молекул формальдегида, фиксируемое при значениях pH 7–8, было бы равно примерно половине числа этих остатков. Выше было показано, что количество молекул НСНО, связываемых коллагеном в интервале pH 7–8, очень близко к общему числу остатков лизина. Это несоответствие также свидетельствует о том, что образование при дублении НСНО метиленовых мостиков между двумя остатками лизина нетипично и мало вероятно. Точно так же не могут иметь значения метиленовые мостики, соединяющие остатки лизина с боковыми цепями остатков тирозина и аргинина. Один остаток тирозина в молекуле коллагена приходится в среднем на 410 Å. Среднее расстояние между звеньями гистидина составляет 570 Å.

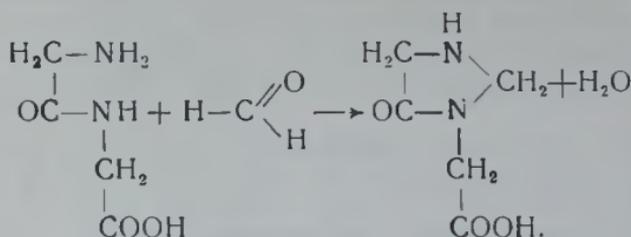
Значительно более вероятным является образование метиленовых мостиков между остатками лизина и спиртовыми гидроксилами смежных белковых молекул (тип 4). В структуре нативного коллагена эти группы достаточно многочисленны. Однако, повидимому, имеются какие-то причины, препятствующие их участию в молекулярном скреплении смежных молекулярных цепей белка.

Установлено, что в процессе зольения коллагена амиды карбоксильных групп его структуры почти полностью разрушаются. В то же время количество спиртовых гидроксильных групп уменьшается примерно в 2 раза [6].

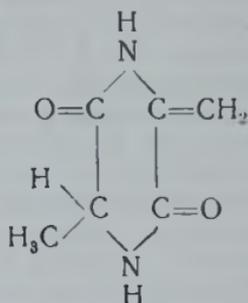
Если бы превращение голя в выдубленную кожу в результате обработки формальдегидом было обусловлено образованием метиленовых мостиков по типу 2 (с амидом) или по типу 4 (со спиртовым гидроксидом), зольение должно было бы привести к значительному ослаблению эффекта дубления. Этого не происходит.

Те же геометрические соображения, которые свидетельствуют о малой вероятности образования метиленовых мостиков по типам 1 и 5, могут быть приведены для доказательства того, что при дублении коллагена формальдегидом посредством мостика $—CH_2—$ связываются аминокислотные группы остатков лизина и группы $—CO—NH—$ полипептидных участков или дикетопиперазиновых циклов молекулы коллагена. Пептидные группы, примыкающие к остаткам пролина или оксипролина, в фиксации НСНО участвовать не могут.

Возможность образования метиленовых мостиков, примыкающих одновременно к амино- и пептидным группам, установлена. Такой мостик образуется, например, при взаимодействии амино- и пептидной групп глицилглицина с формальдегидом [5].



Известны также случаи возникновения метиленовых мостиков между двумя группами $-\text{CO}-\text{NH}-$. Продукт взаимодействия формальдегида и метиленметилдикетопиперазина имеет характер студнеобразной клейкой массы, набухающей в холодной воде и растворимой в горячей [31]. При высыхании это вещество образует пленки.



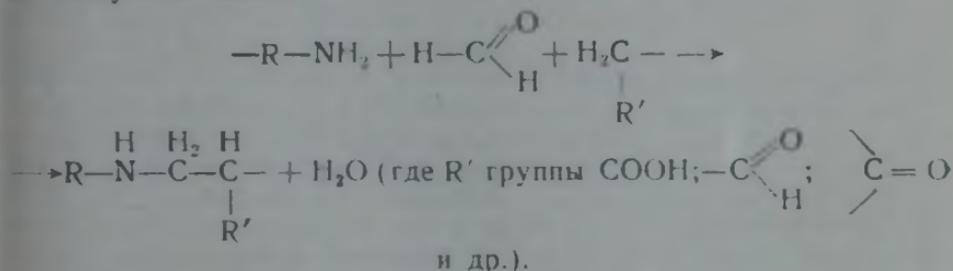
метиленметилдикетопиперазин

Совершенно очевидно, что в данном случае произошла конденсация в результате образования метиленовых мостиков между молекулами циклопептидов. Свойства продукта конденсации указывают на то, что он имеет коллоидный характер. А. Б. Шакшвер приводит некоторые данные, свидетельствующие о возможности возникновения метиленовых мостиков в продукте взаимодействия формальдегида и полиамидных смол [27]. Как уже было отмечено, формальдегид может присоединиться к группам $-\text{CO}-\text{NH}-$ молекулярных цепей полиамидов. Если такая обработка производится без подогрева, температура плавления смолы понижается, а растворимость в ряде органических жидкостей (например, в крезоле, муравьиной кислоте и др.) увеличивается. Это свидетельствует о том, что присоединение формальдегида привело к нарушению части водородных межмолекулярных связей в структуре полиамида.

Совершенно иной результат получается, если смолу, обработанную НСНО , подвергнуть дополнительному прогреву до $150\text{--}200^\circ$. Температура плавления полиамидных волокон и пленок при этом возрастает на 100° , а их растворимость в метакрезоле полностью исчезает. Это является результатом образования метиленовых мостиков между группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ молекул полиамидной смолы.

В главе I было отмечено, что метилирование коллагена, по всей вероятности, приводит к замещению водорода амино-группы некоторых пептидных связей на группу CH_3 [32]. Метилированная пептидная связь в образовании метиленовых мостиков участвовать не может, поэтому температура сваривания такого препарата в результате его дубления формальдегидом повышается лишь очень незначительно [12]. Вместе с тем заметного уменьшения фиксации НСНО не происходит. Блокировка пептидных связей в результате обработки коллагена НСНО подтверждается также тем, что после дубления формальдегидом биуретовая реакция на группу $-\text{CO}-\text{NH}-$ дает отрицательные результаты [33].

Среди различных возможных типов межмолекулярных мостиков, мыслимых в структуре белка, нельзя также игнорировать соединений, образующихся по схеме реакции Манниха [34]. Согласно этой реакции, обработка НСНО или другими альдегидами во многих случаях приводит к появлению мостика между амино-группой (первичной и вторичной) и углеродом, расположенным около карбоксильной или карбонильной (кетонной или альдегидной) группы по следующей схеме:



Возможность образования мостиков в структуре аминокислот и белков по различным вариантам реакции Манниха вполне вероятно. Однако можно думать, что если они возникают, то в значительно меньшем числе, чем мостики между остатком лизина и группой $-\text{CO}-\text{NH}-$.

6. СВАРИВАНИЕ КОЖИ, ВЫДУБЛЕННОЙ АЛЬДЕГИДАМИ

В химии высокомолекулярных соединений распространено представление, что для изменения их свойств достаточно образования очень ограниченного числа межмолекулярных связей. Так, при образовании одного мостика на 30 000 молекулярных звеньев

в структуре полистирола при его обработке дивинилбензолом продукт взаимодействия теряет растворимость в бензоле [35].

Повышенная температура сваривания кожи, выдубленной формальдегидом, сохраняется даже в том случае, когда большая часть

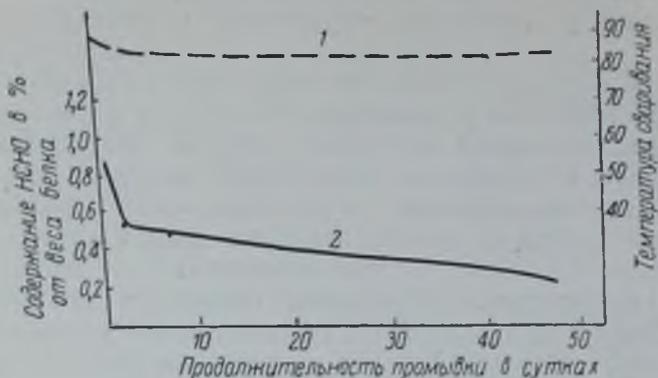


Рис. 97. Влияние промывки водой дермы кролика, обработанной формальдегидом, на температуру сваривания коллагена (1) и содержание в коже НСНО (2)

НСНО из коллагена удалена путем длительной промывки. Кривые рис. 97 свидетельствуют о том, что при остаточном содержании 0,2% НСНО от веса кожи (т. е. 0,6% от числа аминокислотных звеньев) температура сваривания коллагена кролика около 80° [36].

Если для вымывания формальдегида из кожи используется серная кислота или бисульфит, метиленовые мостики в структуре белка разрушаются и повышенная термостойкость коллагена, приобретенная в результате формалирования, теряется. Это показано на рис. 98 [36]. Кривые на рисунке свидетельствуют также о том, что промывка аммиаком к разрушению метиленовых мостиков в структуре белков дермы не приводит.

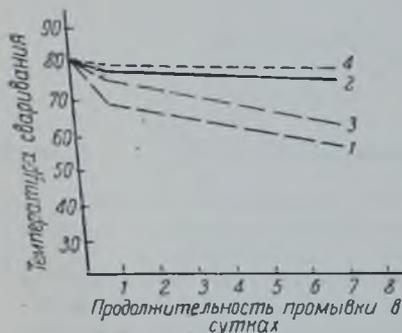


Рис. 98. Влияние промывки на температуру сваривания формалированной дермы кролика. Состав промывочной жидкости:

1 — H_2SO_4 (1%) + $NaCl$ (5%); 2 — H_2O ;

3 — $NaHSO_3$ (10%); 4 — NH_4OH (2,5%)

Поведение продукта взаимодействия коллагена с альдегидами, которые производят дубящее действие, при нагревании в воде очень своеобразно.

Сваривание голя, не подвергнутого дублению, а также всех видов кож (кроме обработанных дубящими альдегидами), приводит к их разрушению. Набухшая в воде сваренная дерма обычно отли-

ается малой прочностью и обладает свойствами высокоэластичного материала [6].

При нагреве в воде кожи, обработанной НСНО и другими дубящими альдегидами, после достижения температуры 80—90° происходит резкая усадка образца. Он приобретает высокую эластичность, но прочности не теряет. При понижении температуры коллагена, выдубленного НСНО и подвергнутого свариванию, он постепенно приобретает размеры и свойства, которыми обладал до нагрева [37]. Это показано в табл. 106 [13].

Таблица 106

Изменение длины коллагеновых пучков, обработанных формальдегидом, при сваривании и охлаждении (2 г коллагена в 100 см³ НСНО конц. 1%; продолжительность дубления 1 сутки)

рН дубящего раствора	Молекул НСНО, связанных со 100 аминокислотными остатками	Температура при сваривании в °	Усадка при сваривании в %	Восстановление длины после остывания в %		
				через 1 час	через 4 часа	через 1 сутки
5,89	2,7	84,0	61,3	—	—	51,0
5,91	2,9	86,0	52,6	—	—	62,1
7,25	2,0	79,0	52,5	83,1	88,2	91,6
7,15	3,7	85,0	37,3	94,7	—	95,8
10,05	5,9	84,5	36,4	90,2	92,3	92,8
10,51	7,3	88,5	54,9	—	—	88,6
11,18	6,8	82,0	32,3	85,4	—	87,6
11,70	7,6	90,0	40,6	—	—	89,1

Аналогичным образом усаживается при нагреве и увеличивается при остывании площадь желатиновых пленок, обработанных формальдегидом. Такими же свойствами обладает нативный неформализованный белок, родственный коллагену — эластоидин. Он выделяется в виде нитей из плавников акулы. Сохранение прочности после сваривания не приобретает эластоидин в результате дубления НСНО, а является его природным свойством [38].

Как показала А. Л. Зайдес, отсутствие разрушения формализованного коллагена при его сваривании не дает основания считать этот процесс обратимым. Электрохимические свойства кожи, выдубленной формальдегидом, в результате сваривания изменяются так же, как в случае голя, и притом необратимо.

7. ФОРМАЛЬДЕГИД КАК ТЕХНИЧЕСКИЙ ДУБИТЕЛЬ

Несмотря на то, что формальдегид обладает интенсивным дубящим действием, в практике кожевенного производства он используется сравнительно редко. Это объясняется тем, что процесс

образования дополнительных межмолекулярных метиленовых мостиков в структуре коллагена, выдубленного НСНО, продолжается и в воздушносухой коже при ее хранении и эксплуатации. Поэтому кожа, и особенно ее поверхностный (лицевой) слой постепенно приобретают некоторую жесткость [12].

Большее или меньшее устранение старения кожи, выдубленной формальдегидом, достигается сокращением количества НСНО, вводимого в голье, регулированием рН раствора и тщательной промывкой после дубления.

Достаточный продуб достигается при обработке полуфабриката в растворе, содержащем 1% НСНО от веса голья, т. е. 3—4% от веса безводного белка. Рекомендуется вводить в дубящий раствор 5% уксуснокислого магния от веса голья [12]. Дубление производится при значениях рН 7—8,5. Для регулирования рН раствора НСНО целесообразно добавлять в него некоторое количество порошкообразного мела [14].

Продолжительность дубления тонкого голья 3—6 час., более толстого — 12—48 час. [39].

После завершения обработки избыток формальдегида удаляется путем промывки сульфатом аммония. Еще более полное удаление избыточного НСНО достигается путем обработки раствором перекиси водорода [12].

Кожа, выдубленная формальдегидом, отличается совершенно белым цветом. Она очень устойчива к действию щелочей и пота и поэтому иногда используется для ортопедических изделий. В отличие от всех других типов кожи, кроме замши, ее можно стирать в горячей воде с мылом. Прочность дермы, обработанной НСНО, ниже прочности других видов кожи [40].

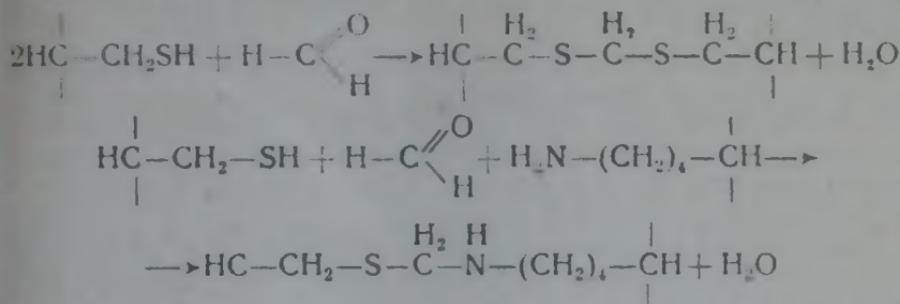
В некоторых случаях обработка формальдегидом используется для фиксации дополнительного кислотного или щелочного набухания (нажора). Повышенная толщина такого формализованного полуфабриката сохраняется при его дальнейшей обработке до момента высушивания независимо от рН раствора [9].

Формальдегид, ограниченно применяемый в кожевенном производстве, является основным дубящим веществом, используемым при обработке всех других белков. Действие, которое он оказывает, зависит от концентрации белкового вещества в момент дубления. В случае волокнистых белков, а также студней и растворов, в которых содержится большое количество белкового вещества, происходят изменения, аналогичные тем, которые наблюдаются при дублении коллагена [41].

Очень типичным в этом отношении является влияние обработки НСНО на кератин шерсти. Этот белок в щелочной среде прочно связывает 9—10 молекул НСНО на 100 аминокислотных остатков кератина (т. е. около 3% от веса шерсти) [15]. Максимальное поглощение формальдегида, включая и образовавшиеся полиоксиметилены, достигает 15% от веса материала, т. е. 43 молекулы формаль-

тегида на 100 аминокислотных остатков [42]. В результате дубления HCHO повышается устойчивость шерсти к действию горячей воды и пара, а также растворов кислот и щелочей (даже при повышенной температуре). В то же время изменяются и механические свойства кератина [43, 44, 45].

Помимо реакций, рассмотренных выше, связывание HCHO с шерстью может также происходить в результате следующих реакций с остатками цистина, которые приводят к образованию межмолекулярных мостиков [5, 12]:



Интересные результаты получаются при обработке формальдегидом кератина с предварительно нарушенными цистиновыми мостиками. Таким образом можно значительно изменить свойства шерсти [46].

Хотя кератин обладает большей, чем другие белки, устойчивостью к действию протеолитических ферментов, он все же ими разрушается. При этом прежде всего переходят в раствор межклеточные белки шерсти [47].

П. А. Якимов и А. Н. Шиврина показали, что в результате обработки формальдегидом устойчивость сукна к действию гнилостных бактерий и протеолитических ферментов очень сильно возрастает [42].

Дубление при помощи формальдегида является основным методом повышения водоустойчивости пластических масс и волокон из казеина. П. Ф. Дьяченко и К. Ф. Шелпакова экспериментально доказали, что изменение свойств казеина при дублении формальдегидом обусловлено межмолекулярными метиленовыми мостиками, примыкающими к боковым цепям белка, имеющим основной характер [18]. Дальнейшими исследованиями установлено, что второй конец мостика связан с пептидной или амидной группой [5]. Для превращения казеиновой массы в галалит ее подвергают длительному дублению в растворе HCHO при концентрации 2% и pH 3,5—4 [17]. Количество связанного галалитом формальдегида достигает 4%. Большую его часть можно отщепить и извлечь путем отгонки с водяным паром.

В то время как непродубленный казеин при испарении воды превращается в прозрачную хрупкую пленку, при высыхании гала-

лита образуется белая масса, обладающая меньшей хрупкостью и в то же время значительной прочностью. Цвет галалита, повидимому, обусловлен отложением паральдегида.

В то время как непродубленный казеин сильно набухает в воде и растворяется в щелочах, галалит при погружении в воду увеличивается в весе только на 20%. В кислотах и щелочах он не растворяется. Аналогичные свойства приобретают после обработки формальдегидом казеиновые искусственные волокна [41, 48, 49]. Дубление НСНО используется также для повышения водостойкости казеиновых покрытий, наносимых на поверхность различных материалов [50].

Наряду с казеином, при изготовлении пластмасс применяются и некоторые другие белки, например зеин, глиадин и т. д. [17]. Все они связывают формальдегид [51]. Интересно отметить, что зеин, в аминокислотном составе которого почти полностью отсутствуют лизин и аргинин, после обработки НСНО сохраняет способность к значительному набуханию в воде [52].

Ряд примеров изменения свойств желатиновых пленок и студней в результате их дубления формальдегидом был приведен ранее (см. главу 1).

В технике формальдегидное дубление желатиновых пленок используется для уменьшения набухания и плавкости светочувствительных эмульсий при изготовлении фотографических бумаг, а также других светочувствительных материалов [53].

В главе I было уже отмечено, что обработка формальдегидом, как и другие виды дубления, уменьшает склеиваемость поверхностей. Поэтому введение формальдегида в мездровый клей, которое иногда рекомендуется для повышения его водостойкости, обычно снижает прочность склейки [9].

На разбавленные белковые растворы обработка формальдегидом влияет совершенно иначе, чем на волокна, студни и концентрированные золи, в которых она приводит к образованию трехмерной структуры, т. е. к соединению смежных молекул.

В разбавленных растворах белка частицы отдалены друг от друга прослойками воды. Поэтому образование дополнительных связей при обработке НСНО происходит внутри каждой молекулы. Это затрудняет молекулярно-кинетическое движение участков белковой структуры внутри каждой отдельной частицы. Поэтому вязкость разбавленных белковых растворов, обусловленная кинетическим (диффузионным) связыванием воды, уменьшается. Аналогичная обработка формальдегидом более концентрированных растворов белков приводит к повышению вязкости вследствие образования структуры. Это происходит даже в золях глобулярных белков (например, альбумина), для которых структурная вязкость вообще не характерна [54].

Процесс денатурации глобулярных белков, который происходит под влиянием нагрева и других воздействий, обусловлен разрывом

и перегруппировкой системы водородных связей в глобуле [55, 56]. В результате обработки формальдегидом разбавленных белковых растворов глобулы упрочняются. Это приводит к тому, что белок приобретает повышенную или даже полную устойчивость по отношению к коагуляции [57]. Впервые это было обнаружено А. Н. Бахом [58]. Он показал, что раствор яичного альбумина, обработанного формальдегидом, при нагревании не изменяется. В то же время ферментативная устойчивость альбумина возрастает [59]. Химические реакции взаимодействия формальдегида с глобулярными белками, несомненно, не отличаются от тех, которые происходят в случае дубления коллагена и были обсуждены выше.

в. КОМБИНИРОВАННОЕ ДУБЛЕНИЕ КОЛЛАГЕНА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ОСНОВНЫМИ СОЛЯМИ ХРОМА

Как было показано в главе IV, уменьшение кислотной емкости коллагена путем дезаминирования тормозит координацию в катионном хромовом комплексе белковых карбоксилов, так как эта реакция протекает сопряженно с солеобразованием между группами основного характера в структуре коллагена и анионами дубящих соединений хрома. В то же время при дезаминировании реакционная способность карбоксилов, которые до этого входили в состав амфотерного иона, возрастает. Поэтому после обработки азотистой кислотой коллаген фиксирует меньшее количество соединений хрома, но эти последние связаны с ним очень прочно. Об этом свидетельствует более резкое повышение термостойкости после хромирования дезаминированного коллагена.

К аналогичному результату приводит блокировка функциональных групп структуры коллагена, имеющих основной характер, путем дубления формальдегидом. Это подтверждают цифры, которые приводятся в табл. 107 [14].

Таблица 107

Влияние обработки формальдегидом на эффект последующего хромового дубления

Продолжительность хромирования в час.	Препарат	Содержание Cr_2O_3 в % от веса белка	Количество эля кислоты в коже на 100 эля Cr	Усадка после вымачивания образца в течение 3 мин. в %
2	Голье	4,6	58	29
2	Формалированная кожа	2,0	53	4
3	Голье	5,3	59	17
3	Формалированная кожа	3,9	53	0
4	Голье	5,8	58	8
4	Формалированная кожа	4,7	52	0
8	Голье	6,4	59	0
8	Формалированная кожа	5,6	53	0

Важным условием повышения термостойкости хромовой кожи путем обработки голя формальдегидом перед хромированием является отсутствие набухания в процессе дубления НСНО [15]. Поэтому формалирование рекомендуется производить в растворе хлористого натрия. Дополнительное дубление хромовой кожи формальдегидом очень сильно повышает ее температуру сваривания.

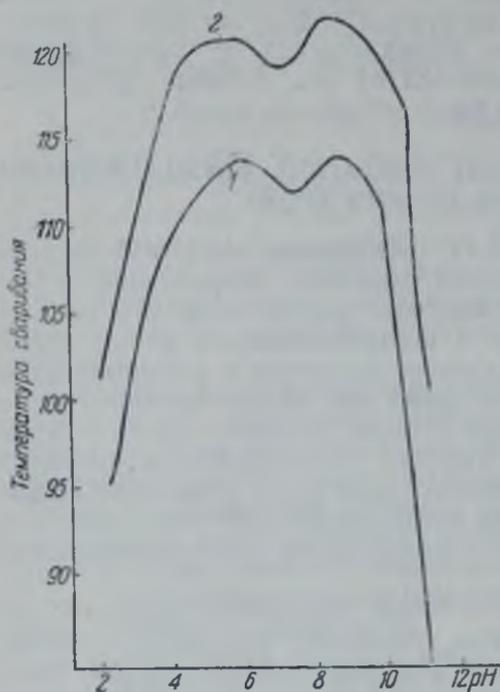


Рис. 99. Температура сваривания хромовой кожи (1) и продукта ее дополнительной обработки НСНО (2)

Это показано на рис. 99 [15]. В данном случае в структуре коллагена образуются метиленовые мостики между группами основного характера и пептидными группами, которые не участвуют в фиксации соединений хрома. Хромированная дерма связывает больше НСНО, чем исходное голя. Повидимому, некоторое количество формальдегида координируется во внутренней среде хромовых комплексов, фиксированных белками.

9. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АЛЬДЕГИДОВ БОЛЕЕ СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ

Г. Г. Поварниным и рядом других исследователей установлено, что дубящее действие, помимо НСНО, производят и некоторые другие альдегиды [14, 60, 61]. Цифры, дающие возможность сопоставить изменения

свойств голя, которые происходят в результате обработки различными моноальдегидами, приведены в табл. 108 [14].

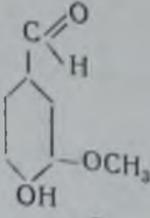
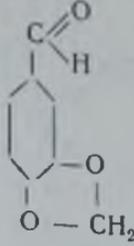
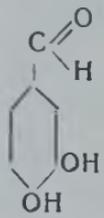
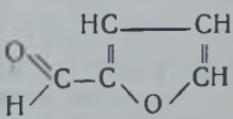
Цифры табл. 108 показывают, что дубящим действием из числа испытанных моноальдегидов обладают только муравьиный, уксусный, кротоновый, а также акролен. Другие соединения этого типа не только не образуют дополнительных межмолекулярных связей в структуре коллагена, но способствуют нарушению уже существующих связей, как и многие другие вещества, адсорбируемые белком фермы [6].

Альдегиды, не обладающие дубящими свойствами, не образуют также прочных химических соединений с амино-группами коллагена. Его способность связывать уксусную кислоту остается почти

Таблица 108

Характеристика дубящего действия различных альдегидов в растворе этилового спирта 60%, концентрации альдегидов 0,66 N, продолжительность дубления 1 сутки)

Наименование альдегида	Формула	Температура сваривания в °	Уменьшение поглощения CH_2COOH по отношению к голью в %	Набухание в CH_2COOH по отношению к набуханию в водном растворе HCHO
Формальдегид	$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	90	43	1,0
Ацетальдегид	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	78	19	1,6
Пропиальдегид	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	67	8	3,5
Масляный альдегид	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	65	2	3,8
Октильальдегид	$\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_7\text{H}_5 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{C} \end{array} \right. - \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	68	0	4,2
Хлоральгидрат	$\text{CCl}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} \cdot \text{H}_2\text{O}$	63	0	4,5
Акролеин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	82	24	1,0
Крононовый альдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	79	38	1,2
Бензальдегид	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	64	4	4,4
Ортосалициловый альдегид	$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \right. - \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	63	—	4,8
Циннамовый альдегид	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	63	13	3,6

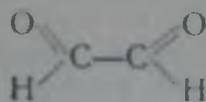
Наименование альдегида	Формула	Продолжение		
		Температура сваривания °	Уменьшение поглощения CH_3COOH по отношению к голье в %	Набухание CH_3COOH по отношению к набуханию кожи, вызванному HCHO
Ванилин		64	0	4,2
Пиперональ		65	0	4,1
Протокатеховый альдегид		70	2	3,9
Фурфурол		65	8	2,9
Голье, не подвергнутое дублению:				
в воде		68	0	4,0
в этиловом спирте (60%-ном)		70	0	4,0

неизменной. Тот факт, что фурфурол не обладает дубящими свойствами, подтверждается также другими опытами, кроме приведенных выше [62].

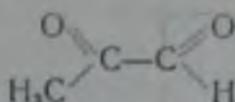
Данных для того, чтобы ответить на вопрос, почему одни альдегиды производят дубящее действие, а у других оно отсутствует в настоящее время недостаточно. В некоторых случаях делается попытка объяснить дубящие свойства ряда альдегидов их способ-

ностью к полимеризации [14]. С этим предположением согласиться нельзя, так как, по данным В. В. Коршака, фурфурол, легко образует полимеры [3]. Однако он не является дубителем.

Помимо ряда моноальдегидов для дубления можно использовать некоторые диальдегиды, например глиоксаль и метилглиоксаль (пировиноградный альдегид) [14].



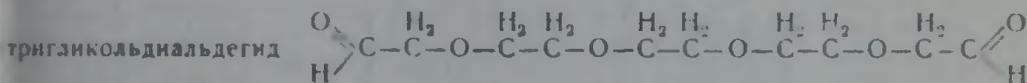
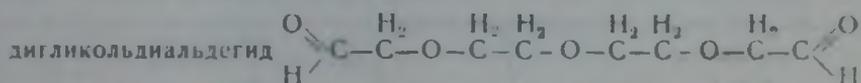
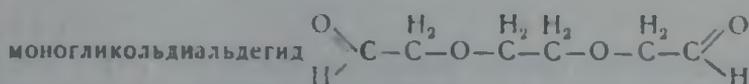
глиоксаль



метилглиоксаль

Их дубящее действие проявляется сильнее, чем у ацетальдегида, акролеина и кротонового альдегида. Введение метильной группы в глиоксаль усиливает его дубящее действие. В результате дальнейшего усложнения молекулы диальдегидов они теряют эти свойства [14].

Так, в ряде соединений:



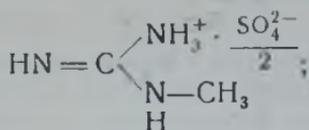
первое повышает температуру сваривания голя на 11°, второе — на 8°, а третье — совсем не повышает. В аналогичных условиях формальдегид повышает температуру сваривания на 20—22°, глиоксаль на 13—14°, а метилглиоксаль на 17—18°. опыты с диальдегидами дают основание предполагать, что все они реагируют с коллагеном посредством одной карбонильной группы. Введение метильной группы в глиоксаль превращает одну из альдегидных групп в кетонную. Кетоны дубящего действия вообще не производят. Тем не менее обработка метилглиоксалем повышает температуру сваривания голя в большей степени, чем глиоксалем.

Своеобразной разновидностью альдегидного дубления является обработка кожного покрова животных или голя дымом, который образуется при сжигании трав или камыша [63]. Дубящим началом здесь, повидному, являются альдегиды, возникающие в результате горения. Этот метод обработки, возникший в глубокой древности, применяется в центральной Азии и в настоящее время.

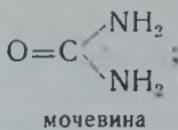
10. КОНДЕНСАЦИЯ КОЛЛАГЕНА ПОСРЕДСТВОМ АЛЬДЕГИДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АЗОТ

Если в растворе, в который погружено голье, помимо формальдегида, присутствует какое-либо соединение, содержащее азот и реагирующее с НСНО , процесс образования дополнительных мостиков между молекулами белка замедляется, а конечный эффект дубления ослабляется.

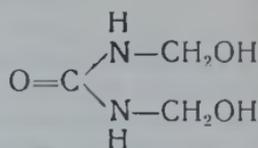
Как показано в табл. 109, это наблюдается при обработке голья формальдегидом в присутствии сульфата аммония, метилгуанидинсульфата, мочевины, диметилломочевины и метиламина [14].



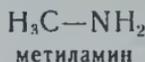
метилгуанидинсульфат



мочевина



диметилломочевина



метиламин

Таблица 109

Дубящее действие смесей формальдегида (конц. 1%) с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, метилгуанидинсульфатом, мочевиной, диметилломочевиной и метиламином

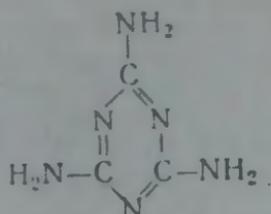
Состав дубящего раствора	рН	Прирост температуры сваривания при дублении		N в продукте дубления в %	Молекул НСНО на 100 аминокислотных остатков в продукте дубления
		24 час.	120 час.		
НСНО	7,5	21	22	17,6	2,5
$\text{НСНО} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 моль на 1 моль)	8	—	1	—	—
$\text{НСНО} +$ метилгуанидинсульфат (2 моля на 1 моль)	7,6	3	10	17,8	3,4
$\text{НСНО} +$ мочевина (2 моля на 1 моль)	7,5	—	6	17,8	1,3
$\text{НСНО} +$ мочевина (10 молей на 1 моль)	7,5	—	0	17,8	0,4
$\text{НСНО} +$ диметилломочевина	6,4	—	11	17,85	2,0
$\text{НСНО} +$ метиламин (1 моль на 1 моль)	9	4,13	17	17,8	3,1
НСНО	9	26	26	17,6	4,1

Цифры табл. 109 показывают, что количество азота в продукте дубления смесями формальдегида и соединений, содержащих амино-группу, возрастает. Это свидетельствует о том, что некоторое количество таких молекул присоединяется к белку с образова-

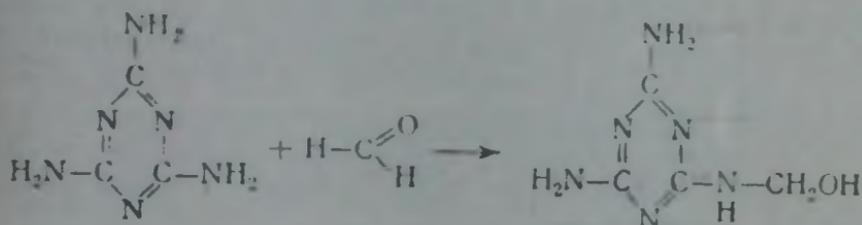
нием метиленовых мостиков. Реакция формальдегида с ионом аммония или с амино-группами соединений, присутствующих в дубящем растворе, препятствует образованию метиленовых мостиков в структуре коллагена, хотя присоединение НСНО к белку в этих условиях не только не прекращается, но в некоторых случаях усиливается.

Конденсация коллагена с различными веществами, содержащими амино-группу и не обладающими дубящим действием, посредством формальдегида рассматривается в ряде зарубежных исследований и патентов как новый принцип дубления.

Так, например, рекомендуется обработка голяя растворимым в воде продуктом конденсации формальдегида или глиоксаля с мочевиной [64]. Вместо мочевины в аналогичных предложениях часто фигурирует меламина [15]:

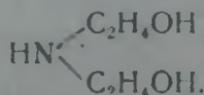


При его взаимодействии с формальдегидом образуется метильное производное по следующей схеме [65]:



Данные, которые были приведены выше, свидетельствуют о том, что совместная обработка коллагена дубящими альдегидами и азотсодержащими веществами в основном сводится к присоединению этих последних. В некоторых случаях это может способствовать улучшению физических свойств кожи.

Особого внимания заслуживает обработка желатиновых пленок продуктом взаимодействия формальдегида с диэтаноломином [66]:



Известно, что пластификаторами желатины являются спирты, которые легко вымываются или испаряются из пленок, что затрудняет практическое использование этого эффекта [67]. Диэтаноламин является пластификатором желатины, который закрепляется в пленке при помощи формальдегида. Эта обработка в то же время сильно уменьшает набухание пластифицированных желатиновых пленок в воде и повышает их термостойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формальдегид, наиболее простое по химическому строению дубящее вещество, обладает способностью к образованию очень многих химических соединений с аминокислотами и функциональными группами, встречающимися в молекуле белка. С НСНО могут реагировать amino-группы, амиды кислот, гуанидиновая группа аргинина, имино-группа пептидной связи, спиртовые гидроксилы и др. Среди различных возможных продуктов взаимодействия очень типичными являются метилольные производные, возникающие в результате присоединения формальдегида. Не меньшее значение имеет образование в результате обработки НСНО метиленовых мостиков между функциональными группами одной и той же или различных молекул.

В кислой среде реакция между amino-группами и формальдегидом затруднена. Общее количество НСНО, сорбируемое коллагеном, а также другими белками, может быть разделено на две фракции: прочно связанную и удаляемую при длительной промывке водой. Путем нагревания в присутствии сильной кислоты удается отщепить от белка практически весь связанный формальдегид. Эта реакция используется для аналитического определения НСНО, фиксированного белком.

Увеличению количества формальдегида, поглощенного, а также прочно связанного коллагеном, способствует повышение рН дубящего раствора и концентрации НСНО, а также удлинение времени дубления.

Помимо водных растворов НСНО, можно использовать для дубления его растворы в органических жидкостях, а также газообразный формальдегид.

При помощи рентгеновского структурного анализа установлено присутствие в коллагене, обработанном НСНО, ориентированного полиоксиметилена, который удаляется из кожи при вымывании водой. Это свидетельствует о том, что фракция НСНО, фиксированная белком менее прочно, образует в его структуре полиоксиметиленовые цепи. Удаление их из дермы несколько снижает формирование объема кожи, однако и после промывки продукт взаимодействия коллагена и НСНО полностью сохраняет все свойства, характеризующие эффект дубления. Это свидетельствует о том, что дубящее действие производит фракция формальдегида, которая

образует с функциональными группами белка прочные химические соединения.

Среди реакций, которые при этом происходят, особенно большое значение имеет взаимодействие НСНО с группами основного характера остатков лизина, оксилизина и аргинина. Атомы азота остатка лизидина с формальдегидом не реагируют. Остатки аргинина теряют заряд только в сильнощелочной среде. Поэтому в интервале pH 7—8 с формальдегидом связываются преимущественно амино-группы остатков лизина и оксилизина.

Это подтверждается соответствием между числом этих остатков в структуре коллагена и количеством молекул НСНО , которое с ним реагирует при pH 7—8. О том же свидетельствует уменьшение фиксации формальдегида в результате дезаминирования белков азотистой кислотой.

При pH 12 коллаген фиксирует 9—10 молекулами НСНО на каждые 100 аминокислотных звеньев, что примерно соответствует общему числу остатков лизина и аргинина в его структуре.

Эти же аминокислотные остатки, наряду с пептидными группами и амидами, фиксируют НСНО и в кислой среде, хотя в этих условиях взаимодействие протекает очень медленно.

В результате блокировки групп основного характера в структуре белка кислотная емкость коллагена уменьшается, а изоточка смещается в стороны более низких значений pH , что свидетельствует об усилении кислотных функций белка.

Эффект дубления формальдегидом, проявляющийся в повышении температуры сваривания и ферментативной устойчивости коллагена, в уменьшении его набухания в кислотах и щелочах и т. д., обусловлен только теми реакциями, которые приводят к возникновению связей $-\text{CH}_2-$ между молекулами белка. Они образуются в основном молекулами НСНО , присоединившимися к остаткам лизина между амино-группами этих боковых цепей молекулы белка и пептидными группами смежных молекул коллагена. При возникновении метиленовых мостиков происходит отщепление воды.

Характерной особенностью кожи, выдубленной НСНО и некоторыми другими альдегидами, является то, что они после сваривания не теряют прочности.

В практике кожевенного производства формальдегид используется сравнительно редко. Это объясняется тем, что реакция между белком и НСНО протекает и в отсутствии воды. Поэтому поверхностный слой кожи, выдубленной формальдегидом, при старении теряет гибкость.

При додубливании формализованной дермы солями хрома фиксация Cr уменьшается. Несмотря на это кожа приобретает большую термостойкость, чем после хромирования голя, не обработанного НСНО .

Дополнительное дубление формальдегидом хромовой кожи сильно повышает ее температуру сваривания.

Формальдегид можно использовать для дубления не только коллагена, но и других белков.

Если HCHO вносится в разбавленные растворы глобулярных белков, образование дополнительных связей происходит между участками одной и той же глобулы.

Среди различных альдегидов HCHO обладает наиболее сильным дубящим действием. Установлено, что аналогичный, но более слабый эффект производит обработка белка уксусным альдегидом, глиоксалем, метилглиоксалем, моногликольдиальдегидом, дигликольдиальдегидом и акроленом.

Формальдегид может быть использован для присоединения к коллагену различных веществ, содержащих амино-группу. При этом эффект дубления ослабевает.

Использованная литература к главе VI

1. Бутлеров А. М., Liebigs Annalen der Chemie, т. 111—242, 1859.
2. Орлов Е. И., Формальдегид, его добытие, свойства и применение, 1-е изд., 1908; 2-е изд., Химтеорет, 1935.
3. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
4. Walker J. F., Formaldehyde, 1944.
5. French D. и Edsall J., Adv. in protein Chemistry, т. 2—278, 1945.
6. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлепром, 1949.
7. Гаврилов Н. И., Этюды о белках, I, II, III, «Известия Московского сельскохозяйственного института», 1917.
8. Белозерский А. И. и Проскуряков Н. И., Практическое руководство по биохимии растений, «Советская наука», 1951.
9. Gerngross O., Handbuch der Gerbereichemie. т. II, книга 2, 1939; Coll., 1920, стр. 10.
10. Ничман Г., «Высокомолекулярные соединения», вып. 7, 1948, стр. 69.
11. Физер А. и Физер М., Органическая химия, Иноиздат, 1949.
12. Bowes J., JSLTC, 1939, стр. 365, 451, 499; 1949, стр. 365; «Progress in Leather Science 1920—1945», 1948.
13. Highberger J., JALCA, 1939, стр. 131; 1940, стр. 11; 1941, стр. 271.
14. Gustavson K. H., JSLTC, 1940, стр. 377; Koll. Z., т. 103—43, 1943; JALCA, 1950, стр. 87; Sv. Kem. Tidskr., т. 59—89 и 159, 1947; т. 61—114, 1949.
15. Laughlin G., Theis E., The Chemistry of Leather Manufacture, 1945.
16. Талмуд Д. Л. и Зайдлин А. Э., «Журнал прикладной химии», т. X—1260, 1937.
17. Григорьев П. Г., Технология белковых пластических масс, ОНТИ, 1935.
18. Дьяченко П. Ф. и Шелпакова К. Ф., «Коллоидный журнал», т. IV—337, 1938.
19. Зайдес А. Л., «Коллоидный журнал», т. VII—367, 1941.
20. Соколов И. И., «Коллоидный журнал», т. VI—99, 1940.
21. Зайдес А. Л., Доклады Академии наук СССР, т. 77—1059, 1950.
22. Вейлер С. Я. и Гольдфарб Р. Д., «Журнал прикладной химии», т. XXIV—1118, 1949.
23. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., сборник «Физико-химия коллагена, таннидов и процессов дубления», Гизлепром, 1941.
24. Соколов С. И. и Фельдман Р. И., «Коллоидный журнал», т. VIII—371, 1946.
25. Lichtenstein J., Biochemische Z., т. 303—20, 1940.

26. Гаврилов Н. И., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
27. Папшвер А. Б., сборник «Высокомолекулярные соединения», № 9, 1949.
28. Fraenkel-Konrat H., JACS, т. 67—950, 1945; т. 68—34, 1946; т. 70—2673, 1948; J. Biol. Ch., т. 168—99, 1947; т. 174—1827, 1948.
29. Чернов Н. В., «Легкая промышленность», № 5—6, 1942.
30. Барамбойм Н. К., «Коллоидный журнал», т. 13—83, 1951.
31. Bergmann M., Collegium, 1926, стр. 488.
32. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКИ, № 18, 1950, стр. 83.
33. Ракузин М. А., Животная кожа как амфотерный и коллоидный протеин, изд. Кожеиндиката, 1923.
34. Блик Ф. Ф., сборник «Органические реакции», вып. 1, Издгиз, 1948.
35. Папков С. П., «Промышленность органической химии», № 1, 1938, стр. 27.
36. Рохвергер О. Д., «Легкая промышленность», № 6, 1953.
37. Соколов С. И., Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. Академии наук СССР, 1945, стр. 111.
38. Meyer K., Hochpolymere Chemie, 2-е изд., 1951.
39. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, т. II, Гизлегпром, 1939.
40. Поварнин Г. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 504.
41. Роговин З. А., Химия и технология искусственного волокна, Гизлегпром, 1952.
42. Якимов П. А. и Шиврина А. Н., «Журнал прикладной химии», т. XIV—560, 1941.
43. Пчелин В. А. и Шмелева Т. А., Научно-исследовательские труды НИИМП, Сборник № 1, 1950, стр. 3.
44. Акимова Т. В., Научно-исследовательские труды НИИМП, Сборник № 1, 1950, стр. 25.
45. Matthews Textile Fibers, 5-е изд., 1947.
46. Матецкий А. И., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
47. Стахеева-Каверзнева Е. Д. и Гаврилов Н. И., «Биохимия», т. 2—19, 1937.
48. Папков С. П., Получение искусственных волокон из белковых веществ, изд. МХТИ имени Менделеева, 1939.
49. Арбузов Г. А. и Кац А. М., «Журнал прикладной химии», т. XV—354, 1942; т. XVI—134, 1943.
50. Шапиро А. Е., Нитроцеллюлозные и водные покрывные краски, Гизлегпром, 1948.
51. Волков Е. Н., Григорьев П. Г., Резвцов О. А., «Журнал прикладной химии», т. XIV—416, 1941.
52. Григорьев П. Г., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
53. Михайлов В. Я. и Шкулин А. Г., Химия и технология светочувствительных материалов, 1933.
54. Шпитальный А. С., Емельянова Е. А., Фаерман С. Б., «Журнал прикладной химии», т. XIII—1642, 1940.
55. Пасынский А. Г. и Черняк Р. С., Труды всесоюзной конференции по коллоидной химии, изд. Академии наук УССР, 1952, стр. 5.
56. Пасынский А. Г., сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
57. Страцицкий К. И., «Вопросы медицинской химии», т. I, вып. 1—2, 1949.
58. Бах А. Н., Moniteur Scientifique, 1893, стр. 663, 1897, стр. 74 и 247.
59. Страцицкий К. И. и Шпикатер В. Д., «Вопросы медицинской химии», т. I, вып. 1—2, 1949.
60. Поварнин Г. Г., Collegium, 1923, стр. 156 и 198.
61. Тараховский Б. А., «Вестник кожеиндиката», № 2, 1925, стр. 192.
62. Михайлов А. Н., «Журнал прикладной химии», т. 10—1579, 1937.

63. Поварнин Г. Г., Очерки мелкого кожевенного производства в России, ч. 1. История и техника производства, 1912.
 64. Noerr H., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 2, 1948, стр. 3; Das Leder, 1951, стр. 252.
 65. Киселев В. С., и Сорокин М. Ф., «Химическая промышленность», № 5, 1945, стр. 11.
 66. Brinzinger H., Koll. Z., т. 111—156, 1948.
 67. Катц И. Р., Рентгенография высокомолекулярных веществ, коллоидов, животных и растительных тканей, ОНТИ, 1937.
-

ГЛАВА VII

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С ЗАМШУЮЩИМИ ЖИРАМИ И ГЕКСАНДИИЗОЦИАНАТОМ

I. ПРОЦЕСС ЗАМШЕВАНИЯ

Чтобы понять механизм превращения голя в выдубленную кожу путем замшевания, необходимо иметь представление о том, каким образом выполняется этот процесс на современных кожевенных заводах [1, 2, 3].

Для замшевания обводненной дермы в нее вводят путем вминания высоконепредельный жир рыб или морских животных, называемый ворванью. Полуфабрикат, пропитанный жиром, подвергается затем окислению в среде теплого, влажного воздуха.

Для облегчения вминания нерастворимого жира голье подвергается золению и с него удаляется лицевой слой. Для максимального расширения межпучковых промежутков полуфабрикат после нейтрализации подвергается подвяливанию или прессованию, а также частичному обезвоживанию путем обработки концентрированным раствором сернокислого натрия [4].

Установлено, что процесс замшевания протекает особенно быстро и равномерно, если голье перед обработкой жиром имеет рН 7,5 [2].

Однако замшевание возможно и в том случае, если жидкость, пропитывающая голье, имеет более высокое значение рН (например, после обработки раствором K_2CO_3) или после пикелевания.

Распределение в дерме нерастворимого в воде жира производится путем его вминания. Эта операция в настоящее время выполняется в дубильных барабанах, а раньше выполнялась в специальных мялках. Ворвань, к которой теперь обычно добавляется сиккатив, вводится в дерму в несколько приемов. В промежутках между этими обработками полуфабрикат развешивается для окисления в теплом помещении, в котором влажность воздуха поддерживается на уровне 95—100%. Температура камеры, в которой производится окисление, в начале этого процесса не превышает 23—25°, а в заключительных его стадиях достигает 55—60° [2]. Общая продолжительность процесса — от 5 суток в новейших методиках и до 17 суток (без использования дубильных барабанов и сиккативов). Общее количество жира, вводимого в дерму путем

вминания, очень значительно и составляет 40—60% и более от веса голя, то есть 120—180% от веса безводного белка.

Замшевание в окислительных камерах иногда заменяется пролежкой в штабелях. В этих условиях окисление сопровождается очень сильным саморазогреванием полуфабриката и требует тщательного контроля. В конце дубления температура сваривания кожи достигает 64°. Во время замшевания, особенно в его заключительных стадиях, полуфабрикат обладает характерным едким запахом акролеина.

Замша после дубления содержит очень большой избыток жира, который удаляется путем прессования и промывки в щелочном растворе. Выдубленная кожа отделяется и сушится. Остающийся жир именуется дегрой. Он хорошо эмульгируется в воде и является ценным материалом для жирования кожи красного дубления. При обработке голя дегрой оно в замшу не превращается [5]. Общее количество жира, остающегося в замшевой коже после удаления дегры, колеблется от 6 до 20% от ее веса. Часть этого жира (обычно от 2 до 5% от веса кожи) связана с белковым веществом настолько прочно, что не может быть извлечена из него ни одним органическим растворителем.

Предел прочности при растяжении замши невысок, в то же время она отличается очень сильной тягучестью. Особенно характерна для кожи этого типа повышенная пористость, которая свидетельствует о том, что при замшевании происходит сильное формирование объема дермы. Кажущийся удельный вес замши равен 0,3—0,4. Он ниже, чем у других видов кожи.

Важной особенностью замши является также то, что поверхность элементов ее микроструктуры лучше смачивается неполярными жидкостями, чем водой. Как указывает П. А. Ребиндер, замшевание приводит к олеофилизации коллагена [6]. В главе I было показано, что другие дубящие вещества аналогичных изменений смачиваемости поверхностей структуры коллагена не производят.

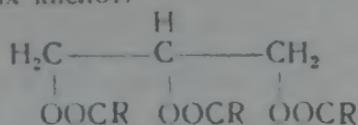
Несмотря на затрудненную смачиваемость водой, замша вследствие своей значительной пористости сильно в ней набухает. При этом она впитывает больше 400% воды от веса безводной кожи, то есть даже несколько больше, чем голя. После удаления влаги замша полностью сохраняет свою мягкость и пористость.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ЗАМШЕВАНИЯ

Многовековой опыт выработки замшевой кожи показывает, что для этой цели могут быть использованы только некоторые жиры. Замшевание чаще всего производится при помощи некоторых типов ворвани. Этим термином обозначаются жидкие жиры следующего происхождения [7]: а) жидкая часть сала морских животных: тюленей, дельфинов и др.; б) печеночные жиры, вытапливаемые из печени трески, пикши, акулы и др.; в) рыбьи жиры, добываемые путем

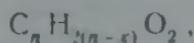
вываривания, прессования или экстрагирования туш рыб или их отдельных частей (голов, плавников, внутренностей и т. д.). Особенно распространенным представителем этой группы является седеочный жир.

По химическому строению ворвани, как и все другие жиры, являются сложными глицериновыми эфирами (триглицеридами) неразветвленных жирных кислот:



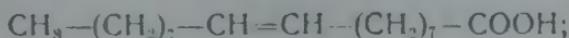
В составе любого жира можно встретить глицериды различных жирных кислот. Наиболее распространенными являются жирные кислоты, молекулярная цепь которых состоит из 14—22 атомов углерода. Помимо длины углеводородных цепей жирных кислот свойства жира определяются степенью их ненасыщенности. Число двойных связей в непредельных жирных кислотах, выделенных из природных жиров, колеблется в пределах от одной до пяти.

Элементарный состав ненасыщенных жирных кислот может быть изображен формулой:

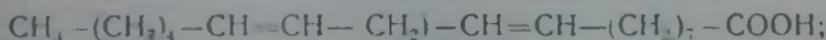


где: n — число атомов углерода; x — количество двойных связей в молекуле.

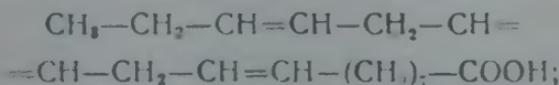
Типичными непредельными кислотами являются (8, 9):
олеиновая (C_{18} ; 1 двойная связь, молекулярный вес 282)



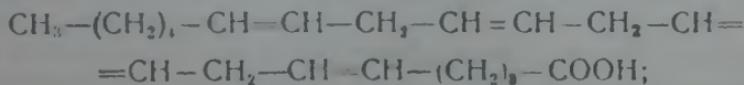
линолевая (C_{18} ; 2 двойные связи, молекулярный вес 280)



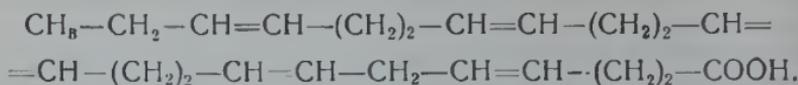
линоленовая (C_{18} ; 3 двойные связи, молекулярный вес 278)



арахидоновая (C_{18} ; 4 двойные связи, молекулярный вес 304; выделена из мозга, печени, крови и запасных жиров крупного рогатого скота и свиней)

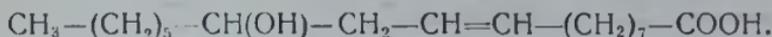


клупанадоновая (C_{22} ; 5 двойных связей, молекулярный вес 330; выделена из жиров морских животных и рыб)



Важнейшая жирная кислота касторового масла (рицинолевая) отличается от упомянутых выше непредельных жирных кислот наличием гидроксильной группы. Таким образом, она относится к оксикислотам.

Рицинолевая кислота (C_{18} ; 1 двойная связь, 1 группа OH)



Для химической характеристики жиров и жирных кислот обычно производится определение ряда констант [9]. Из них особое значение при изучении замшевания имеют числа: омыления, кислотное, иодное и ацетильное.

Коэффициент омыления (K_o) выражается числом миллиграммов KOH, расходуемых на омыление глицеридов и нейтрализацию свободных кислот в 1 г исследуемого жира. Эта константа дает возможность рассчитать средний молекулярный вес триглицерида ($M_{ж}$). Так как каждая грамм-молекула триглицерида реагирует с 3 г-экв едкого кали, можно составить следующую пропорцию:

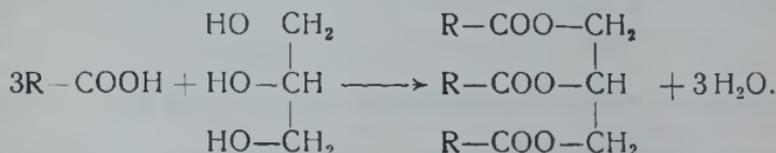
$$M_{ж} : 3 \cdot 56,1 = 1000 (мг) : K_o.$$

где 56,1 — молекулярный вес KOH.

Отсюда

$$M_{ж} = \frac{3 \cdot 56,1 \cdot 1000}{K_o}. \quad (\text{VII}, 1)$$

Реакция образования триглицерида протекает по следующему уравнению:



Зная средний молекулярный вес триглицерида ($M_{ж}$), нетрудно вычислить средний молекулярный вес жирной кислоты M_k . Он будет равен:

$$M_k = \frac{M_{ж} + 18 \cdot 3 - 92}{3}, \quad (\text{VII}, 2)$$

где: 18 — молекулярный вес воды; 92 — молекулярный вес глицерина.

Для примера допустим, что коэффициент омыления исследуемого жира равен 200. Это значит, что его средний молекулярный вес $M_{\text{ж}} = 840$, а средний молекулярный вес жирных кислот, входящих в состав данного триглицерида, $M_{\text{к}} = 268$. Это свидетельствует о том, что в данном случае преобладают жирные кислоты, содержащие 16—18 углеродных атомов.

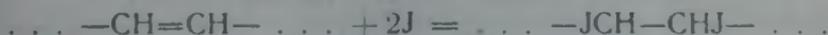
В составе жиров, помимо триглицеридов, содержатся свободные жирные кислоты. Их количество обычно возрастает при длительном хранении жира. Оно характеризуется кислотным числом, которое выражается в миллиграммах КОН, расходуемых на нейтрализацию свободных кислот в 1 г исследуемого вещества.

Если известен коэффициент омыления, кислотное число дает возможность выразить количество свободных жирных кислот в процентах от их общего числа в исследуемом жире.

Например, если кислотное число равно 5, а коэффициент омыления — 200, содержание свободных жирных кислот равно:

$$(5 \cdot 100) : 200 = 2,5\% \text{ от их общего количества.}$$

Наиболее распространенной константой, характеризующей степень непредельности жиров, является иодное число, то есть число граммов иода, которое присоединяется к 100 г жира. Взаимодействие протекает по следующему уравнению:



Зная иодное число, можно подсчитать процент двойных связей в жире от общего количества молекул триглицерида.

Примем, что иодное число жира, фигурирующего в вышеприведенном примере, равно 150. Это значит, что 100 г жира присоединяют $150 : 126,9 = 1,18$ г-атома иода (126,9 — атомный вес иода).

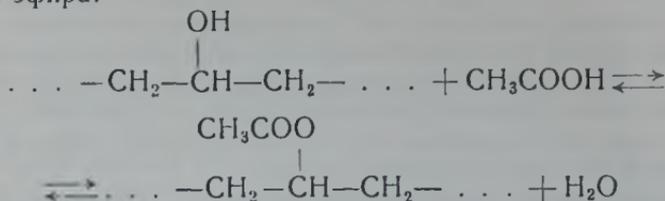
1 г-молекула жирной кислоты свяжет $(1,18 \cdot 268) : 100 = 3,16$ г-атома иода.

Так как по месту каждой двойной связи присоединяется 2 атома иода, нетрудно подсчитать, что каждый остаток жирной кислоты в молекуле жира, для которого был произведен этот расчет, содержит в среднем 1,58 двойных связей.

Иодное число может служить только для очень приближенной оценки количества двойных связей в жире, так как некоторая часть их иногда с иодом не реагирует.

Для суждения о количестве гидроксильных групп в молекулах жирных кислот их подвергают ацетилированию, а затем титруют

уксусную кислоту, отщепляющуюся в результате омыления уксуснокислого эфира:



Условным показателем количества свободных гидроксильных групп в исследуемом жире является ацетильное число, то есть число миллиграммов KOH, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при омылении 1 г ацетилированного продукта.

Степень непредельности отдельных типов ворвани очень различна. Об этом свидетельствуют иодные числа, которые приводятся ниже [9]:

Тип ворвани	Иодное число
Тюлений жир	145—182
Печеночный жир трески	160—180
Жир иваси	180—190
Жир дельфина	130—140
Китовый жир	102—144

От 15 до 30% всех жирных кислот в разных типах ворвани не содержит двойных связей. Остальные жирные кислоты распределяются в среднем следующим образом (табл. 110) [10]:

Таблица 110

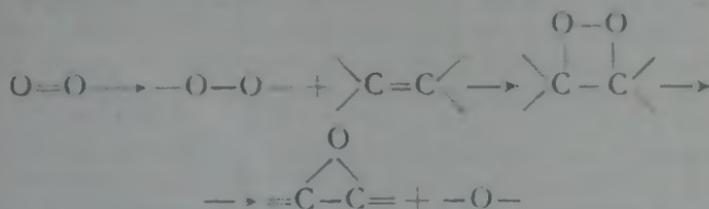
Характер жирных кислот в составе ворвани

Число атомов углерода	16	18	20	22
Количество в % от общего числа жирных кислот	10	25	25	15
Среднее число двойных связей в каждой кислоте	1,05	1,5	3,0	4,0

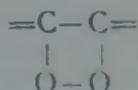
Для замшевания можно использовать только ворвань, имеющую иодное число не ниже 140 [2]. Таким образом, жир дельфинов и китов для этой цели вообще не подходит. Наилучшие результаты получаются при замшевании тюленьим жиром. Нужно, однако, всегда учитывать, что иодное число не является исчерпывающим показателем, характеризующим пригодность ворвани для замшевания. Встречаются образцы жира, имеющие высокое иодное число, но не производящие дубящего действия. Некоторые дополнительные показатели возможности использования жира для производства замши сообщаются далее.

3. ОКИСЛЕНИЕ ВОРВАНИ В ПРОЦЕССЕ ЗАМЩЕВАНИЯ

Среди реакций, характерных для непредельных жиров, одной из важнейших является взаимодействие с кислородом. Механизм этого процесса может быть разъяснен на основе теории окисления, предложенной А. Н. Бахом [11]. Согласно этой теории, молекула кислорода способна вследствие своей ненасыщенности присоединяться к окисленному веществу без распада на атомы. Переход молекулы кислорода в активное состояние может быть изображен следующей схемой:

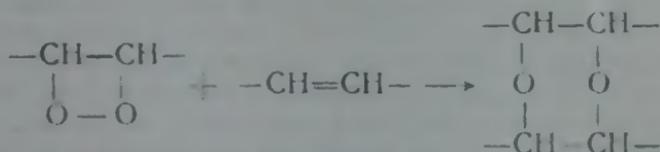


Основным положением теории окисления А. Н. Баха является образование перекисей:



Соединения этого типа были извлечены из продуктов окисления непредельных жиров Е. И. Орловым, а также другими исследователями [12]. Они отличаются малой стойкостью и превращаются в другие соединения в результате следующих важнейших типов реакций [8]:

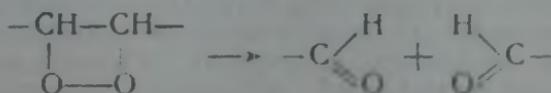
1) образования кислородных мостиков между смежными молекулами непредельных жирных кислот (окислительной сополимеризации):



2) таутомерной перегруппировки перекиси в кетонспирт (кетон):



3) расщепления молекулярной цепи в месте присоединения кислорода и образования альдегидов:



Этим объясняются такие явления, как появление неприятного запаха жиров в результате длительного хранения, а также их прогорклость [9].

В зависимости от вида жира, а также от условий взаимодействия с кислородом, при окислении может преобладать реакция того или другого типа.

Для льняного масла, например, особенно типичным является процесс пленкообразования (1-й тип). Для ворвани эта реакция менее характерна. Даже при ее окислении в виде тонких слоев, нанесенных на твердую поверхность, она твердеет очень медленно, а образовавшаяся пленка сохраняет липкость. Это свидетельствует о том, что продукт окисления содержит значительное количество веществ, возникших в результате реакций, протекающих по 2—4-му типам.

Одним из факторов, определяющих достоинства ворвани как материала, используемого при замшевании, является то, что при ее окислении появление кислородных межмолекулярных мостиков имеет меньшее значение, чем при окислении льняного масла. Образование трехмерных структур при взаимодействии ворвани с кислородом наблюдается иногда при обработке ею выдубленной кожи и проявляется в появлении липких, смолистых налетов [3]. При замшевании «осмоления» ворвани в структуре дермы не происходит. Однако из жира, который остается после замшевания, большее или меньшее количество смолистого продукта, нерастворимого в петролейном эфире, выделить удастся [3]. Это вещество несомненно возникает в результате окислительной полимеризации по 1-му типу.

Сопоставление аналитических показателей исходной ворвани и дегры, удаленной из полуфабриката после замшевания, подтверждает, что в процессе дубления в жире происходят окислительные реакции по 2, 3 и 4-му типам. Это показано в табл. III.

Цифры табл. III дают представление о процессах изменения жира при замшевании.

Прежде всего можно отметить уменьшение степени непердельности, которое проявляется в значительном сокращении числа двойных связей, реагирующих с иодом. В результате расщепления глицеридов число свободных карбоксильных групп увеличивается. Расщепление глицеридов приводит также к тому, что рН жидкости, пропитывающей полуфабрикат, во время замшевания постепенно снижается [13]. В то же время общее количество групп COOH , свободных и связанных в виде сложного эфира, которое характеризуется коэффициентом омыления, в процессе образования дегры уменьшается. Это может быть объяснено только отщеплением в процессе замшевания летучих жирных кислот, которые возникают в результате окислительного разрушения непердельных жирных кислот по 3 и 4-му типам. Увеличение количества окислителей, на которое указывают цифры табл. III, свидетельствуют о том, что часть остатков непердельных кислот в процессе окисления ворвани

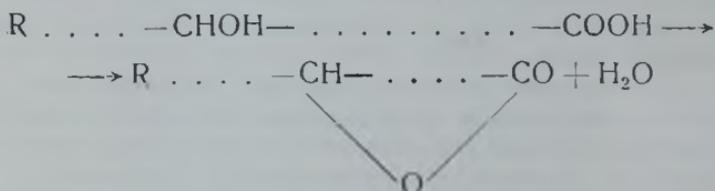
Таблица 111

Химическая характеристика ворвани и дегры, остающейся после замшевания

Показатели	Ворвань (тюлений и тресковый печеночный жир)	Дегра
Коэффициент омыления	175—195	109—137
Общее количество свободных и освобожденных при омылении групп COOH (<i>м-экв</i> в 1 г жира)	3,1—3,5	1,9—2,4
В том числе карбоксильных групп в виде лактонов (<i>м-экв</i> на 1 г жира)	—	0,4—0,8
Кислотное число	до 25	38—72
Количество свободных групп COOH в % от их общего числа в жире до замшевания	до 14	20—41
Иодное число	140—190	64—97
Число двойных связей, реагирующих с иодом, в % от числа жирных кислот исходной ворвани	300—460	140—240
Число оксикислот в % от общего количества жирных кислот . . .	0,3—0,6	18—20

в соответствии с реакцией по 2-му типу превращается в оксикислоты. Увеличение числа гидроксильных групп жира в процессе замшевания уменьшает его растворимость в петролейном эфире и увеличивает его гидрофильность. Дегра хорошо эмульгируется с водой. Даже после разрушения эмульсии она содержит в растворенном состоянии около 5% воды [2].

Часть карбоксильных групп дегры образует с гидроксильными группами, которые в ней присутствуют, соединения типа лактонов:



Данные о количестве лактонов в дегре приводятся в табл. 111. В результате окислительного разрушения ворвани по 2 и 3-му типам, помимо летучих жирных кислот, образуются альдегиды.

Хотя содержание этих последних в дегре до настоящего времени количественно не определено, их возникновение в процессе замшевания можно считать установленным. Об этом свидетельствует характерный, едкий запах акролеина, распространяемый полуфабрикатом.

Скорость взаимодействия непредельных жиров с кислородом возрастает под действием света. Аналогичный эффект производит

введение в жир катализаторов окисления, именуемых сиккативами. В качестве таких катализаторов обычно используются кобальтовые, марганцовые, свинцовые и некоторые другие мыла жирных, смоляных и нафтеновых кислот [8].

Как показал еще в 1907 г. С. А. Фокин, сильнее всего ускоряют процесс окисления непредельных жиров кобальтовые сиккативы [17].

Белковое вещество дермы само также является катализатором окисления. Об этом свидетельствует тот факт, что поглощение кислорода ворванью, пропитываемой голье, происходит быстрее, чем тем же жиром в присутствии целлюлозной ваты [18].

Показателем скорости окисления ворвани кислородом могут служить кривые, характеризующие уменьшение иодного числа при продувании воздуха. В связи с тем, что окисление сопровождается выделением тепла, повышение температуры ваты, пропитанной непредельным жиром и внесенной в сосуд, наполненный теплым воздухом, также можно использовать для характеристики скорости окисления [13, 18].

Газометрические определения показывают, что при 37° ворвань, пропитываемая голье, поглощает максимально 10–11% O_2 от своего веса [18].

Наряду с соединениями, которые являются катализаторами окисления непредельных жиров, существует много веществ, тормозящих эту реакцию [9]. Наличие соединений, замедляющих окисление ворванью, не влияет на иодное число этого жира, но делает его непригодным для производства замши [15]. Веществами, замедляющими окисление ворвани, являются, например, амины, которые могут образоваться при загнивании белков морских животных и рыб, из которых добывается ворвань. Сульфит натрия, являющийся типичным антиокислителем, также препятствует процессу замшевания [19].

Ионизация непредельных жирных кислот, которая происходит при их превращении в мыла, заметно тормозит их окисление. Поэтому мыла ворвани замшующего действия не производят. При подавлении диссоциации непредельных жирных кислот путем подкисления мыла их способность реагировать с кислородом, а также замшующее действие восстанавливаются.

Добавление к ворвани минерального масла заметно ослабляет ее окисление [5]. Еще сильнее действует добавление сульфированного жира или сульфирование самой ворвани, которое уменьшает ее непредельность [9].

При определении пригодности ворвани для производства замши, помимо иодного числа, целесообразно определять также скорость ее окисления кислородом воздуха путем наблюдения за саморазогреванием ваты, пропитанной жиром. Испытание должно проводиться в стандартных условиях. Для этой цели сконструированы специальные установки [18].

4. МЕХАНИЗМ ЗАМШЕВАНИЯ

В результате взаимодействия обводненного голя с ворванью в присутствии кислорода с коллагеном прочно связывается некоторое количество жира. В то же время несколько возрастает температура сваривания дермы и происходит значительное формирование ее объема. Для исчерпывающей количественной характеристики эффекта замшевания особенно большое значение имеет этот последний показатель [18]. К сожалению, количественных данных, характеризующих влияние различных факторов на пористость, кажущийся удельный вес и другие возможные количественные показатели формирования объема замшевой кожи, почти не имеется. Обычно они заменяются качественной «органолептической» оценкой, результаты которой все же дают возможность установить некоторые закономерности процесса замшевания.

На тесную связь между результатами качественной «органолептической» оценки свойств замши и ее суммарным удельным весом указывают следующие данные (табл. 112) [18]:

Таблица 112

Суммарный удельный вес и водопоглощение различных образцов замши

Характеристика образца замши	Суммарный удельный вес	Поглощение воды после намокания в течение 5 мин. в % от сухого веса
Хорошая кожа	0,56	416
Посредственная кожа, мягкая	0,72	326
Посредственная кожа, жесткая	0,93	249
Плохая кожа	0,95	212
Высушенное голье	1,21	64

Дополнительным критерием для характеристики эффекта замшевого дублирования может быть изменение температуры сваривания. При определении этого показателя следует учитывать, что пропитка голя жиром вызывает некоторое снижение температуры сваривания [4]. Лишь при последующем замшевании этот показатель начинает постепенно повышаться.

Цифры табл. 113 подтверждают данные практики кожевенных заводов, которые свидетельствуют о том, что для замшевания можно использовать только жиры, обладающие значительной непердельностью [19].

Оливковое масло, жирные кислоты которого содержат только по одной двойной связи, вообще замшующего действия не произвело.

Замшающее действие различных жиров и жирных кислот

Характеристика образца	Повышение температуры сваривания через				Количество жира, связанного через 15 суток, в %	Характеристика дермы после обработки и сушки
	1 сутки	2 суток	3 суток	15 суток		
Голье	0	0	0	0	0	Ороговела
Голье, пропитанное:						
оливковым маслом	0	0	0	0	0,15	Ороговела, как голье
льняным	0	0	8	14	10,28	Вид выдубленной кожи. Мягкость средняя
жирными кислотами льняного масла	1	4	7	7	11,26	Вид выдубленной кожи. Жесткость больше предыдущей
ворванью	0	0	11	14	5,41	Вид выдубленной кожи. Очень мягкая
жирными кислотами ворвани . .	6	7	9	9	7,77	Вид выдубленной кожи. Жесткость больше предыдущей.

Льняное масло, жирные кислоты которого содержат по 2—3 двойных связи, несомненно произвело изменения, родственные тем, которые наблюдаются при обработке ворванью. Однако кожа, полученная в результате замшевания льняным маслом и содержащая значительное количество связанного жира, обладает большей жесткостью, чем настоящая замша, образовавшаяся из голя, пропитанного ворванью.

Данные, которые приведены в табл. 113, свидетельствуют о том, что повышению температуры сваривания в первые дни обработки свободные жирные кислоты ворвани способствуют в большей степени, чем сама ворвань. Эта последняя замшеует полуфабрикат медленнее, чем изолированные жирные кислоты, но в конечном итоге при достаточно длительной обработке ворвань сообщает коже бóльшую мягкость и более высокую температуру сваривания. Аналогичная закономерность обнаруживается при сопоставлении замшующей способности льняного масла и выделенных из него жирных кислот.

Для того, чтобы происходило дубление голя, помимо высоконепредельного жира, необходимо еще присутствие кислорода, а также влаги. Если образцы кожи, пропитанные ворванью, выдерживать в атмосфере азота, замшевания вообще не происходит. О значении окислительных процессов свидетельствует также то, что продолжительность обработки может быть значительно сокращена путем введения в ворвань сиккативов [20].

В табл. 114 приведены данные относительно влияния влажности воздуха на процесс замшевания [19].

Они свидетельствуют о том, что при отсутствии влаги процесс почти полностью прекращается.

Как уже было отмечено в начале главы, наилучшие результаты замшевания получаются в том случае, если голю перед обработкой жиром имеет рН 7,5. Однако взаимодействие происходит и в том случае, если голю было предварительно обработано углекислым натрием (рН 9,5) или пикельной смесью (рН 2) [19]. В процессе замшевания рН жидкости, пропитывающей щелочное или нейтральное голю, постепенно понижается в результате расщепления глицеридов [3].

Еще в конце XIX в. было высказано предположение, что фиксация непредельных жиров коллагеном при дублении обусловлена отщеплением воды и возникновением ковалентной связи между амино-группами боковых цепей белковой молекулы и гидроксильными группами ворвани, образующимися в результате окисления:



Эта теория в разных вариантах широко распространена и теперь. Однако экспериментальных данных, подтверждающих возможность взаимодействия при атмосферном давлении и при темпе-

Таблица 114

Влияние влажности воздуха на процесс замшевания ворвани

Относительная влажность воздуха	Изменение температуры сворваниа через			Количество жира, связанного через 15 суток в %
	4 суток	8 суток	15 суток	
0	-4	-2	+3	4,32
20	-2	-2	+3	5,41
40	0	+2	+11	5,46
70	-2	-1	+13	7,05
100	-2	-2	+15	7,30

ратуре не выше 60° между амино-группами и спиртовыми гидроксилами оксикислот, хотя бы в момент их возникновения, получено не было.

Напротив, известно, что продукты реакции, имеющие характер вторичных аминов, образуются при взаимодействии между первичными аминами и спиртовыми гидроксилами лишь при температуре выше 200° под давлением и в присутствии катализаторов [21, 22].

Таким образом, можно констатировать, что фиксация жира при замшевании коллагена в результате взаимодействия между гидроксиком оксигирных кислот и амино-группами белка с образованием вторичных аминов ничем не доказана и мало вероятна.

В то же время имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что процесс замшевания тесно связан с появлением в результате окислительной деструкции непредельного жира, пропитывающего коллаген, соединений альдегидного характера. Как было впервые установлено в СССР, акролеин, образующийся при окислительной деструкции непредельных жиров, производит дубящее действие [23].

Фиксация коллагеном акролеина при замшевании доказана экспериментально [13].

Характерным признаком кож, выдубленных альдегидом, является то, что сваренные образцы после охлаждения самопроизвольно удлиняются и сохраняют прочность. Коллаген, обработанный дубящими веществами другого типа, а также голье при сваривании в воде резко и необратимо теряют прочность и деформируются.

Изменение длины образцов замши при их нагреве в водной среде, а также после остывания показано на рис. 100 [24].

Кривая усадки замши при нагреве, изображенная на этом рисунке, показывает, что при повышении температуры длина образцов уменьшается очень плавно. Резкой контракции кожи в точке сваривания, которая обычно характеризует это явление, при нагревании

замши не происходит. Поэтому данные относительно ее температуры сваривания, которые были приведены выше, несомненно, большей точностью не отличаются.

Важной особенностью замши является то, что усадка, которая происходит при ее нагреве, в значительной степени является обратимой. Это подтверждается также тем, что изделия из замшевой кожи можно стирать в горячей воде [25].

Эти наблюдения свидетельствуют о том, что акролеин, кротонный альдегид и, возможно, другие, родственные им альдегиды, образующиеся в результате окислительной деградации ворвани, вызывают повышение температуры сваривания коллагена при дублении замши.

Однако было бы неправильным считать, что процесс замшевания сводится к дублению коллагена альдегидами типа кротонного и акролеина, образовавшимся при окислении непредельных жиров. Дубление альдегидами не приводит к столь значительному формированию объема дермы, какое происходит в результате замшевания. Кроме того, кожа,

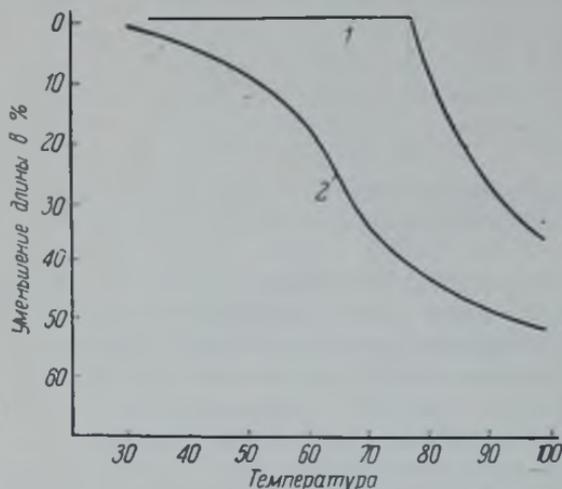


Рис. 100. Изменения длины образцов красной дубной кожи (1) и замшевой кожи (2) при нагреве в водной среде

выдубленная альдегидами, обладает преимущественной смачиваемостью водой, а замша преимущественно смачивается неполярными жидкостями. Это свидетельствует о том, что при замшевании коллаген фиксирует не только альдегиды, но и некоторое количество жира или жирных кислот. Этот связанный жир или, по крайней мере, часть его удалось выделить из замши путем ее растворения в горячей щелочи и подкисления образовавшегося раствора [3]. Более 70% осадка, который при этом выпадает, состоит из жирных кислот. Количество их в описываемом опыте составило 2,74% от веса кожи. Если считать молекулярный вес фиксированных жирных кислот равным 300, это значит, что на каждые 100 аминокислотных остатков коллагена в замше связано 0,85 молекулы жирной кислоты. В некоторых других образцах замшевой кожи связанного жира еще в несколько раз меньше [18].

Остальные 30% осадка, не содержащего жирных кислот, имеют светлокоричневую окраску, растворяются в спирте, ледяной уксусной кислоте и анилине, нерастворимы в неполярных жидкостях (петролейном эфире, бензоле и т. д.) и при нагревании не плавятся.

молекулы непредельных жирных кислот обычно не имеют прямолинейной конфигурации, совершенно несомненно, что каждая из них соприкасается с несколькими аминокислотными остатками в структуре белка. При этом между белком и окисленной жирной кислотой, в молекуле которой помимо двойных связей и карбоксилатов имеются гидроксильные и кетонные группы, возникают дополнительные водородные и адсорбционные связи, уменьшающие подвижность структуры коллагена и способствующие формированию объема замшевой кожи. Как уже было отмечено, она обладает значительной пористостью, а также низким суммарным удельным весом.

5. СОЧЕТАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАМШЕВАНИЯ ДЕРМЫ С ОБРАБОТКОЙ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И МИНЕРАЛЬНЫМИ ДУБЯЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Обработку дермы непредельными жирами можно комбинировать с дублением формальдегидом и солями хрома.

Предварительное формалирование голяя дает возможность сократить продолжительность замшевания, еще более повысить устойчивость замши к действию щелочей и повышенной температуры. Количество НСНО , которое вводится в голяя перед обработкой непредельными жирами, должно быть очень незначительным, так как в результате усиленного формалирования тягучесть кожи падает. Фабрикат, выдубленный НСНО с последующим замшеванием, не изменяется при обработке сернистыми красителями в сильнощелочной среде.

Для облегчения крашения замши в светлые тона она иногда подвергается последующему хромированию [28]. Эта разновидность комбинированного дубления была подробно изучена Г. Г. Поварниным [29, 30]. Он показал, что в результате хромирования количество жира, экстрагируемого из замшевой кожи, сильно уменьшается.

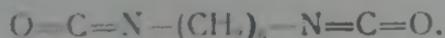
При последующей обработке хромированной дермы непредельными жирами прочность и тягучесть кожи очень возрастают. Замшевание, предшествующее интенсивному хромовому дублению, дает худшие результаты. Кожа получается очень жесткой и обладает пониженной прочностью. Введение в замшу небольших количеств основной хромовой соли перед крашением кожи к ухудшению ее физико-механических свойств не приводит [28].

6. ПОЛУЧЕНИЕ КОЖИ ТИПА ЗАМШЕВОЙ ПРИ ДУБЛЕНИИ ГОЛЯЯ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Путем образования химического соединения между коллагеном дермы и синтетическими продуктами с достаточно длинной углеводородной цепью удастся получить кожу, по внешнему виду, а также по некоторым свойствам, похожую на замшу [31, 32, 33].образова-

ние связей между длинными углеводородными цепями и коллагеном при обработке этого последнего сульфохлоридами было описано в главе I. При получении кожи типа замшевой эту обработку обычно сочетают с формальдегидным дублением.

Заслуживает также внимания обработка голя гександиизоцианатом:

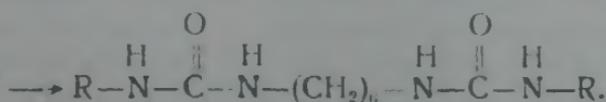
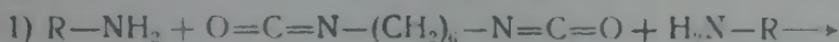


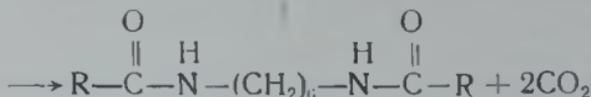
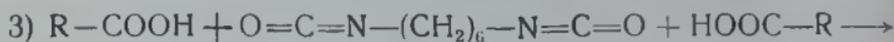
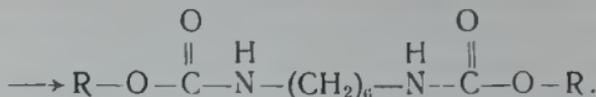
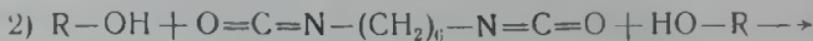
Это соединение иногда упоминается под условным названием «дубитель II». Пары его обладают резким, неприятным запахом, раздражающим слизистые оболочки носа. В воде гександиизоцианат нерастворим. Для введения его в голю, находящееся в состоянии, близком к изоэлектрическому, это последнее обрабатывается в дубильном барабане эмульгатором, растворенным в 50% воды от веса полуфабриката. В тот же раствор через полую ось дубильного барабана во время его вращения вводится гександиизоцианат в количестве 3—4% от веса голя (то есть 9—12% от веса безводного белка). Так как молекулярный вес гександиизоцианата равен 158, нетрудно подсчитать, что это составляет 5,4—6,5 молекулы на каждые 100 аминокислотных остатков коллагена. Во время дубления, которое производится при температуре 30°, наблюдается интенсивное выделение CO_2 , а также образование мочевины. Обработка продолжается в течение 10 час. и считается законченной, когда точка сваривания полуфабриката поднимается до температуры не ниже 80° и увеличение количества мочевины в растворе прекращается.

Кожа, выдубленная этим методом, имеет совершенно белый цвет. Ее кислотная емкость в 2 раза выше, чем у голя, не подвергнутого дублению.

Повышение температуры сваривания коллагена, которое вызывает обработка гександиизоцианатом, показывает, что в результате этой реакции в структуре коллагена возникают дополнительные межмолекулярные связи. Возможность их образования может быть объяснена тем, что рассматриваемое дубящее вещество имеет две функциональные группы, которые связываются с белком.

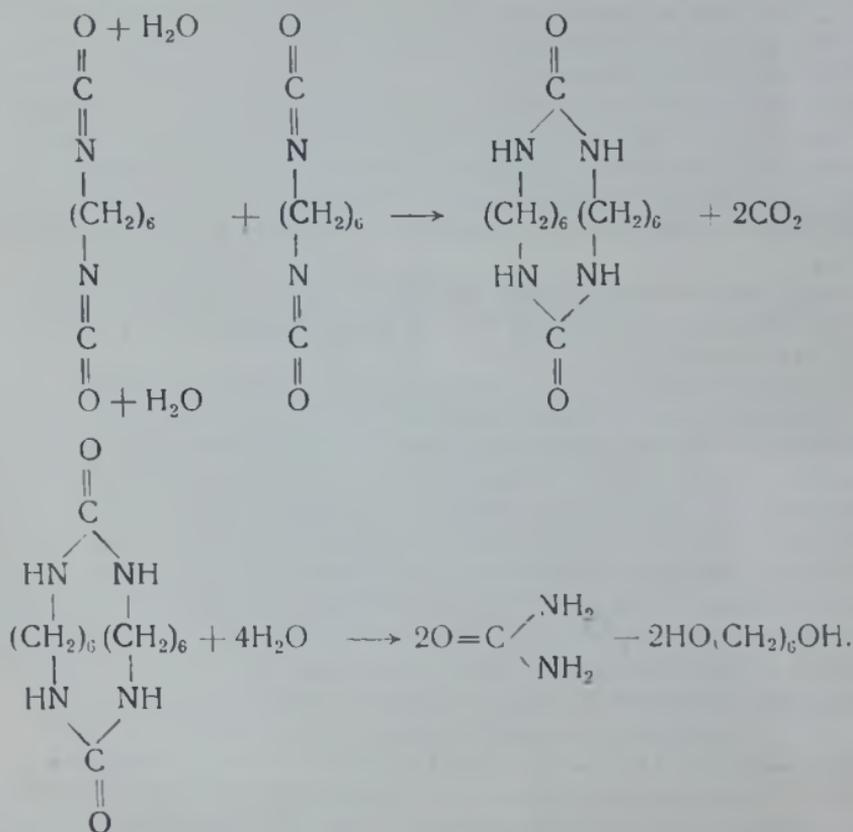
Реакции, которые в данном случае преобладают, точно не выяснены. Группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ обладают значительной реакционной способностью [34, 35, 36, 37]. При взаимодействии с гександиизоцианатом функциональных групп структуры белка возможны следующие типы реакций:





Возможно также взаимодействие изоцианатов с имино-группами [37]. Все эти реакции происходят в безводной среде. Так как гександиизоцианат, растворенный в толуоле, обезвоженное голье не дубит, очевидно, что этот процесс обусловлен какими-то другими реакциями.

В присутствии воды гександиизоцианат разлагается по следующей схеме:



Выше было уже отмечено, что при дублировании гександиизоцианатом действительно выделяется угольный ангидрид и образуется

мочевина. Повидимому, с функциональными группами коллагена реагируют какие-то промежуточные продукты разложения этого дубящего вещества в водной среде, образующие дополнительные межмолекулярные мостики и добавочные амино-группы в структуре белка. О дополнительном молекулярном скреплении свидетельствует повышение температуры сваривания дермы до 80° , об увеличении числа групп основного характера — рост кислотной емкости.

К сожалению, очень интересная реакция коллагена с диизоцианатами в присутствии воды достаточно подробно еще не изучена. Можно полагать, что и другие вещества этого типа будут реагировать с белками аналогично гександиизоцианату.

Продукт взаимодействия голя и гександиизоцианата несомненно можно рассматривать как выдубленную кожу. В то же время обработка дермы сульфохлоридами углеводов с длинной углеродной цепью, также предложенная для замены замшевания непредельными жирами, изменений свойств коллагена, типичных для процесса дубления, не производит. Сульфохлоридам указанного выше типа присвоено условное наименование «иммерган». Их реакция с коллагеном была рассмотрена в главе I. Обработка иммерганом, который нерастворим в воде, производится в дубильном барабане. Одновременно в него вводится соединение, нейтрализующее кислоту, которая выделяется в результате реакции. Обычно добавляется кальцинированная сода. Фиксация сульфохлоридов заканчивается в процессе сушки.

Так как температура сваривания коллагена после обработки сульфохлоридами углеводов жирного ряда уменьшается, полуфабрикат обычно подвергается дублению формальдегидом. Кожа, полученная в результате такого комбинированного воздействия, похожа на замшу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Замшевая кожа имеет температуру сваривания $64-65^{\circ}$. Она отличается значительной тягучестью и пористостью, а также преимущественной смачиваемостью неполярными жидкостями. Количество содержащегося в ней жира колеблется от 6 до 20%. Часть этого жира (0,5—5%) не может быть удалена из замши при помощи органических растворителей.

Превращение голя в замшевую кожу обычно производится путем введения в него высоконепредельных жиров и последующего окисления. Особенно хорошие результаты получаются при замшевании ворванью с индексом выше 140.

При взаимодействии жирных кислот ворвани с кислородом происходят следующие реакции: а) окислительная полимеризация, б) образование оксикислот, в) окислительная деструкция, которая приводит к образованию альдегидов (например, акролеина) и летучих жирных кислот.

В отличие от окисления льняного масла, при котором преобладает окислительная полимеризация, при взаимодействии ворвани с кислородом преимущественно образуются оксикислоты, летучие жирные кислоты и альдегиды. Кроме этих процессов в жире, используемом для замшевания, происходит расщепление глицеридов и образование лактонов.

Изменения ворвани, наблюдающиеся в процессе замшевания, ускоряются в присутствии сиккативов. В связи с тем, что ворвань иногда содержит вещества, тормозящие ее окисление кислородом воздуха, при определении ее пригодности для замшевания, помимо иодного числа, рекомендуется определить скорость саморазогревания пропитанной жиром ваты.

Чтобы процесс замшевания дермы протекал нормально, необходимо присутствие кислорода и влаги. Хотя изолированные из ворвани жирные кислоты также могут быть использованы для замшевания, этот процесс в присутствии глицеридов приводит к образованию более мягкой кожи с повышенной температурой сваривания. Широко распространенное объяснение механизма фиксации непредельных жирных кислот коллагеном образованием соединения между amino-группами белка и окси-группами жирных кислот (в момент их возникновения) экспериментально не подтверждено и мало вероятно.

В то же время обратимость сваривания замши свидетельствует о том, что эффект дубления в данном случае обусловлен альдегидами, которые образуются при окислении ворвани, например, акролеином. Жирные кислоты, некоторое количество которых также связывается с белками в процессе замшевания, повидимому, фиксируются им при посредстве образовавшейся при окислении конечной альдегидной группы или присоединяются к молекулам коллагена посредством альдегидов, обладающих дубящим действием.

Кожа, похожая на замшу, может быть получена путем обработки голья гександиизоцианатом в присутствии воды. В процессе дубления это соединение разлагается с образованием углекислоты и мочевины. Выдубленная кожа имеет температуру сваривания выше 80° и повышенную кислотную емкость. Реакция взаимодействия коллагена с продуктами распада гександиизоцианата в водной среде не выяснена. Присоединение к коллагену углеводородных цепей, состоящих из 10—20 углеродных атомов, путем обработки голья сульфохлоридами, которые тоже предлагаются для замены замшевания, нельзя рассматривать как дубление. Эта обработка приводит к снижению температуры сваривания дермы и поэтому, обычно, комбинируется с дублением формальдегидом.

Использованная литература к главе VII

1. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегрпром, 1952.

2. Маркович В. А., Производство замши и лайки, Гизлегпром, 1941.
3. Спатт Н., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939, т. III, 1937.
4. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
5. Драницын Б. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 59.
6. Ребиндер П. А., сборник «Современные проблемы коллоидной химии в кожевенной промышленности», изд. ВХО имени Д. И. Менделеева, 1937.
7. Нольсон Л., Жиры водных животных, Гизлегпром, 1939.
8. Дриберг А. Я., Технологии пленкообразующих веществ, Гизлегпром, 1948.
9. Зиновьев А. А., Химия жиров, Пищепромиздат, 1952.
10. Lowern J., JSLTC, 1950, стр. 7.
11. Бах А. Н., Ber., 30—1669, 1897.
12. Орлов Е. И., «Журнал русского физико-химического общества», т. 42—658, 1910.
13. Kuntzel A., Das Leder, 1951, стр. 196 и 233.
14. Демьянов Н. Я. и Прянишников Н. Д., Жиры и воска, ОНТИ, 1932.
15. Новик-Бам Е. З., «За овладение техникой в кожевенном производстве», № 8, 1932, стр. 37.
16. Бояринов А. К. и Кобяков В. С., Производство замши, лайки и кожи велюр, Гизлегпром, 1934.
17. Фокин С. А., «Журнал русского физико-химического общества», часть химическая, 1907, стр. 307; 1908, стр. 276.
18. Janu J., Pressley T., Klenow W., JSLTC, 1938, стр. 110; 1948, стр. 410; 1951, стр. 67.
19. Chambard P. и Michallet L., JSLTC, 1927, стр. 559.
20. Баженов Н. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11, 1938, стр. 34.
21. Губен Н., Методы органической химии, т. IV, вып. 1, Госхимиздат, 1949.
22. Ляптев Н. Г., «Анилокрасочная промышленность», т. 4—551, 1934.
23. Тараховский Б. А., «Вестник кожсиндиката», № 2, 1925, стр. 92.
24. Hobbs R., JALCA, 1940, стр. 273.
25. Любич М. Г., Материаловедение обувного и шорно-седельного производства, Гизлегпром, 1933.
26. Блик Ф. Ф., сборник «Органические реакции», вып. 1, Иноиздат, 1948.
27. Жуховицкий А. А., «Журнал физической химии», т. 18—218, 1944.
28. Gustavson K., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, книга 2, 1939.
29. Поварнин Г. Г., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 504.
30. Поварнин Г. Г., Coll., 1922, стр. 98 и 122.
31. Brown J., Patterson G., JALCA, 1947, стр. 625; 1949, стр. 2 и 418.
32. Noerr H. и Hees W., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 2, 1948, стр. 3.
33. Balfe M., Manufacture and practical application of German synthetic tanning materials, изд. Hobart, 1947.
34. Берлин А. А., сборник «Высокомолекулярные соединения», вып. 8, 1949, стр. 24.
35. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, изд. Академии наук СССР, 1950.
36. Стрелихеев А. А., Артемьев А. А., Шмидт Я. А., сборник «Исследования в области высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1949.
37. Saunders R., Chem. Rev., т. 43—203, 1948.

ГЛАВА VIII

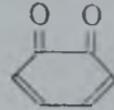
ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БЕНЗОХИНОНА

1. СВОЙСТВА БЕНЗОХИНОНА

В результате взаимодействия голья с бензохиноном образуется выдубленная кожа. Хотя этот вид дубления на кожевенных заводах не используется, он имеет значение в связи с тем, что бензохинон является одним из тех немногочисленных дубящих веществ, строение молекул которых точно установлено (А. А. Воскресенским, старейшим русским химиком-органиком) [1]. В ароматическом ядре бензохинона, в орто- или пара-положении друг к другу, расположены две карбоксильные группы:



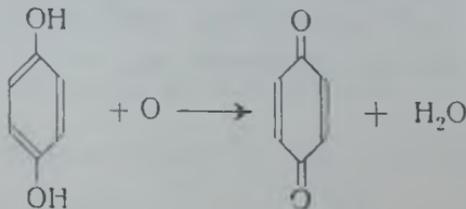
пара-бензохинон



орто-бензохинон

Из этих двух соединений более изученным является пара-изомер, кристаллы которого имеют вид желтых призм, легко возгоняющихся и обладающих резким запахом, раздражающим слизистые оболочки носа [2].

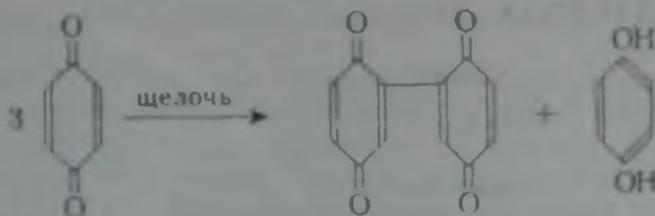
Пара-бензохинон очень ядовит. При комнатной температуре в 1 л насыщенного водного раствора содержится около 13,7 г этого соединения. При нагревании его растворимость в воде сильно увеличивается. Орто-хинон в присутствии воды разлагается [2]. Хиноны образуются в результате окисления соединений фенольного характера [3]. Так, пара-бензохинон синтезируется из гидрохинона.



В присутствии восстановителей хиноны превращаются в фенолы.

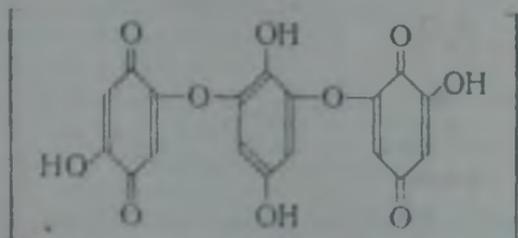
При стоянии раствор пара-бензохинона становится сперва красным, а затем коричневым в результате окислительной полимеризации. Присутствие кислоты тормозит эту реакцию, а в щелочной среде и под действием света она ускоряется. Продукты полимеризации имеют кислый характер. Их молекулярный вес превышает 100 [4]. Под действием атомарного водорода раствор обесцвечивается, и в результате восстановления снова образуется хинон [5].

В отсутствии кислорода, в щелочной среде, полимеризация пара-бензохинона может быть изображена следующим образом:



В соответствии с этой реакцией одна треть бензохинона превращается в гидрохинон.

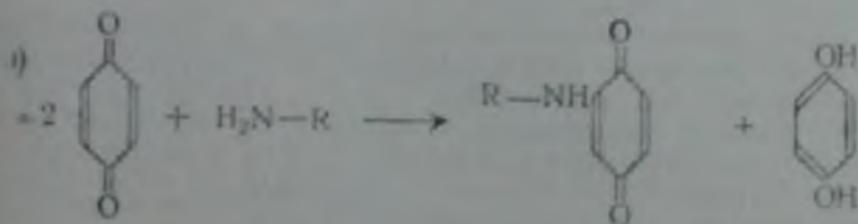
Полимерное вещество, образующееся при окислении бензохинона в щелочной среде, содержит 55,6% углерода и 2,9% водорода. Его строение предположительно может быть изображено следующей формулой [4]:

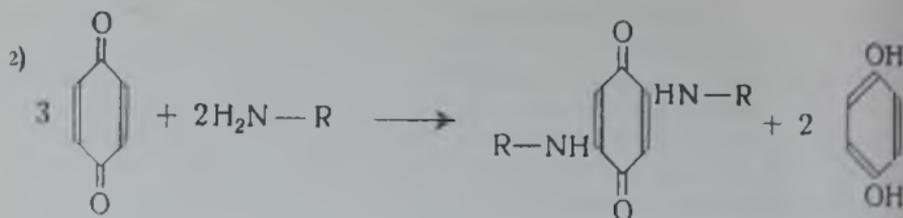


Механизм реакции полимеризации бензохинона в кислой среде не выяснен.

Значительная реакционная способность пара-бензохинона проявляется также во взаимодействии с различными веществами. При этом возникают продукты присоединения, замещения, а также молекулярные соединения.

Очень характерным является образование моно- и диаминопроизводных пара-бензохинона:

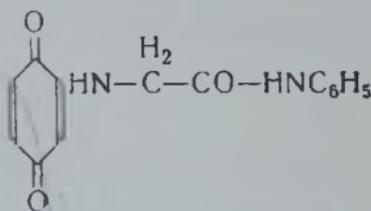




Возможность образования соединений по приведенным выше схемам подтверждена на примере взаимодействия пара-бензохинона с анилином.

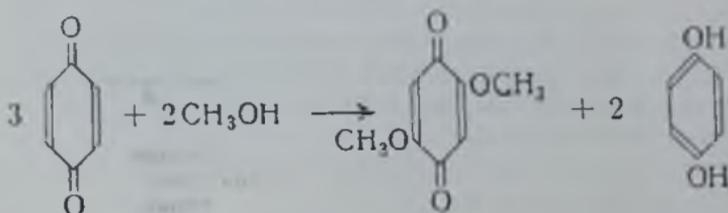
При обработке пара-бензохиноном аминокислоты подвергаются окислительному распаду, в результате которого возникают альдегид, аммиак и углекислота. Однако, если до обработки хиноном заблокировать карбоксильную группу аминокислоты путем образования сложного эфира, удастся выделить продукты соответствующей реакции, то есть моно- и диаминопроизводные хинона [5].

Амиды гликоколя в аналогичных условиях образуют с хинонами только моноаминопроизводные [4]:



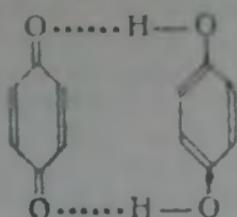
моноголициванилидохинон

Аналогично взаимодействию пара-бензохинона с аминами происходит присоединение спиртов [3]:



Среди продуктов взаимодействия хинонов с различными веществами должны быть также отмечены молекулярные соединения с полифенолами (хингидроны) и монофенолами (фенохиноны) [2, 6]. Особенно известен и изучен бензохингидрон, то есть хингидрон, образующийся из пара-бензохинона и гидрохинона. Это темное кристаллическое вещество с бронзовым отливом, имеющее кислый характер, почти нерастворимое в воде.

Строение бензохингидрона может быть изображено следующей формулой:



Ароматические ядра этого вещества соединены посредством прочных водородных связей [6].

2. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ БЕНЗОХИНОНОМ НА СВОЙСТВА КОЖИ

Пара-бензохинон реагирует также с гольем, превращая его в выдубленную кожу [7]. Голье, предназначенное для дубления, обычно помещают в насыщенный водный раствор, содержащий избыток кристаллического пара-бензохинона. Постепенно, по мере поглощения растворенного дубителя полуфабрикатом, кристаллическое вещество растворяется и также реагирует с коллагеном.

Голье, которое было использовано в немногочисленных, описанных в литературе, опытах дубления пара-бензохиноном, имело рН около 7. Количество дубителя, достаточное для того, чтобы полуфабрикат приобрел все характерные свойства полностью выдубленной кожи, составляет 1—1,7% от веса голья, то есть 3—5,1% от веса белка.

В условиях дубильного барабана обработка тонкого голья завершается в несколько часов. Кожа имеет розовую окраску и заметно темнеет под действием света.

В высушенном состоянии она отличается значительной пористостью и прочностью и не теряет этих свойств после обработки водой, щелочами и кислотами.

Так же, как формальдегид, пара-бензохинон фиксируется гольем и превращает его в выдубленную кожу в отсутствии воды, например в среде этилового спирта.

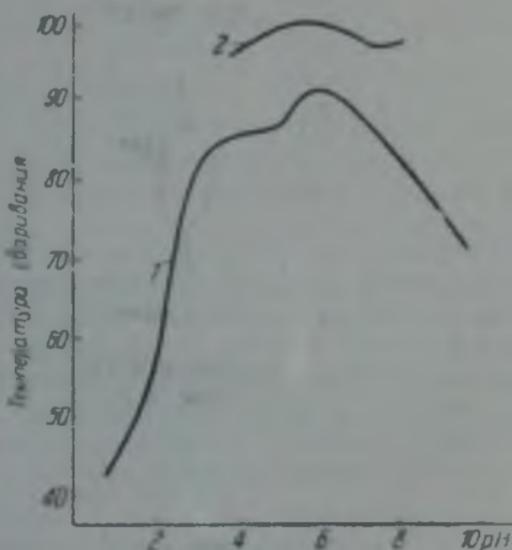


Рис. 101. Влияние рН на температуру сваривания кожи хинонного дубления (1) и кожи, дополнительно обработанной после хинона формальдегидом (2)

Сухое голье, помещенное в закрытый сосуд, содержащий кристаллический пара-бензохинон, постепенно становится розовым.

П. И. Зубов, Э. Н. Журкина и В. А. Каргин показали, что студни желатины, обработанные бензохиноном, не плавятся при нагревании [8]. О значительном повышении температуры сваривания коллагена в результате обработки бензохиноном свидетельствуют кривые на рис. 101 [4].

В табл. 115 приводятся данные, иллюстрирующие влияние обработки голья пара-бензохиноном на увеличение его веса при набухании в уксусной кислоте (рН 2,6) [5].

Таблица 115

**Влияние дубления пара-бензохиноном
на повышение веса дермы при набухании
в уксусной кислоте**

Количество пара-бензохинона			Уменьшение набухания в CH_3COOH по сравнению с гольем в %
% от веса сухого белка	молекул на 100 аминокислотных остатков коллагена	число аминокислотных остатков на 1 молекулу хинона	
0,001	0,00086	108 000	1,8
0,01	0,0086	10 800	5,7
0,1	0,086	1 080	23,0
1,0	0,86	108	38,2
2,0	1,72	54	39,2

Данные табл. 115 свидетельствуют о том, что даже при введении ничтожных количеств бензохинона свойства коллагена заметно изменяются. Максимальное замедление растворения дермы, обработанной этим дубителем, в кипящей воде достигается при введении в кожу 5,1 г пара-бензохинона на 100 г безводного и беззольного белка, то есть 4,5 молекулы дубителя на каждые 100 аминокислотных остатков коллагена [5].

3. ФИКСАЦИЯ ПАРА-БЕНЗОХИНОНА КОЛЛАГЕНОМ И МЕХАНИЗМ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Общее количество пара-бензохинона, которое может сорбировать голье, значительно превышает то, которое необходимо для обеспечения максимальной термостойкости, и зависит от продолжительности дубления, рН дубящего раствора, а также от других факторов.

На кривых (рис. 102) показано, каким образом влияет на фиксацию гольевым порошком бензохинона значение рН раствора и продолжительность дубления [4].

Кривые на рис. 102 показывают, что быстрее всего фиксация происходит при pH 7—8. При значении pH выше 9 фиксация пара-бензохинона резко уменьшается. В умеренно кислой среде поглощение дубящего вещества замедлено и так же, как и в нейтральной среде, достигает 50—60% от веса белка. Это значит, что общее количество молекул фиксированного пара-бензохинона достигает 50% от числа аминокислотных остатков коллагена, то есть больше, чем количество молекул любого другого дубящего вещества.

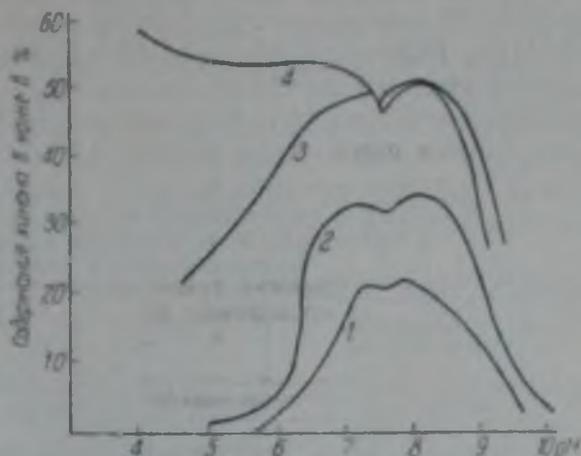


Рис. 102. Влияние pH и продолжительности дубления на связывание хинона коллагеном.
Длительность дубления:

1 — 1 час; 2 — 24 часа; 3 — 7 суток; 4 — 35 суток

Помимо продолжительности дубления и значения pH дубящего раствора, на поглощение пара-бензохинона влияет также присутствие соли [9].

Установлено, что в присутствии NaCl количество связанного дубителя уменьшается, а сульфат натрия производит противоположное действие; он способствует также формированию объема кожи после хинонного дубления.

Не весь пара-бензохинон, поглощаемый коллагеном, фиксируется одинаково прочно. Часть его извлекается при обработке кожи водой или буферными растворами. При экстрагировании водными растворами щелочей (pH 11—12) из дермы удаляется значительная часть пара-бензохинона [9]. Эти данные приводятся в табл. 116.

Таблица 116

Десорбция бензохинона из кожи путем промывки при различных значениях pH

pH буферного раствора	2	4	7	10	11	12
Количество связанного пара-бензохинона после промывки в течение 1 суток в % от веса белка . . .	74,0	73,5	69,3	63,8	49,5	19,3
Потеря при промывке в % от веса белка . . .	4,0	4,5	8,7	14,4	28,5	58,7

Значительное количество бензохинона извлекается из кожи также при экстрагировании этиловым спиртом [9]. После высушивания выдубленного гольевого порошка устойчивость продукта взаимо-

действия пара-бензохинона и коллагена по отношению к экстрагированию спиртом значительно возрастает.

Возможность выделения из кожи, выдубленной пара-бензохиноном, отдельных фракций этого соединения, связанных с различной прочностью, свидетельствует о том, что фиксация обусловлена рядом реакций. Механизм важнейшей из них, а именно фиксации пара-бензохинона амино-группами боковых цепей коллагена, выяснен экспериментально путем определения образующегося гидрохинона. Эти данные приводятся в табл. 117 [10].

Таблица 117

Изменение количества гидрохинона в дубящем растворе в зависимости от условий дубления и количества фиксированного пара-бензохинона

Условия дубления	Показатели	Продолжительность дубления в сутках					
		1	3	5	7	14	34
2 г хинона в 400 см ³ H ₂ SO ₄ 1N, 9 г коллагена	Израсходованный хинон (молекул на 100 аминокислотных остатков коллагена) Гидрохинон в растворе (в % от израсходованного хинона)			8,4		16,5	
				48,2		57,3	
2 г хинона в 250 см ³ этилового спирта (96%); 22,5 г коллагена	Израсходованный хинон (молекул на 100 аминокислотных остатков коллагена) Гидрохинон в растворе (в % от израсходованного хинона)				4,4	5,2	6,9
					48,5	51,0	51,0
2 г хинона в 400 см ³ раствора CH ₃ COOH конц. 1,25%; 22,5 г коллагена	Израсходованный хинон Гидрохинон в растворе (в % от израсходованного хинона)	1,5		5,6		12,4	
		38,4		42,5		42,8	
4 г хинона в 800 см ³ воды; 27 г коллагена	Израсходованный хинон Гидрохинон в растворе (в % от израсходованного хинона)	3,9	9,8			11,7	
		43,7	36,6			40,4	

В растворе, окружающем кожу, подвергнутую хинонному дублению, несомненно обнаруживается не весь гидрохинон, который при

этом образуется. Часть пара-диоксибензола сорбируется белком и вступает в молекулярное соединение типа хиногидрона с фиксированными молекулами бензохинона. Поэтому цифры табл. 117 не дают возможности рассчитать число дополнительных и межмолекулярных мостиков, образующихся в структуре коллагена в результате хинонного дубления. Однако несомненно, что наряду с диаминопроизводными пара-бензохинона при его взаимодействии с коллагеном образуются также и моноаминопроизводные. Очень вероятно, что в этих реакциях участвуют не только группы основного характера боковых цепей белка, но также амино-группы пептидных связей. Вторичные амино-группы взаимодействуют с хинонами аналогично первичным [2].

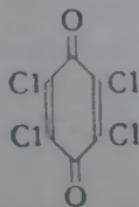
М. А. Ракузин показал, что белок, выдубленный пара-бензохиноном, биуретовой реакции, характерной для пептидных групп, не дает [11].

Участие белковых групп — CO—NH— в фиксации парабензохинона подтверждается также тем, что это соединение связывается коллагеном в количествах, превышающих 50% от числа аминокислотных остатков.

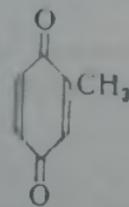
Реакция между гидроксилами структуры дермы и молекулами пара-бензохинона в процессе хинонного дубления особого значения не имеет. Это подтверждается тем, что в результате дезаминирования коллагена, которое превращает группы NH₂ остатков лизина в гидроксилы, фиксация пара-бензохинона сильно уменьшается [9].

В свою очередь кожа, выдубленная пара-бензохиноном, фиксирует много меньше основных хромовых солей, чем голье [9]. Аналогичным образом влияет на взаимодействия коллагена и соединений Cr (III) предварительное формальдегидное дубление и дезаминирование, то есть воздействия, которые так же, как и обработка хиноном, препятствуют реакции белковых групп основного характера с кислотными остатками положительно заряженных дубящих хромовых комплексов.

Реакционные центры структуры пара-хинона, участвующие во взаимодействии с белками, расположены в орто-положении по отношению к карбонильным группам молекул дубителя. Об этом свидетельствует то, что тетрахлорхинон с коллагеном не реагирует [4]. Толухинон, у которого один из водородов, расположенных в орто-положении к карбонилу, замещен на группу CH₃, фиксируется коллагеном значительно медленнее, чем пара-бензохинон [10]:



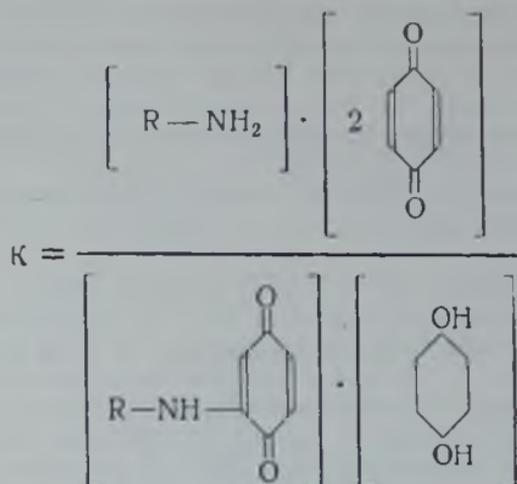
тетрахлорхинон



толухинон

Установлено также, что значительная часть карбонильных групп бензохинона, фиксированного коллагеном, свободна. Их можно оттитровать иодометрическим методом [4].

Равновесие между кожей и дубящим раствором бензохинона может быть изображено следующим уравнением, в котором K — константа равновесия:



Очевидно, что добавление к дубящему раствору гидрохинона должно привести к уменьшению фиксации пара-бензохинона коллагеном. Опыт показывает, что при дублении смесью гидрохинона и пара-бензохинона связывание этого последнего коллагеном уменьшается тем сильнее, чем больше присутствует в растворе парадоксибензола [9].

В начале главы было уже отмечено, что при обработке бензохиноном аминокислот происходит их окислительная деструкция. Повидимому, наряду с рассмотренной выше реакцией присоединения пара-бензохинона к амино-группам белка, в некоторых участках структуры коллагена, подвергнутого механическому измельчению, также происходят аналогичные реакции. Об этом свидетельствует частичное растворение гольевого порошка, которое происходит в процессе дубления пара-бензохиноном [9]. Эти данные приводятся в табл. 118.

Таблица 118

Влияние обработки бензохиноном на растворение гольевого порошка

рН раствора пара-бензохинона	5,0	7,0	9,0	11,0	12,0	13,0
Количество растворившегося белка через 1 сутки дубления в % . . .	2,9	2,5	1,8	2,1	2,2	20,0

Все исследователи, изучавшие дубящее действие пара-бензохинона, подчеркивают, что кожи, обработанные этим дубителем, обладают значительной прочностью. Это показывает, что при дублении пара-бензохиноном в нейтральной среде голя, не подвергнутого размальванию, окислительная деструкция не происходит или, во всяком случае, не затрагивает молекулярных цепей структуры белка.

Помимо пара-бензохинона, коллаген в процессе дубления фиксирует продукты его полимеризации, а также хингидрон. В отличие от исходного дубящего вещества, эти соединения имеют кислый характер. Их присутствие в коже хинонного дубления можно обнаружить путем потенциометрического титрования [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пара-бензохинон производит интенсивное дубящее действие, которое проявляется в повышении температуры сваривания коллагена и в уменьшении его набухания в кислотах, а также в формировании объема кожи.

Наибольшая устойчивость дермы к действию горячей воды достигается при фиксации 4,7 молекулы пара-бензохинона на каждые 100 аминокислотных остатков в структуре белка. В то же время поглощение этого дубителя может достигнуть 50 и более молекул на 100 аминокислотных остатков. Максимальное связывание пара-бензохинона происходит при рН 7. Дубление может производиться и в среде органических растворителей в отсутствии воды, а также парами бензохинона.

Часть дубителя, сорбированного коллагеном из водного раствора, может быть извлечена спиртом.

При дублении коллагена происходит химическая реакция между группами белка, имеющими основной характер, и молекулами пара-бензохинона, приводящая к образованию аминопроизводных этого соединения.

Повидимому, аналогичным образом реагируют с пара-бензохиноном также и атомы азота пептидных групп белка.

Помимо пара-бензохинона, коллаген в процессе дубления фиксирует также некоторое количество продуктов полимеризации и соединений типа хингидрона, имеющих кислый характер.

Использованная литература к главе VIII

1. Воскресенский А. А., *Ann. der Chemie.* т. XXVII—268, 1838.
2. Физер А. и Физер М., *Органическая химия*, Иноиздат, 1937.
3. Якобсон А. М., *Химия оксидационных красителей*, Внешторгиздат, 1937.
4. Laughlin G. и Theis E. R., *Chemistry of Leather Manufacture*, 1945.

5. Gerngross O., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, книга 2, 1939.
 6. Бродский А. И., Химия изотопов, изд. Академии наук СССР, 1952.
 7. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. II, Гизлегпром, 1939.
 8. Зубов П. И., Журкина Э. Н. и Каргин В. А., «Коллоидный журнал», т. IX, 1947, стр. 109 и 367.
 9. Вильсон Д. А., Химия кожевенного производства, ч. II, Гизлегпром, 1937.
 10. Hilpert S. и Brauns F., Coll., 1925, стр. 64.
 11. Ракузин М. А., Животная кожа как амфотерный и коллоидный протеин, изд. Кожсиндиката, 1923.
-

ТАННИДЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИМ ВЕЩЕСТВА**I. РАСТИТЕЛЬНЫЕ ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ**

В клетках различных частей многих растений содержатся соединения, обладающие дубящими свойствами. Они называются танинами или растительными дубильными веществами.

В зависимости от вида таниноносного растения накопление растительных дубильных веществ может происходить в его коре, древесине, листьях, корнях и плодах. Китайский танин и ряд других растительных дубильных веществ образуются в галлах, то есть наростах, появляющихся на листьях и плодах в результате укула некоторых насекомых. Для дубления кожи применяются далеко не все таниды, существующие в природе, так как во многих случаях заготовки тех или иных таниноносных растений экономически нецелесообразны.

Части растений, используемые в кожевенном производстве в качестве источника танидов, именуется природными растительными дубильными материалами. Количество танидов, которое они содержат, очень различно. Для практического использования таниды извлекаются из природных растительных дубильных материалов при помощи воды, которая растворяет также и некоторые другие составные части растения. Эти примеси, переходящие в водную вытяжку природного растительного дубильного материала вместе с танидами, обозначаются термином нетаниды. Содержание дубильных веществ, выраженное в процентах от общего количества растворенного вещества, состоящего из танидов и нетанидов, называется доброкачественностью.

В табл. 119 приводятся данные относительно содержания танидов и доброкачественности важнейших природных растительных дубильных материалов [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Данные табл. 119 показывают, что и по количеству танидов, и по доброкачественности природные растительные дубильные материалы сильно различаются. Некоторые вытяжки содержат больше нетанидов, чем растительных дубильных веществ.

Большая часть заготавливаемых в настоящее время природных растительных дубильных материалов не поступает на кожевенные заводы, а используется для получения дубильных экстрактов. Эти

Таблица 119

**Характеристика важнейших природных
растительных дубильных материалов**

Вид дубильного материала	Содержание таннидов в % от безводного материала	Доброкачественность
Кора:		
еловая	8—13,5	38—55
ивовая	6,2—18,0	30—64
дубовая (молодых дубов)	11—13,5	55—65
мимозовая (разных видов акаций)	22—55	70—80
мангрове	22—35	57—77
гемлоковая	8—14	55—60
Древесина:		
дубовая (спелых дубов)	4—5,5	60—65
каштановая	7,2—9,3	65—75
квебрахо	22—29	85—90
Плоды:		
валоней (чашечки) . .	25—30	62—68
миробалана	40—47	65—70
Листья:		
сумаха	19—37	37—44
бадана	20—24	37—44
Корни:		
тарана	17—29	55—60
кермека	11—21	55—60
Галлы на листьях китайского сумаха, содержащие таннин	70—77	85—90

последние образуют группу растительных дубильных материалов — концентратов [2, 3, 4, 5, 6].

При получении растительных дубильных экстрактов дубильный материал измельчается и загружается в диффузоры, группы которых, связанные коммуникацией для жидкости, образуют диффузионную батарею. Процесс экстрагирования строится таким образом, что подогретая вода попадает на наиболее истощенный материал, вытяжка («диффузионный сок») последовательно пропускается через всю диффузионную батарею, кончая диффузором, загруженным измельченным дубильным материалом, который еще не подвергся выщелачиванию. Температура экстрагирования зависит от вида дубильного материала. Конечный диффузионный сок концентрируется при помощи многокорпусных выпарных аппаратов в жидкий дубильный экстракт. Этот последний в свою очередь путем высушивания в распылительных сушилках превра-

щается в порошкообразный дубильный экстракт или в результате удаления воды в аппаратах, действующих по принципу всплывающей пленки, образует твердую массу. В некоторых случаях жидкие растительные экстракты перед высушиванием освобождаются от веществ, выпадающих в осадок, а также подвергаются сульфитированию, то есть нагреванию с сульфитом и бисульфитом натрия. Эта обработка повышает растворимость танинов.

На территории нашей родины таниноносные растения очень распространены и с давних времен используются для получения природных дубильных материалов.

В течение XIX и в начале XX в. накоплено очень много данных относительно отечественных таниноносных растений. Все эти сведения были обобщены и значительно дополнены Г. Г. Поварниным, Г. Шлыковым, П. А. Якимовым и другими советскими исследователями [7, 8, 9, 10].

После Октябрьской социалистической революции, в годы индустриализации, в СССР была создана промышленность дубильных экстрактов, обеспечивающая потребность советской кожевенной промышленности.

2. ХАРАКТЕРНЫЕ РЕАКЦИИ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТАНИНДОВ

Своеобразные свойства растительных дубильных веществ привлекли внимание исследователей еще в конце XVIII в. К этому времени относятся работы, посвященные танину, выполненные А. А. Мусиным-Пушкиным [11]. С той поры изучение этого класса природных химических соединений не прекращается до настоящего времени. В этой трудной работе принимали участие многие русские ученые: А. Фридолин, Ф. Флавицкий, Л. Ильин, Г. Поварнин и др. [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Общие принципы строения танинов были установлены только в XX в.

Несмотря на то, что таниды, образующиеся в различных растениях, сильно отличаются друг от друга по химическому строению, все они имеют некоторые общие признаки. В молекулах всех растительных дубильных веществ, строение которых изучено, обычно имеется несколько бензольных ядер, обязательно содержащих в качестве заместителей атомов водорода целый ряд окси-групп.

Таким образом, все таниды являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами. При этом во всех растительных дубильных веществах, по крайней мере в одном ароматическом ядре, всегда имеется две окси-группы в орто-положении (аналогично пирокатехину) или три окси-группы в рядовом (вицинальном) расположении (аналогично пирогаллолу) [21]. На долю фенольных гидроксильных групп падает 15—30% от молекулярного веса танинов.

Удельный вес безводных таннидов близок к 1,6 [22]. При качественном определении таннидов наиболее важное значение имеют следующие реакции:

1. При смешении водного раствора таннидов с золями желатины образуется осадок или муть. Таким образом, можно еще обнаружить танниды в растворе при концентрации 0,001%. Наибольшую чувствительность эта реакция имеет при значениях pH, близких к изоэлектрической точке желатины, и в присутствии нейтральных солей [22].

Помимо таннидов, способностью осаждать желатину обладают некоторые другие оксиароматические соединения, например салициловая кислота и пара-оксибензойный альдегид.

2. Танниды образуют осадки также с алкалоидами и некоторыми другими органическими основаниями.

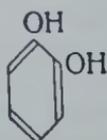
3. Танниды образуют соединения, выпадающие в осадок с ионами ряда металлов — кальция, бария, алюминия и т. д. По предложению Л. Ф. Ильина, для осаждения таннидов особенно часто используются соединения, которые они образуют с ионами свинца [20].

4. При добавлении к таннидной вытяжке нескольких капель раствора окисной железной соли жидкость делается почти черной, приобретая вместе с тем синеватый или зеленоватый оттенок. Закисные соли железа в присутствии сегнетовой соли также окрашивают растворы таннидов. А. Л. Курсанов и М. Н. Запрометов показали, что эта реакция с успехом может быть использована при изучении растительных дубильных веществ [23].

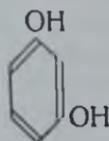
Цветные реакции с солями железа, помимо таннидов, характерны и для других соединений фенольного характера. Простейшими представителями этой группы веществ являются следующие:



фенол



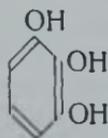
пирокатехин



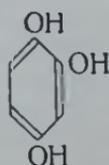
резорцин



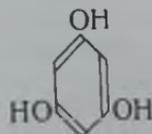
гидрохинон



пирогалол

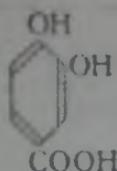


оксигидрохинон

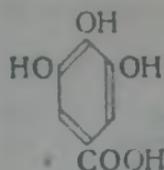


флороглуцин

Аналогичные качественные реакции дают также фенол-карбоновые кислоты, типичными представителями которых являются протокатеховая и галловая кислоты:



протокатеховая кислота



галловая кислота

При нагревании танидов до 180—200° они разлагаются с образованием пирогаллола или пирокатехина. Эта реакция была использована для построения первой, эмпирической классификации танидов. Те растительные дубильные вещества, которые при нагревании образуют пирогаллол, а при добавлении раствора окисного железа — почернение с синеватым оттенком, были отнесены к пирогалловому ряду. Танидам, которые разлагаются при нагреве с выделением пирокатехина и дают с солями трехвалентного железа почернение с зеленоватым оттенком, было присвоено наименование пирокатехиновых.

Рациональная классификация растительных дубильных веществ, основанная на характере связей между отдельными частями в молекуле танида, была предложена и опубликована в 1911 г. Г. Г. Поварниным [24]. Значительно позднее, в 1919—1920 гг., этот же принцип классификации использовал К. Фрейденберг [25]. В монографиях этого автора работы Г. Г. Поварнина даже не упоминаются. Согласно классификации, основанной на характере связей между отдельными частями молекулы, все таниды можно разбить на две группы: а) гидролизующие (эстеротаниды) и б) конденсированные (котаниды).

Некоторые растительные дубильные вещества, имеющие признаки, характерные для обоих типов, иногда выделяют в особую группу — танидов смешанного характера.

Ниже, в табл. 120, приводятся некоторые качественные реакции, которые дают возможность отличить гидролизующие таниды от растительных дубильных веществ конденсированного типа [26].

Таблица 120

Характерные различия гидролизующих и конденсированных танидов

Реакция	Гидролизующие таниды	Таниды конденсированного типа
Нагревание с разбавленной серной кислотой	Гидролиз, приводящий к образованию сахаров, галловой кислоты и эллаговой кислоты	Образование аморфного темнокрасного осадка (флобафенов)

Реакция	Гидролизуемые таннины	Таннины конденсированного типа
Добавление бромной воды	Осадка нет	Оранжевый или желтый осадок
Качественная проба на флороглюцин (сосновая лучинка, обработанная HCl)	Отрицательная	Положительная
Осторожное нагревание водного раствора в присутствии HCl и HCHO	Отсутствие осадка или помутнение	Полное осаждение
Осаждение уксуснокислым свинцом	Осадок не растворяется или слабо растворяется в разбавленной уксусной кислоте	Осадок растворяется в разбавленной уксусной кислоте

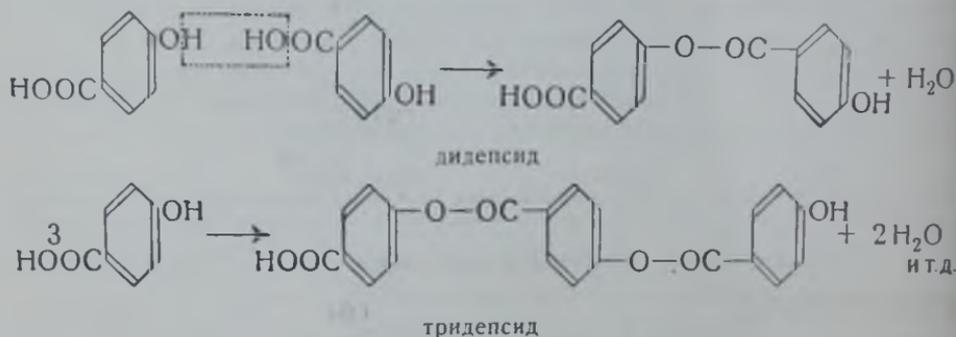
Гидролизуемые таннины содержат 50—53% углерода, а конденсированные — более 60% [27].

2. ГИДРОЛИЗУЕМЫЕ ТАНИНЫ

Несмотря на то, что таннины конденсированного типа более многочисленны, чем гидролизуемые, эти последние лучше изучены благодаря тому, что при нагревании с кислотами они распадаются на соединения менее сложного строения. В молекуле растительного дубильного вещества эти продукты расщепления соединены посредством сложноэфирной (эстерной) связи.

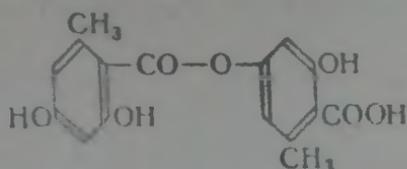
К числу гидролизуемых таннидов относятся: а) галлоилгексозы, б) эллаготаннины.

Соединениями, родственными гидролизуемым таннидам, являются депсиды. Этим термином обозначаются сложные эфиры фенол-карбоновых кислот с фенол-карбоновыми кислотами. Они образуются по следующей схеме:



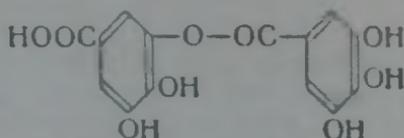
Депсиды отнесены к растительным дубильным веществам условно. Большая их часть получена синтетически. Простейшие депсиды плохо растворимы в воде, желатину не осаждают и для

убления применяться не могут. К числу растительных дещидов относится леканоровая кислота:

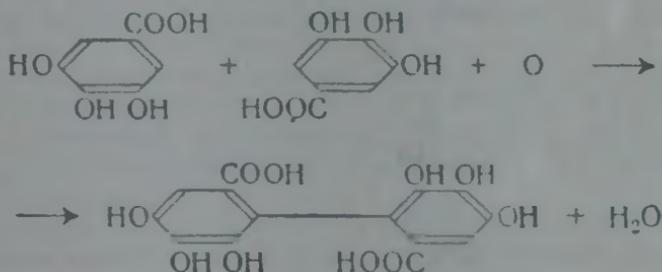


Ряд природных дещидов обнаружен в составе молекулы гидролизуемых танидов и может быть изолирован путем гидролиза в очень мягких условиях, например при помощи ферментов.

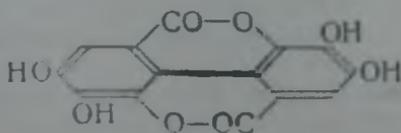
Важнейшим дидещидом, обнаруженным в составе гидролизуемых танидов, является мета-дигалловая кислота:



Водные растворы дигалловой кислоты образуют осадок с желатиной. Сложные эфиры дигалловой кислоты входят в состав китайского танина, который добывается из галлов на листьях китайского сумаха (*Rhus Semialata*). Характерной особенностью гидролизуемых танидов является то, что в состав их молекулы входит глюкоза или другая гексоза, которые в качестве многоатомного спирта образуют сложный эфир с галловой кислотой, дещидами или эллаговой кислотой. Это последнее соединение возникает в результате окислительной конденсации двух молекул галловой кислоты и обычно встречается в виде лактона:

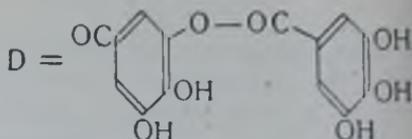
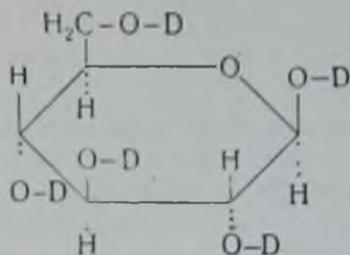


эллаговая кислота



лактон эллаговой кислоты

Наиболее характерной составной частью китайского таннина является сложный эфир β -глюкозы и шести остатков мета-дигалловой кислоты, то есть пента-мета-дигаллоил- β -глюкоза:



Свойства и элементарный состав синтетического соединения, имеющего такое строение, и китайского таннина оказались достаточно близкими [28]. Причина отсутствия полной идентичности синтетического и природного вещества будет разъяснена далее.

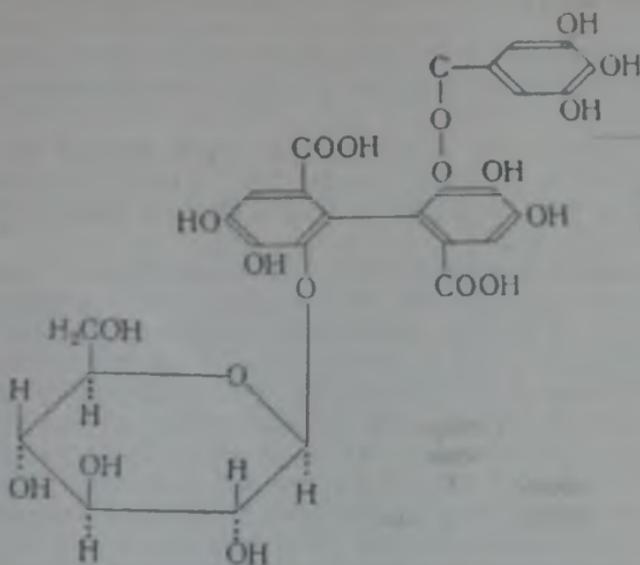
Простейшая изученная галлоилгексоза, которую можно отнести к числу растительных дубильных веществ, выделена из коры кустарника *Hamamelis Virginica*. Она является соединением типа сложного эфира между гексозным сахаром неустановленного строения и двумя молекулами галловой кислоты [21]. Моногаллоилглюкоза (глюкогаллин), выделенная из китайского ревеня, желатины не осаждает [29].

Растительное дубильное вещество листьев сумаха является смесью сложного эфира глюкозы с одной молекулой мета-дигалловой кислоты и тремя молекулами галловой кислоты и сложного эфира глюкозы с двумя молекулами дигалловой и одной молекулой галловой кислоты [27]. В молекуле эллаготаннидов, наряду с остатками галловой и дигалловой кислот, обнаружены остатки эллаговой кислоты или ее лактона. Этот последний, повидимому, соединен с углеводным остатком связью типа простого эфира (глюкозидной).

Остатки эллаговой кислоты обнаружены в молекуле турецкого таннина, образующегося в галлах на листьях малоазиатского дуба. Это растительное дубильное вещество является смесью пента-дигаллоилглюкозы и пента-галлоилглюкозы. Часть молекул этой смеси содержит остатки лактона эллаговой кислоты, связанного по типу простого эфира (посредством глюкозидной связи).

Молекулы многих таннидов, в которых содержится эллаговая кислота, имеют кислый характер благодаря наличию, помимо гидроксильных, также свободных карбоксильных групп [30].

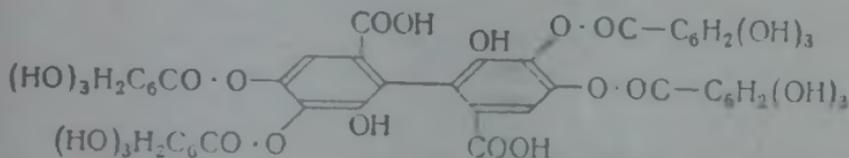
Принцип строения ряда танидов этого типа может быть изображен следующей схемой:



Остаток галловой кислоты в этой молекуле соединен с остатком эллаговой кислоты при помощи депсидной (сложноэфирной) связи, а остаток глюкозы — по типу простого эфира (посредством глюкозидной связи).

В молекулах некоторых разновидностей танидов, в структуре которых имеется остаток эллаговой кислоты, компонентов углеводного характера не содержится.

Так, из листьев дуба и стручков кустарника *Caesalpinia-Coriaria* (диви-диви) выделена тетра-галлоилэллаговая кислота [30]:



Твердые плоды тропического дерева *Terminalia Chebula*, именуемые мраболанами, содержат танид, при гидролитическом расщеплении которого освобождается дигалловая кислота и кристаллическое вещество кислого характера, именуемое хебулиновой кислотой, впервые изолированное и описанное в России А. Фридолиным [14].

При гидролизе молекулы хебулиновой кислоты освобождается одна молекула глюкозы, три молекулы галловой кислоты и еще одно соединение, родственное эллаговой кислоте и ее лактону [31].

Присутствие остатка эллаговой кислоты установлено также в молекуле ряда других таннидов типа гидролизуемых, например в растительных дубильных веществах чашечек желудей валонейного дуба.

Таннины каштана и дуба, молекулы которых содержат остаток эллаговой кислоты, примыкают к типу гидролизуемых дубильных веществ [32].

Сложноэфирные и глюкозидные связи между компонентами молекул таннидов гидролизуемого типа расщепляются не только при обработке кислотами, но и в присутствии ферментов: эстераз и карбогидраз [33, 34].

Этот метод расщепления обычно используется при исследовании гидролизуемых таннидов [30, 35]. Специфической эстеразой, расщепляющей сложные эфиры, кислотный компонент которых содержит не менее двух фенольных гидроксиллов (при отсутствии такового в орто-положении к карбоксильной группе), является танназа. Этот фермент может быть выделен из плесневых грибов *Aspergillus Niger*, которые развиваются на поверхности раствора растительных дубильных веществ, а также на других питательных средах [36]. Быстрее всего гидролиз растительных дубильных веществ в присутствии танназы происходит при pH 5 [30].

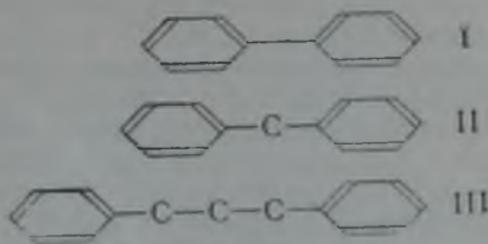
При стоянии растворов гидролизуемых дубильных веществ, особенно если их поверхность покрыта плесенью, содержание таннидов в результате гидролиза постепенно уменьшается. Если в составе расщепляющихся молекул таннида присутствовала эллаговая кислота, которая в воде почти не растворяется, гидролиз приводит к образованию характерного светлого осадка. Это явление особенно заметно в растворах таннидов валоней. При дублении ими кожи на поверхности полуфабриката образуется желтоватый налет лактона эллаговой кислоты. В процессе синтеза гидролизуемых таннидов в растении танназа, повидимому, является катализатором, способствующим образованию сложноэфирной связи между частями молекулы таннида. Аналогичная инверсия каталитического действия различных гидролаз может быть достигнута вне живого организма применением высокого давления [37, 38]. П. А. Якимов и Р. А. Татарская показали, что в этих условиях смесь глюкозы и галловой кислоты превращается в синтетический таннид даже в присутствии неорганических катализаторов [39].

4. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ТАННИДЫ СМЕШАННОГО ТИПА

Характерной особенностью конденсированных таннидов, отличающей их от гидролизуемых растительных дубильных веществ, является то, что при нагревании с разбавленными кислотами вместо расщепления молекул происходит их дальнейшее укрупнение — конденсация. Образующиеся при этом вещества, называе-

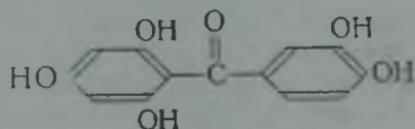
мые флобафенами, выпадают из раствора в виде темнокрасного или бурого осадка.

Отсутствие гидролиза молекул конденсированных танидов при их кипячении с кислотами объясняется тем, что у растительных веществ этого типа связь между бензольными ядрами осуществляется не по типу сложного эфира, а путем непосредственного соединения углеродных атомов, как это показано на следующих схемах:



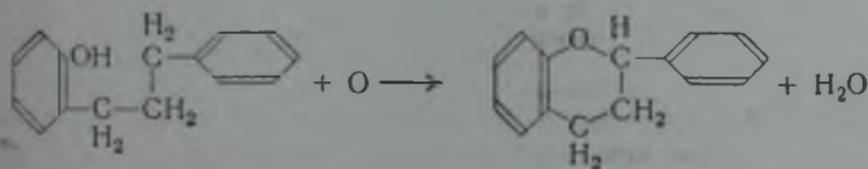
Примером соединения, построенного по типу дифенила (схема I), является эллаговая кислота, присутствие которой в структуре растительных дубильных веществ было уже отмечено.

Примером соединения, построенного по типу дифенилметана (схема II), может служить маклурин (пента-оксибензофенон)



Это соединение сопутствует некоторым танидам.

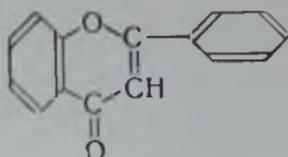
В молекулах конденсированных танидов особенно распространены структуры, родственные дифенилпропану (схема III). Если в бензольном ядре такой структуры в орто-положении к пропановой цепочке присутствует фенольный гидроксил, в результате окислительной конденсации может возникнуть дополнительное, пириновое ядро:



оксидифенилпропан

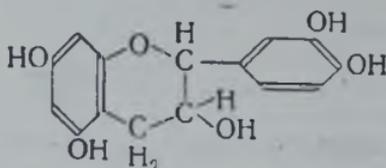
флаван

Дальнейшее окисление приводит к образованию флавона:



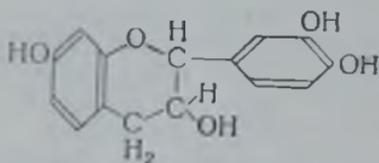
Различные полиоксипроизводные флавана (называемые катехинами) и флавона являются важнейшими структурными элементами молекулы конденсированных таннидов.

Например, в листьях ползучего кустарника *Uncaria gambir*, который распространен в Индии, Китае и на Малайском архипелаге, содержится гамбир-катехин (пента-оксифлаван) [21]:

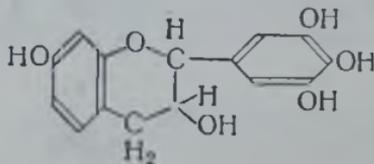


Таннид, добываемый из тех же листьев, является продуктом конденсации гамбир-катехина.

В древесине квебрахо-колорадо содержится таннид, который является продуктом конденсации квебрахо-катехина:



Установлено также строение катехина коры черной тропической акации, которая после превращения в дубильный материал именуется корой мимозы [27]:

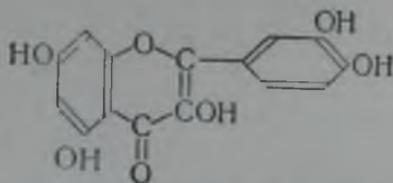


Таннины коры мимозы образуются в результате конденсации этого катехина.

В чайных листьях обнаружен также целый ряд катехинов, имеющих строение, родственное вышеприведенным веществам этого

типа. Частично они образуют соединение депсидного характера с галловой кислотой [40, 41].

Среди веществ, сопутствующих ряду таннидов, обнаружено соединение, родственное флавану, — кверцетин:



Выделенные и изученные катехины являются бесцветными кристаллическими соединениями, слабо растворимыми в воде.

Хотя они адсорбируются коллагеном, их нельзя назвать растительными дубильными веществами. Об этом свидетельствует, например, характерная реакция осаждения желатины. Растворы катехинов осаждают желатину несравненно слабее, чем танниды.

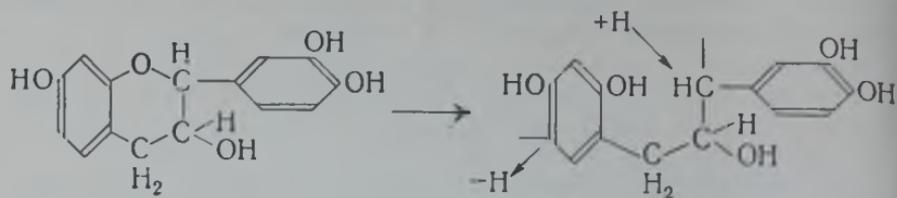
При нагревании катехинов в воде, даже без доступа кислорода, они теряют способность кристаллизоваться и превращаются в неограниченно растворимое аморфное коричневое соединение, являющееся типичным таннидом. При более энергичном воздействии на раствор, например при нагревании в присутствии разбавленной минеральной кислоты, эти танниды выпадают в осадок в виде флобафенов.

Значительных изменений элементарного состава вещества, которое подвергается поликонденсации, не происходит. Это свидетельствует о том, что процесс образования таннидов и флобафенов из квебрахо-катехинов протекает без отщепления атомов кислорода [25].

Вещества типа катехинов имеют молекулярный вес около 300. Молекулярный вес конденсированных таннидов, которые из них образуются, превышает 1000 (см. главу X). Молекулярный вес флобафенов много выше. Это свидетельствует о том, что в результате полимеризации возникают молекулы, состоящие из трех, четырех и более остатков катехина. А. Л. Курсанов, К. М. Джемухидзе и М. Н. Запрометов считают, что при полимеризации катехинов чайного листа эти молекулы соединяются попарно [42]. Вряд ли можно считать этот вывод правильным даже для фенольных соединений чайного листа, так как при окислении в щелочной среде в течение 5 мин. при комнатной температуре молекулярный вес катехиновых веществ чайных листьев, по данным тех же авторов, увеличивается с 280 до 1081, то есть почти в четыре раза. Можно также полагать, что количество таннидов чая, не извлекаемых при помощи воды, возрастает при старении листьев не только в результате взаимодействия с белковыми веществами растений [43], но и в результате поликонденсации.

Механизм реакции образования таннидов из катехинов дискутируется до настоящего времени. К. Фрейденберг высказал пред-

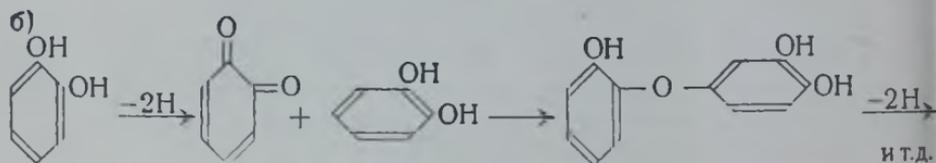
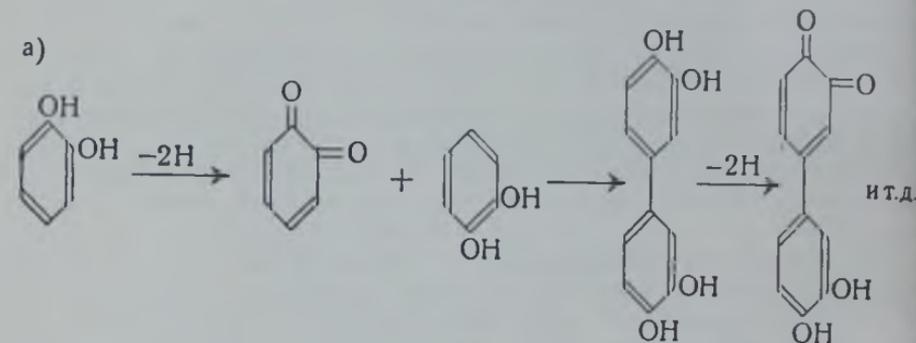
положение, что при конденсации квебрахо-катехина происходит разрыв пиранового ядра [25].



Как видно из этой схемы, в результате возникает дополнительная свободная гидроксильная группа в резорциновом ядре. Анализ исходного квебрахо-катехина и продукта его конденсации этого не подтверждает

Предложен также целый ряд других схем конденсации катехинов [27, 42, 44, 45, 46].

Наиболее обоснованными можно считать следующие схемы, подтвержденные рядом исследований А. Л. Курсанова и его сотрудников, а также других авторов [44, 45].



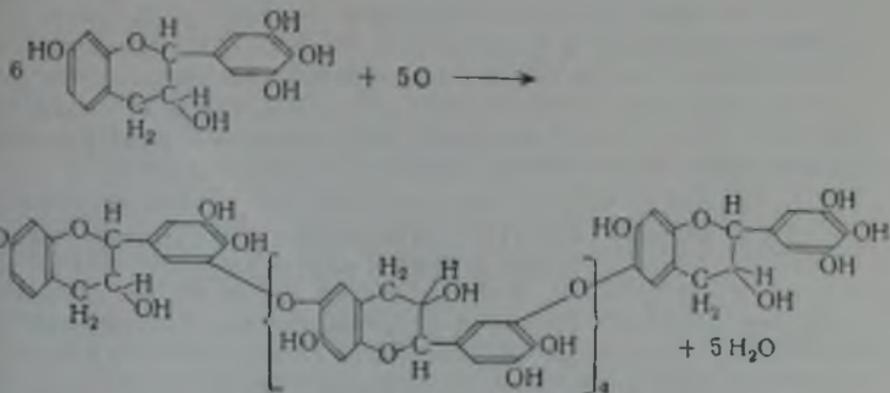
Эти схемы показывают, что первой стадией смыкания катехинов и других соединений фенольного характера является образование орто-хинонных групп в результате окислительного дегидрирования. Синтез эллаговой кислоты, которая была упомянута выше, протекает по схеме (а).

В случае катехинов коры мимозы и чайных листьев установлено, что реакция протекает по схеме (б), так как образование таннида приводит к уменьшению числа окси-групп в бензольном

ядре, содержащем рядовые (пирокатехиновые или пирогалловые) гидроксилы.

Установлено также, что вторым концом кислородный мостик притмыкает к углероду второго (резорцинового или флороглюцинового) бензольного ядра структуры катехина.

Реакция образования танида коры мимозы может быть написана следующим образом [27]:



Продукт, соответствующий приведенной выше формуле, содержит 62,43% углерода и 4,28% водорода. Его молекулярный вес 1728. Очищенные препараты танида коры мимозы содержат 61,7—61,8% углерода и 4,6—4,8% водорода; их молекулярный вес равен 1570—1760.

Реакция смыкания катехинов по схемам (а) и (б) протекает в присутствии кислорода. Катализаторами этой реакции являются ферменты, которые могут быть обнаружены в растительных тканях, содержащих таниды, а также обычно присутствуют в растворах растительных дубильных веществ [45, 48, 49, 50].

Окислительное дегидрирование веществ катехинного характера кислородом воздуха возможно и в растворах дубильных веществ, в отсутствие ферментов. Например, если продувать воздух через вытяжку из древесины квебрахо, полученную при повышенной температуре, окислительная конденсация проявляется в образовании обильного осадка [25].

Как уже было отмечено, растворенные в воде кристаллические катехины смыкаются и в отсутствие кислорода. Повидимому, и в этом случае первой стадией реакции является образование хинонных групп в результате таутомерных превращений.

При действии света на подкисленный раствор танида квебрахо (рН 3) он краснеет [46]. Красный цвет характерен для орто-хинонных структур. В данном случае они возникают в результате фотохимической реакции. О том, что освещение раствора танидов способствует процессу их конденсации, сообщает С. Б. Иванов [51].

Он установил, что под действием света осадки в растворе вытяжки из еловой коры образуются много быстрее, чем в темноте.

К группе конденсированных таннидов, помимо упомянутых выше растительных дубильных веществ, относятся и многие другие, строение которых еще не изучено. К их числу принадлежат, например, таннины ивовой и еловой коры. В молекулах этих последних Д. М. Михлин обнаружил некоторое количество сахаристых веществ [35]. Он предполагает, что эти вещества соединены с фенольной частью молекулы при помощи сложноэфирной связи.

Такое сочетание в одной и той же молекуле признаков конденсированного и гидролизуемого дубильного вещества характерно для многих таннидов и особенно для таннидов дуба и каштана, которые в связи с этим иногда выделяют в отдельную группу растительных дубильных веществ смешанного строения [32].

5. ВЫДЕЛЕНИЕ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАННИДОВ

При извлечении таннидов из дубильного материала водой или каким-либо другим растворителем в вытяжку всегда переходят также и другие вещества. Освобождение таннидов от этих примесей является чрезвычайно трудной задачей. Для этой цели можно использовать следующие приемы:

- 1) экстрагирование дубильного материала или водной вытяжки при помощи жидкости, которая извлекает таннины и в которой примеси растворимы в меньшей степени, чем в воде;
- 2) осаждение таннидов в виде соединений с катионами солей или гидроокисей с последующей регенерацией;
- 3) осаждение таннидов путем охлаждения раствора или высаливания хлористым натрием;
- 4) диализ или ультрафильтрация вытяжки;
- 5) сорбция таннидов из водного раствора гольевым порошком и последующая десорбция смесью воды и органического растворителя.

Среди различных жидкостей, предложенных для очистки таннидов от примесей, наилучшие результаты дает уксусноэтиловый эфир. При помощи этого соединения экстрагируются таннины, в молекуле которых отсутствует свободная карбоксильная группа [22, 25, 27]. Этим способом можно извлекать таннины, содержащие минимальное количество примесей из дубильного материала или из высушенной водной вытяжки.

Чаще всего очистке подвергается сильно упаренный и усредненный до слабокислой реакции водный раствор таннида. Растительные дубильные вещества, извлеченные из этого раствора уксусноэтиловым эфиром, выделяются путем отгонки этого последнего.

Для экстрагирования дубильных материалов или высушенных водных таннидных вытяжек можно использовать также жидкости, смешивающиеся с водой, например ацетон [46]. Этот метод очистки

меньшает количество примесей, сопутствующих таннидам, но полностью их не устраняет.

Одним из распространенных методов выделения растительных дубильных веществ из водной вытяжки является осаждение уксуснокислым свинцом с последующим выделением таннина из его свинцовой соли при помощи сероводорода или серной кислоты. Эта методика была создана Л. Ильным [20].

Помимо ацетата свинца для осаждения таннидов можно использовать многие другие соли, а также некоторые гидроксиды (кальция, бария, алюминия и др.). Однако полного освобождения растительных дубильных веществ от примесей этим путем достигнуть не удается [52].

Танниды являются веществами коллоидного и полукolloидного характера и обладают меньшей агрегативной устойчивостью, чем растворимые примеси. Поэтому для выделения таннидов из раствора можно использовать его охлаждение или добавление хлористого натрия. Однако можно считать установленным, что при охлаждении и высаливании раствора таннидов в осадок увлекается также часть сопутствующих им веществ [22]. Этот вопрос рассматривается в следующей главе. Там же будут приведены данные относительно отделения таннидов от присутствующих в растворе соединений с меньшим молекулярным весом путем диализа и ультрафильтрации. При помощи этих методов получить полностью очищенные препараты таннидов также не удается.

Очень интересным путем получения препаратов растительных дубящих веществ, не содержащих почти никаких примесей, является метод сорбции гольевым порошком из водного раствора, удаления нетаннидов путем промывки водой и последующего экстрагирования органическими растворителями или их смесями с водой. Основой этого метода являются наблюдения Г. Г. Поварнина, который установил, что спирт, эфир и некоторые другие органические жидкости извлекают из кожи красного дубления значительно больше таннидов, чем вода [53].

Если гольевой порошок обработать таннидами, а затем промыть водой, из него будут удалены различные примеси, сорбированные вместе с растительными дубильными веществами. При последующей обработке органическими растворителями или их смесями с водой извлекаются почти чистые танниды [27, 46]. Чаще всего для такого экстрагирования используется смесь ацетона с водой. При этом из гольевого порошка наиболее прочно связанная часть таннидов не извлекается.

Для повышения степени очистки таннидов перечисленные выше обработки повторяются по нескольку раз. Часто используется комбинированная очистка при помощи ряда методов.

В процессе отделения таннидов от примесей всегда происходит потеря значительной части растительных дубильных веществ исходного раствора.

Характерной особенностью таннидов является то, что даже тщательно очищенные препараты обычно не содержат индивидуальных химических соединений.

Лишь простейшие растительные дубильные вещества, например таннид гаммамели, можно выделить в кристаллическом состоянии. Основная масса таннидов не кристаллизуется. А. Л. Зайденс путем рентгенографического исследования установила, что безводные препараты дубильных веществ имеют характер застеклованных жидкостей [54].

Методы, при помощи которых растительные дубильные вещества освобождаются от примесей, можно использовать также для фракционирования аморфных таннидов. Впервые это показал Л. Ильин [20]. Он произвел осаждение дубильного вещества китайского таннина путем постепенного добавления к его водному раствору уксуснокислого цинка. После регенерации полученных фракций выяснилось, что удельное вращение плоскости поляризации образовавшимися растворами различно. Это свидетельствует о том, что по химическому строению растительное дубильное вещество, содержащееся во всех этих фракциях, неидентично.

Позднее эта работа была повторена, причем для фракционирования была использована свежесаженная гидроокись алюминия [55]. Каждый препарат таннина, подвергавшийся изучению, делился на 80 фракций, каждая из которых все же была далека от химической однородности. Растительные дубильные вещества всех этих фракций различались по удельному вращению плоскости поляризации и по химическому строению.

Вещества, близкие по химическому строению к пента-мета-дигаллоил- β -глюкозе, были обнаружены лишь в фракциях, растворы которых обладали наибольшим удельным вращением плоскости поляризации. Все же молекулы даже этих фракций таннина в среднем содержали не 10 остатков галловой кислоты на один остаток глюкозы, а только 9. В других фракциях соотношение между числом остатков галловой кислоты и глюкозы еще более отличалось от ожидаемой величины. Неоднородностью природного таннина объясняется то, что он несколько отличается от синтетического препарата, при помощи которого было доказано строение этого соединения [22].

Аналогичному разделению на ряд фракций может быть подвергнут любой препарат аморфного растительного дубильного вещества [22].

В некоторых случаях из одной и той же вытяжки дубильного материала удастся выделить ряд фракций, содержащих таннины, относящиеся к разным классам.

Например, таннины водной вытяжки из еловой коры были разделены на три фракции [56]:

I — выпадающую из водно-спиртового раствора, содержащего 80% этилового спирта (14,2% от всех таннидов вытяжки);

II — нерастворимую в абсолютном этиловом спирте (42% от всех таннидов вытяжки);

III — растворимую в абсолютном этиловом спирте (43,7% от всех таннидов вытяжки).

Растительные дубящие вещества II и III фракции вытяжки из еловой коры являются таннидами конденсированного типа. В то же время при помощи качественных реакций установлено, что таннид I фракции может быть отнесен к гидролизуемым дубильным веществам. Танниды этой фракции обладают очень своеобразными свойствами. Они не высаливаются хлористым натрием и не осаждают желатины. Через бумажный фильтр растворы этого вещества проникают очень медленно. После этого на фильтре остается слизистый осадок.

При дублении голья танниды I фракции фиксируются на его поверхности и в толщу дермы совершенно не проникают. Установлено, что именно вещества этой фракции вызывают осложнения, характерные для процесса дубления вытяжкой из еловой коры [57].

Вопрос о том, что очень многие вещества растительного происхождения являются сложными смесями, был особенно широко поставлен русским ботаником М. С. Цветом в начале XX в. [58]. Он не только высказал эту мысль, но и подтвердил ее экспериментально, разделив ряд таких природных смесей при помощи совершенно оригинального, созданного им, метода хроматографического анализа.

Для разделения по этому способу исследуемую смесь фильтруют через колонку адсорбента. Отдельные компоненты смеси адсорбируются в различных зонах колонки или распределяются на зоны при последующей обработке подходящим растворителем. В дальнейшем зоны адсорбента, содержащие отдельные составные части смеси, изолируются и исследуются тем или иным методом. В настоящее время разработан ряд вариантов хроматографического анализа Цвета. Все они с успехом используются в самых разнообразных областях.

Результаты хроматографического анализа таннидов подтверждают крайнюю неоднородность их состава. Даже путем использования наиболее совершенных способов хроматографического фракционирования изолировать из таннидных смесей индивидуальные химические соединения удается лишь в единичных случаях [27, 31, 59, 60].

Вследствие разнообразия химического строения таннидов аналитическое количественное определение всех растительных дубильных веществ при помощи какой-либо химической реакции невозможно.

Поэтому в основу аналитического определения таннидов положена их сорбция из водного раствора при помощи избытка гольевого порошка в стандартных условиях [61].

Для количественного определения таннидов вытяжка природного растительного дубильного материала или раствор дубильного экстракта делится на ряд порций.

В одной из них путем выпаривания определяется общее содержание безводного вещества.

Другая порция выпаривается после фильтрования. Третья порция «обездубливается», то есть взбалтывается с гольевым порошком, который предварительно обрабатывается небольшим количеством основной соли хрома. Остаток, получившийся после упаривания фильтрата от этой порции, дает представление о содержании растворимых примесей, именуемых в аналитической практике нетаннидами.

Количество таннидов определяется как разность между содержанием растворимых веществ и нетаннидов.

При тщательном соблюдении методики анализа обычно получаются воспроизводимые результаты. Однако вполне понятно, что разграничение таннидов и примесей является условным. Достаточно несколько изменить концентрацию раствора или продолжительность взбалтывания с гольевым порошком, и граница между таннидами сдвигается.

Об условности разграничения свидетельствуют, например, расхождения результатов анализа по методу взбалтывания, описанному выше, и по способу фильтрования, который распространен в Чехословакии, Венгрии, Румынии и некоторых других странах.

Согласно этому варианту метода анализа таннидов, исследуемый раствор для обездубливания фильтруется в стандартных условиях через сорбционную колонку, наполненную гольевым порошком. При этом также получают воспроизводимые результаты. Однако содержание таннидов обычно бывает примерно на 10% выше, чем при анализе по методу взбалтывания.

Некоторые вопросы, связанные с сорбцией таннидов гольевым порошком в условиях их аналитического определения, рассматриваются в главе XI.

Помимо метода количественного определения таннидов путем поглощения гольевым порошком, предложены и другие способы анализа. Можно, например, определять танниды путем окисления перманганатом, азосочетания с аминами и т. д. [1, 62, 63, 64].

Были предложения использовать для количественного анализа растительных дубильных веществ колориметрические методы, а также данные рефрактометрического и интерферометрического определения показателя преломления их растворов [45]. Однако при пользовании всеми этими методами прежде всего определяется коэффициент, связывающий получаемые результаты с данными анализа посредством гольевого порошка. Эти коэффициенты чаще всего отличаются непостоянством.

6. ВЕЩЕСТВА, СОПУТСТВУЮЩИЕ ТАННИДАМ

Растительные дубильные материалы всегда содержат большее или меньшее количество различных веществ, переходящих в водную вытяжку с таннидами. Большая часть этих разнообразных соединений относится к одной из следующих групп: а) простейшие фенолы; б) вещества, содержащие азот; в) углеводы (гексозы и пентозы) и продукты их поликонденсации и распада (уроновые кислоты, гемицеллюлозы, фурфурол и др.); г) простейшие органические кислоты; д) вещества, отделяющиеся при фильтровании или отстаивании раствора таннидов; е) неорганические соли.

Количество простейших фенолов в водных вытяжках, содержащих танниды, в процентах от их веса составляет [22]:

в экстракте древесины каштана	5
" " " дуба	11—13
" " " квебрахо	5—9

А. Л. Курсанов и Н. Н. Крюкова обнаружили, что полифенолов в коре ивы содержится 5—10% от веса таннидов [65, 66].

Значительно большее количество полифенолов, по данным тех же авторов, переходит в раствор при экстрагировании чайного листа.

В составе таннидных вытяжек главную массу веществ, содержащих азот, составляют продукты распада растительных белков. Количество азота в вытяжке обычно равно 0,2—0,5% от веса таннидов. Некоторые данные относительно содержания в таннидных вытяжках солей, кислот, углеводов приводятся в табл. 121 [30, 67].

Таблица 121

Количество солей, кислот и углеводов в вытяжках некоторых дубильных материалов

Дубильный материал	Содержание на 1 г таннидов					
	солей в М-ЭКВ			органических кислот в М-ЭКВ	гексоз в г	пентоз в г
	общее количество	солей слабых кислот	солей сильных кислот			
Дубовая древесина	0,65	0,06	0,59	1,33	—	0,12
Дубовая кора (молодых дубов)	1,23	0,67	0,56	1,23	0,17	0,003
Кора мимозы	0,18	0	0,18	0,31	0,06	0,003
Древесина квебрахо	0,11	0	0,11	0,27	0,009	0,018
Листья сумаха	2,32	0,88	1,44	3,88	0,12	0,20

Цифры табл. 121 свидетельствуют о том, что состав золы в таннидных вытяжках сильно различается. Вытяжки древесины квебрахо и коры мимозы совершенно не содержат солей слабых кислот.

Органические кислоты, растворяющиеся при экстрагировании дубильных материалов водой, имеют различный характер.

Наряду с кислотами, которые родственны таннидам, например галловой, в растворах растительных дубильных веществ можно обнаружить продукты сбраживания углеводов клеточного сока — кислоты типа уксусной и молочной.

В табл. 122 приводятся данные относительно содержания всех этих кислот в ряде растительных дубильных экстрактов [30].

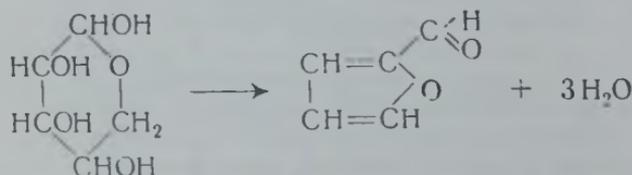
Таблица 122

Содержание различных органических кислот
в некоторых растительных дубильных экстрактах

Экстракт	Количество кислот в % от сухого остатка		
	типа галловой	типа уксусной	типа молочной
Древесины дуба	3,59	0,20	0,60
" каштана	12,03	0,79	0,14
" квебрахо	0,80	0,18	0,05
Коры мимозы	0,32	0,02	0,005

Помимо перечисленных выше соединений, в результате экстрагирования дубильных материалов при повышенной температуре при низком рН в растворе могут быть обнаружены вещества, именуемые уроновыми кислотами [69].

Данные табл. 121 показывают, что в вытяжке дубовой древесины содержится значительное количество пентоз. При нагреве этих последних в кислой среде образуется фурфурол:



В некоторых образцах экстракта дубовой древесины можно обнаружить заметные количества фурфурола [68].

Все описанные выше составные части таннидной вытяжки хорошо растворимы в воде. При анализе они обозначаются термином нетаннины. Наряду с ними при комнатной температуре из вытяжки постепенно выпадают взвешенные вещества. Они могут быть отделены также путем пропускания разбавленных растворов

через пористые глиняные фильтровальные свечи или через бумажные фильтры, уплотненные каолином [61]. Эта часть таннидного раствора, как и все остальные, состоит из соединений различного характера.

При экстрагировании дубильных материалов горячей водой и особенно щелочами или растворами солей сернистой кислоты (обычно сульфитом и бисульфитом натрия) в вытяжку переходит некоторое количество вещества растительных тканей, например лигнина, гемицеллюлоз и др. [69]. В растворах растительных дубильных веществ, из молекул которых в результате гидролиза выделяется почти нерастворимая в воде эллаговая кислота, эта последняя также присутствует в осадке.

Наряду с такими примесями в осадке всегда имеется большее или меньшее количество веществ таннидного характера.

Среди соединений, смесью которых является всякое аморфное растительное дубильное вещество, одни обладают большей, а другие меньшей растворимостью в воде и устойчивостью растворившихся частиц к агрегации и выпадению в осадок. Если фракции таннида являются веществами одного типа, образовавшимися в результате соединения в одну молекулу разного числа структурных звеньев (остатков катехина, эллаговой кислоты и т. д.), очевидно, что меньшей растворимостью и агрегативной устойчивостью будут обладать частицы с большим молекулярным весом.

Наиболее конденсированные фракции таннидов вообще не извлекаются из дубильного материала горячей водой. Их можно перевести в раствор только путем обработки в присутствии веществ, способствующих диспергации частиц. Так, например, значительная часть таннидов чайного листа экстрагируется только растворами щелочей [44, 70].

Количество таннидов, извлекаемых из еловой коры, дубовой древесины и других дубильных материалов, значительно повышается, если производить их выщелачивание растворами сульфита и бисульфита натрия [71, 72].

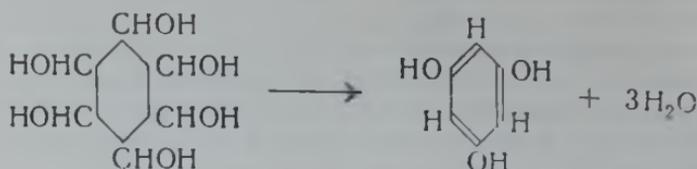
Частицы таннидных фракций, обладающие большим молекулярным весом и низкой агрегативной устойчивостью, легко выпадают в осадок.

Таким образом, в водной вытяжке из дубильных материалов можно обнаружить наряду с таннидами и соединения, из которых они синтезируются в живом растении (фенолы, сахаристые вещества), а также продукты их дальнейшей конденсации, утратившие или почти утратившие растворимость в воде.

А. Л. Курсанов и его сотрудники показали, что в живой клетке происходит постепенное превращение простейших полифенолов в более сложные уплотненные соединения — танниды и флобафелы [44].

В процессе фотосинтеза полифенолов в растении промежуточным веществом является изомер гексозных сахаров — инозит

(гексагидробензол), который, теряя три молекулы воды, превращается в флороглюцин [73]:



Существует также предположение, что полифенольные циклы синтезируются в растениях наряду с сахарами из одних и тех же продуктов [74]. Однако А. Л. Курсанов показал, что этот путь синтеза полифенолов в растениях экспериментально не подтверждается [75].

Как уже было отмечено, катализаторами превращения полифенолов в таннины являются ферменты.

Согласно представлениям, развиваемым А. И. Опариным, таннины в процессе дыхания растений превращаются в хиноны, которые, в свою очередь, являются акцепторами водорода при окислении глюкозы и вновь восстанавливаются при этом в вещества фенольного характера [76].

Синтез таннидов в растении сопровождается уменьшением количества сахаров и полифенолов, являющихся промежуточными соединениями при их образовании.

Об этом свидетельствуют, например, данные относительно изменения количества этих веществ в коре ивы в период, предшествующий сокодвижению, когда в коре накапливается особенно много таннидов [77]. Соответствующие цифры приведены в табл. 123 [78].

Таблица 123

**Превращения таннидного комплекса в коре ивы
в период развития корней**

Время анализа	Содержание в 1 г сухой коры и%			
	полифенолов и катехинов	таннидов, экстрагируе- мых водой	таннидов, экстраги- руемых щелочью	сахаров
Март (до распускания листо- вых почек)	12,3	39,1	18,3	83,2
Через 10 дней (листовые почки набухли)	6,8	77,6	52,4	49,3

Исследование закономерностей синтеза таннидов и их физиологических функций в растениях осложняется тем, что эти соединения

на различных стадиях образования мигрируют из одних частей растительного организма в другие и там подвергаются дальнейшим изменениям.

Эти процессы усложнения молекулы таннидов усиливаются с увеличением возраста растений и не прекращаются и после его гибели. Установлено, например, что в снятой еловой коре, а также в чайном листе при его завяливании, в результате ферментативного окисления, часть растворимых в воде таннидов превращается в нерастворимые [45, 79].

Значительные изменения строения и свойств таннидов происходят в процессе гниения дубильных материалов [56].

Участием таннидов в жизнедеятельности растения объясняется их неоднородность, а также изменчивость содержания растительных дубящих веществ у отдельных растений. Отклонения в различных их частях, по сравнению со средним значением, характерным для данного дубильного материала, очень велики и на много превышают колебания количества целлюлозы, лигнина и ряда других веществ [80].

Наибольшей ценностью, с точки зрения использования в кожевенной промышленности, обладают те дубильные материалы, в которых максимальная доля веществ лабильного фенольного комплекса находится в промежуточной стадии эволюции, то есть является растворимым в воде растительным дубильным веществом.

ЗАКЛУЧЕНИЕ

Несмотря на то, что танниды, образующиеся в различных растениях, сильно отличаются друг от друга по химическому строению, все они имеют некоторые общие признаки.

В молекулах всех растительных дубильных веществ обычно имеется несколько бензольных ядер, обязательно содержащих в качестве заместителей целый ряд окси-групп. Таким образом, все танниды являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами.

При этом во всех растительных дубильных веществах, по крайней мере в одном ароматическом ядре, имеется две окси-группы в орто-положении (аналогично пирокатехину) или три окси-группы в рядовом расположении (аналогично пирогаллолу). На долю гидроксильных падает 15—30% от молекулярного веса частиц. Танниды образуют осадок с растворами желатины и дают темное окрашивание с окисными солями железа.

Имеющиеся данные о химическом строении таннидов являются очень неполными. Они дают возможность классифицировать растительные дубильные вещества, установить характер связи между ароматическими ядрами в молекуле некоторых таннидов, но не вскрывают многих деталей их структуры. В частности, не решен

вопрос о реакции взаимодействия между катехиновыми звеньями в молекулах конденсированных дубильных веществ, особенно при конденсации в отсутствие кислорода.

Характерной особенностью аморфных растительных дубильных веществ, сильно затрудняющей их исследование, является то, что даже в наиболее очищенных от примесей препаратах всегда присутствует целый ряд соединений близкого, но не идентичного строения. В растительных дубильных материалах и водных вытяжках из них всегда можно обнаружить соединения, из которых в растении синтезируются дубильные вещества, то есть сахара и полифенолы, а также таниды разной степени конденсации и нерастворимые в воде продукты, образующиеся при усложнении их молекулы.

Неоднородность и изменчивость танидов объясняются тем, что эти вещества участвуют в жизнедеятельности организма растений.

Использованная литература к главе IX

1. Арбузов Г. А. и Шипков П. Ф., Товароведение растительных дубильных материалов, Гизлегпром, 1932.
2. Павлович П. И., Дубильные экстракты, изд. Северо-Кавказского Госкожкомбината, 1928.
3. Хадык М. И., Павлович П. И., Воюцкий С. С., Коноваленко П. С., Михайлов А. Н., Майзель М. М., Каратеев А. В., Технология дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1935.
4. Воюцкий С. С. и Дятлов Г. А., Справочная книга по производству дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1938.
5. Шухнин Н. М., Производство растительных дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1940.
6. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
7. Поварнин Г. Г., Дубильные материалы, их исследования, свойства и обработка, Томск, 1917.
8. Шлыков Г., Дубильные растения СССР, Сельхозгиз, 1932.
9. Зорин А. В., Сборник трудов УкрНИКП, Госиздат техн. литер. УССР, 1952, стр. 92.
10. Якимов П. А. и др., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932, стр. 109, 168, 210, 221; «Вестник кожевенной промышленности», № 7, 1931.
11. Мусин-Пушкин А. А., Ann. de Chimie, т. 25—195, 1795.
12. Сорокин Н. Bot. Jahresber., 1—448, 1878.
13. Смирнов Н. Bot. Jahresberichte, 11—781, 1880.
14. Фридолин А., Русский фармацевтический журнал, 1884, стр. 393, 409, 425, 441, 457, 473, 489, 505, 521, 537, 553, 569, 585.
15. Вильбушевич Ф., Русский фармацевтический журнал, 1886, стр. 1, 17 и 23.
16. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», т. 43—1024, 1911; т. 45—268, 283, 1797, 1811, 1913; т. 46—1343, 1915.
17. Флавицкий Ф., «Журнал русского физико-химического общества», т. 22—362, 1890; т. 30—748, 1898.
18. Сабанеев Л., Z. Phys. Chemie, т. 5—192, 1890; «Журнал русского физико-химического общества», 1891, стр. 8; 1906, стр. 141.
19. Любавин Н. Н., «Журнал русского физико-химического общества», т. 33—680, 1902.
20. Ильин Л. Ф., Chem. Zeitschr., 1905, стр. 491; 1906, стр. 826; Ber. 1909, стр. 1731; Journ. f. Prakt. Chem., т. 81—327, 1910; т. 82—422, 1910.

21. Ворожцов Н. Н. (младший), Химия природных дубильных веществ, Гизлегпром, 1932.
22. Михайлов А. Н., Коллоидная химия танидов, Гизлегпром, 1935.
23. Курсанов А. Л. и Запрометов М. Н., «Биохимия», т. XIV—467, 1949.
24. Поварнин Г. Г., Шкура, кожа, обувь, № 4—5, 1911; Collegium, 1912, стр. 105.
25. Freudenberg K., Die Chemie der Natürlichen Gerbstoffe, 1920; Tannin, Cellulose, Lignin, 1933; JSLTC, 1934, стр. 156.
26. Ghosh R., Progress in Leather Science (1920—1945), 1948.
27. Catravas G. и Roux D., JSLTC, 1948, стр. 155; 1949, стр. 393; 1950, стр. 122; 1952, стр. 279.
28. Fischer E., Ber. 52—828, 1919.
29. Болтенков Н. В., «Легкая промышленность», № 9, 1947, стр. 33.
30. Sourlangas S., JSLTC, 1943, 183; 1947, стр. 13.
31. Schmidt O., Das Leder, 1950, стр. 137; 1952, стр. 133; Ann. der Chemie, т. 571—41, 1951.
32. Воюцкий С. С., «За овладение техникой в кожевенном производстве», № 8, 1932, стр. 22.
33. Смирнов А. Н., сборник «Ферменты», под редакцией Баха А. Н. и Энгельгарта В. А., изд. Академии наук СССР, 1940, стр. 56.
34. Опарин А. Н., сборник «Ферменты», под ред. Баха А. Н. и Энгельгарта В. А., изд. Академии наук СССР, 1940, стр. 78.
35. Михлин Д. М. и Гуткина Г. Л., «Известия ЦНИКП», № 1, 1932, стр. 8.
36. Алеев Б. С., Введение в техническую микробиологию, Пищепромиздат, 1944.
37. Кретович В. Л., Основы биохимии растений, «Советская наука», 1952.
38. Бреслер С. Е., «Исследования в области высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1949, стр. 78.
39. Якимов П. А. и Татарская Р. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1934, стр. 345.
40. Курсанов А. Л. и Джемухидзе К. М., «Биохимия», т. XIII—61, 1948.
41. Курсанов А. Л., Букин В. Н., Поволоцкая К. Л. и Запрометов М. Н., «Биохимия», т. XV—336, 1950.
42. Курсанов А. Л., Джемухидзе К. М. и Запрометов М. Н., «Биохимия», т. XII—421, 1947.
43. Богучава М. А., «Биохимия», т. XI—263, 1946.
44. Курсанов А. Л., Синтез и превращения дубильных веществ в чайном растении, изд. Академии наук СССР, 1952.
45. Grassmann W., Colloquiumsberichte Darmstadt, № 3, 1948, стр. 59; JALCA, 1949, стр. 242; Das Leder, 1952, стр. 241.
46. Shuttleworth S., Putnam R. C., Buchanan M., JALCA, 1948, стр. 409; 1950, стр. 513; 1952, стр. 474, 478, 512, 586.
47. Запрометов М. Н., «Биохимия», XV—137, 1950.
48. Михлин Д. М., сборник «Ферменты», под ред. Баха А. Н. и Энгельгарта В. А., 1940.
49. Михлин Д. М. и Копелнович П. С., «Вестник кожевенной промышленности», 1929, стр. 54.
50. Бокучава М. А., Шуберт Т. А. и Попов В. Р., «Биохимия», т. XIII—42, 1948.
51. Иванов С. Б., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 10, 1937, стр. 33.
52. Воюцкий С. С., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932, стр. 270; вып. 3, 1934, стр. 83.
53. Поварнин Г. Г., «Вестник кожсиддиката», № 6—8, 1923, стр. 29; № 1, 1929, стр. 704; № 7—8, стр. 245.
54. Зайдес А. Л., сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
55. Karrer P., Helv. chim. acta, т. 6—1, 1923.
56. Küntzel A., Hägglund A., JALCA, 1948, стр. 613; Das Leder, 1951, стр. 145 и 205; 1953, № 3.

57. Михайлов А. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, стр. 302, Гизлегпром, 1932.
 58. Цвет М. С., Хроматографический адсорбционный анализ, изд. Академии наук СССР, 1946.
 59. Запрометов М. Н., «Биохимия», т. 17—97, 1952.
 60. Kirby K., Asquith R., JSLTC, 1949, стр. 39; 1951, стр. 338; 1952, стр. 45, 148, 333, 338.
 61. Всесоюзный единый метод исследования в кожевенном производстве (ВЕМ). Анализ дубильных материалов и экстрактов, Гизлегпром, 1939.
 62. Чернов Н. В. и Лечицкий И. М., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1936, Сборник, стр. 25; № 9—10, 1940, стр. 20.
 63. Рудницкий З., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 3—4, 1934, стр. 197; № 11, 1937, стр. 47.
 64. Мендлина Н. Г., «Известия ЦНИКП», № 8, 1932, стр. 41; № 9, стр. 28.
 65. Курсанов А. Л., «Биохимия», т. IX—322, 1944.
 66. Крюкова Н. Н., сборник «Биохимия чайного производства», т. V, стр. 41, 1946.
 67. Balfe M., Progress in Leather Science (1920—1945), 1948.
 68. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.
 69. Никитин Н. И., Химия древесины, изд. Академии наук СССР, 1952.
 70. Курсанов А. Л., «Биохимия», т. IX—332, 1944.
 71. Красухин М. Н., «Легкая промышленность», № 6, 1952, стр. 17.
 72. Зотов В. А., «Легкая промышленность», № 3, 1952, стр. 26.
 73. Шорыгин П. П. и Макарова-Землянская Н. Н., Доклады Академии наук СССР, т. 23—908, 1939.
 74. Леонов П. П. и Корчешкин Ф. И., Сборник трудов ЦНИЛХИ, вып. 9, 1950.
 75. Курсанов А. Л., Доклады Академии наук СССР, т. 68—737, 1949.
 76. Опарин А. И., сборник «Биохимия чайного производства», изд. Академии наук СССР, т. I, 1935.
 77. Виленский Е. Х., Дубильные ивы и их рациональное использование, Гизлегпром, 1951.
 78. Курсанов А. Л., «Биохимия», т. IX—322, 1944.
 79. Бокучава М. А., «Биохимия», XI—264, 1946.
 80. Никитин Н. И., Руднева Т. И., Зайцева А. Ф. и Чочиева М. М., «Журнал прикладной химии», т. XXII—67, 1949.
-

ГЛАВА X

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ¹

1. РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ТАННИДОВ

При выщелачивании водой природных растительных дубильных материалов таннины переходят в раствор. Такой же раствор образуется при погружении в воду высушенных таннидных вытяжек (дубильных экстрактов).

Предела насыщения раствора при повышении концентрации растительных дубильных экстрактов установить невозможно. Жидкость постепенно превращается в густой сироп и, наконец, в пасту, которая после остывания твердеет.

Неограниченная растворимость сухих дубильных экстрактов в воде является следствием того, что они состоят из сложных смесей таннидных фракций, содержащих, сверх того, многочисленные примеси [1].

Природные таннины, выделенные в кристаллическом состоянии, например дубильное вещество коры гаммамели, в воде при комнатной температуре растворимы очень мало. При повышении температуры растворимость их сильно возрастает. Такими же свойствами обладают более простые вещества, родственные таннидам: кислоты — дигалловая, эллаговая и хебулиновая, катехины и др., а также полученные путем синтеза кристаллические сложные эфиры глюкозы с одной, двумя и тремя молекулами галловой кислоты [2].

Некоторые из таких кристаллических препаратов, например дигаллоилглюкоза, после потери кристаллизационной воды легко растворяются без подогревания. Однако образующаяся система не является равновесной. При стоянии из нее выделяется мало растворимый кристаллогидрат дигаллоилглюкозы [3].

После удаления нетаннидных примесей аморфные растительные дубильные вещества не приобретают способности к кристаллизации. Однако даже такое частичное уменьшение числа компонентов смеси, из которой обычно состоит вытяжка, вызывает некоторое ограничение растворимости таннидов. В охлажденных водных рас-

¹ Вопросы, рассматриваемые в этой главе, подробнее освещены автором в книге „Коллоидная химия таннидов“, Гизлегпром, 1935.

творах очищенных препаратов ряда дубильных веществ, например китайского танина и квебрахо, можно заметить появление двух несмешивающихся жидкостей: растворов танина в воде и воды танина в таниде [4]. При исследовании очищенного препарата китайского танина концентрации 20% было обнаружено, что расслаивание происходит при температуре ниже $4,9^{\circ}$. При более высокой температуре обе жидкости полностью смешиваются.

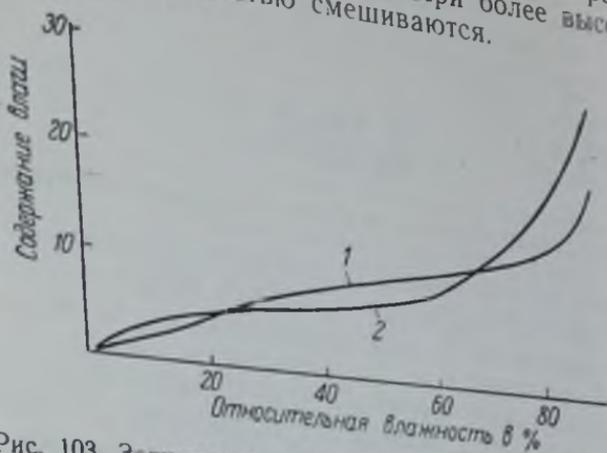


Рис. 103. Зависимость влагосодержания экстрактов квебрахо (1) и каштана (2) от влажности атмосферы

Аналогичное явление расслаивания при охлаждении, впервые изученное в XIX в. В. Ф. Алексеевым, обнаруживается также в системе: вода-фенол [5]. Температура, при которой состав обеих жидкостей становится тождественным и происходит их полное смешение, называется критической температурой растворения. В смесях: вода — таниды — нетанидные примеси, явление расслаивания не обнаруживается. Как уже отмечено, танидные вытяжки при всех температурах неограниченно растворимы в воде.

Концентрированные жидкие дубильные экстракты имеют консистенцию густого сиропа. При снижении влагосодержания экстрактов от 30 до 20% их текучесть при 20° постепенно исчезает. Сухие твердые дубильные экстракты с содержанием воды 15—20% имеют характер смолистой массы с блестящим разломом. При нагревании таких экстрактов они размягчаются.

Различные фенолы и фенолкарбоновые кислоты являются веществами, для которых очень типично образование водородных связей с атомами азота и кислорода многих соединений [6].

При помощи таких связей осуществляется взаимодействие растительных дубильных веществ не только с водой, но и с молекулами органической части танидной вытяжки, а также различными другими соединениями.

Образование коллоидных или полукolloидных частиц из молекул танидов также является следствием возникновения между ними водородных связей.

Сродство растительных дубильных веществ к воде проявляется в гигроскопичности безводных таннидных вытяжек и в том, что при их растворении в воде происходит выделение тепла.

На рис. 103 изображены кривые, характеризующие изменение влагосодержания дубильных экстрактов древесины каштана и квебрахо в зависимости от влажности [7].

В табл. 124 приведены величины тепловых эффектов растворения растительных дубильных экстрактов и их таннидной и нетаннидной фракции, заимствованные из работы И. Г. Манохина и Е. М. Ворониной.

Таблица 124

Тепловой эффект растворения растительных дубильных экстрактов, а также содержащихся в них таннидов и нетаннидов

Экстракт	Тепловой эффект растворения в кал на 1 г		
	экстракта	нетанни- дов	таннидов
Дубовой древесины . .	17,2	37,9	6,2
Еловой коры	41,8	30,6	55,5
Ивовой	46,2	—	—
Древесины квебрахо . .	53,1	—	—
Чернильных орешков .	72,4	—	—

Теплота растворения таннидов каштана, мимозы и миробалана колеблется от 11,1 до 20,2 кал на 1 г [8]. С. И. Соколов и Г. Е. Колякова обнаружили, что при шестикратном разбавлении дубильных экстрактов концентрации 20% поглощается 0,14—0,27 кал тепла на 1 см³ этой жидкости [9]. Поглощение тепла происходит и при разбавлении водных растворов простейших фенолов (например, резорцина).

Для характеристики взаимодействия таннидов с водой можно использовать также ряд других методов, помимо упомянутых выше. Так, например, установлено, что при охлаждении таннидных растворов до -20° 16,1—26,1% влаги от сухого остатка в лед не превращается [8]. Эта величина характеризует степень гидратации органического вещества растительных дубильных экстрактов. Как отмечено в предыдущей главе, на долю фенольных гидроксильных групп падает 15—30% молекулярного веса растительного дубильного вещества. Так как вес воды мало отличается от веса группы OH, очевидно, что в растворах дубильных веществ все фенольные гидроксильные группы таннидных молекул гидратированы.

Одним из следствий взаимодействия таннидов с водой является отсутствие строгой линейной зависимости между удельным весом

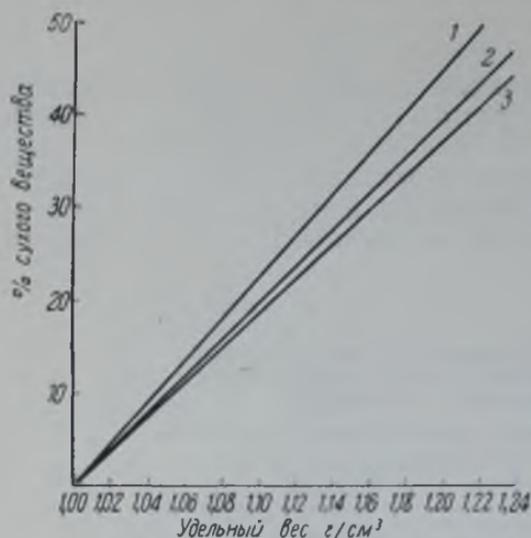


Рис. 104. Зависимость плотности растворов различных дубильных экстрактов от концентрации:

1 — вытяжка из древесины квебрахо; 2 — вытяжка из коры мимосы и ели; 3 — вытяжка из коры дуба

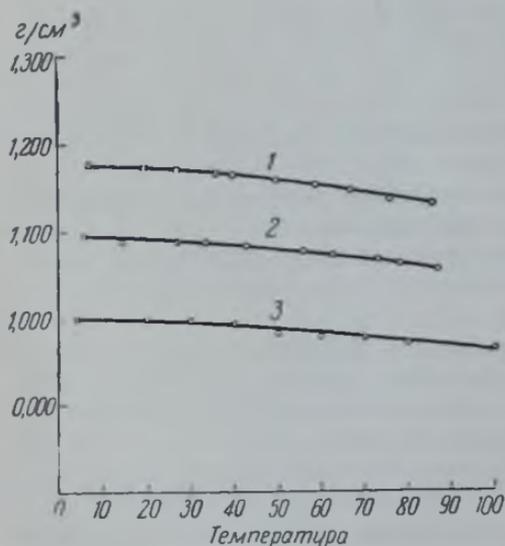


Рис. 105. Влияние температуры на плотность растворов экстракта дубовой древесины (1 и 2) и воды (3)

растворов таннидов и концентрацией. Аналогичное явление можно обнаружить и в растворах электролитов, а также других простых органических соединений, обладающих сродством к воде [1]. Однако, как показано на рис. 104, для технических расчетов, контроля производства и растворения дубильных экстрактов можно этими незначительными отклонениями от прямолинейной зависимости между содержанием сухого остатка и удельным весом таннидных вытяжек пренебречь [10].

Объем растительных дубильных экстрактов при повышении температуры возрастает сильнее, чем объем воды. Кривые зависимости удельного веса растворов дубильных экстрактов и воды от температуры изображены на рис. 105 [10].

Г. Г. Поварнин, Г. А. Арбузов и другие исследователи установили, что танниды, помимо воды, растворяются и в ряде других жидкостей [11, 12, 13].

В опыте, результаты которого приведены в табл. 125, пробы дубильных экстрактов весом в 1 г, предварительно высушенные при 105°, были внесены в колбы, содержавшие по 50 см³ различных органических растворителей. Смесь выдерживалась при температуре кипения жидко-

сти в течение 15 мин. После этого было произведено определение количества растворившегося экстракта [13].

Таблица 125

Растворимость безводных дубильных экстрактов в воде и органических жидкостях (в % растворившегося вещества от исходного при соотношении: 1 г экстракта — 50 см³ жидкости)

Растворитель	Экстракт					
	дубо- вой дрене- сины	слово- й коры	квеб- рахо	коры мимозы	листьев сумаха	чаше- чек валонен
Вода	95,6	93,0	80,8	93,6	96,2	92,8
Метиловый спирт	49,8	63,6	91,8	87,6	85,6	67,6
Этиловый	30,6	49,5	92,0	84,5	66,6	39,2
Амиловый	1,8	6,2	82,8	33,2	58,2	4,6
Ацетиловый спирт						
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	10,0	37,2	100,0	94,8	71,4	36,0
Этилацетат	0,4	1,2	18,0	1,6	1,8	0,4
Бутилацетат	1,2	1,4	18,6	3,4	14,1	1,6
Амилацетат	0,4	1,0	9,8	1,0	5,0	0,2
Циклогексилацетат	0,6	1,2	22,4	5,2	21,4	0,4
Этиловый эфир	0,2	0,4	0,2	0,3	0,4	0,2
Гликоля моноэтиловый эфир	39,4	55,0	100,0	94,8	79,8	64,6
Ацетон	0,2	5,2	82,0	35,4	6,4	2,0
Бензол	0,2	0,2	0,6	0,6	0,4	0,6
Трихлорэтилен	2,6	1,6	2,8	6,0	4,0	3,2
Четыреххлористый углерод	0,2	0,4	0,8	3,8	1,4	4,6

Данные табл. 125 еще не дают возможности решить, какова максимальная растворимость дубильных экстрактов в той или иной жидкости. Об этом особенно отчетливо свидетельствуют цифры растворимости в воде. Как уже было отмечено, дубильные экстракты смешиваются с водой во всех отношениях, но в то же время при всех концентрациях можно обнаружить больший или меньший осадок.

Несмотря на то, что данные табл. 125 являются неполными, они показывают, что в ряде органических жидкостей может быть растворено достаточно большое количество растительного дубильного вещества.

Цифры, характеризующие растворимость таннида сумаха, показывают, что он растворим в спиртах много слабее, чем китайский таннин, имеющий достаточно близкое строение. Этот последний растворяется в спирте нацело при любых концентрациях [1]. Обнаруженное различие объясняется тем, что при изготовлении таннина все менее растворимые фракции вытяжки отбрасываются. Смеси воды с ацетоном, метиловым или этиловым спиртом обладают

большей растворяющей способностью, чем безводные органические жидкости. Это показано в табл. 126 [13].

Таблица 126

Растворимость безводных дубильных экстрактов в смесях воды с органическими жидкостями (процент растворившегося вещества от исходного при соотношении: 1 г экстракта — 50 см³ жидкости)

Состав растворителя		Экстракт					
вода	метиловый спирт	дубовой древесины	еловой коры	квебрахо	коры мимозы	листьев сумаша	валонии
100	0	95,6	93,0	80,8	93,6	96,2	92,8
75	25	96,2	99,0	95,0	94,8	96,0	96,4
50	50	93,8	90,8	96,2	96,0	95,4	89,6
25	75	83,6	77,0	95,2	95,6	92,6	88,0
0	100	49,8	63,6	91,8	87,6	85,6	67,6
Вода	Этиловый спирт						
100	0	96,8	93,0	80,8	93,6	96,2	92,8
75	25	97,6	94,6	95,2	96,0	99,6	97,6
50	50	96,0	89,3	97,4	96,0	98,0	96,0
25	75	71,6	76,8	98,0	94,8	93,2	85,8
0	100	30,6	49,5	92,0	84,4	68,8	38,2
Вода	Ацетон						
100	0	95,6	93,0	80,8	93,6	96,2	98,2
75	25	100,0	99,8	100,0	98,2	99,8	98,0
50	50	97,6	90,8	100,0	97,2	99,6	88,4
25	75	86,6	73,2	99,8	95,6	92,8	84,4
0	100	0,2	5,2	82,0	35,4	6,4	2,0

Удаление путем отгонки последних остатков органической жидкости, в которой растворен танид, сопряжено с большими трудностями [3]. Это свидетельствует о том, что некоторая часть органического растворителя вступает с частицей танида в сольватное взаимодействие, аналогичное гидратации, которая происходит при соприкосновении растительного дубильного вещества с молекулами воды.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАМИКРОСКОПА

Если рассматривать водный раствор танидов, через который пропущен световой пучок, в направлении, перпендикулярном к его оси, можно обнаружить ясно выраженный эффект Тиндаля. Это явление обусловлено светорассеянием раздробленного вещества и особенно сильно проявляется в тех случаях, когда частицы имеют размеры, характерные для коллоидных систем [14].

Изучение конуса Тиндаля в растворах танидов при помощи ультрамикроскопа было произведено Н. П. Костиним, Л. Я. Леванидовым, а также другими исследователями [1, 15, 16, 17]. В поле зрения ультрамикроскопа они обнаружили диффузное свечение,

свидетельствующее о наличии амикронов, т. е. частиц, имеющих диаметр менее 20—50 Å. Мелкие отдельные частицы таких малых размеров при помощи ультрамикроскопа уже не обнаруживаются.

Кроме общего свечения, при ультрамикроскопическом исследовании растворов растительных дубильных веществ в поле зрения обнаруживаются отдельные светящиеся точки, обусловленные присутствием более крупных частиц — субмикронов.

Для характеристики количества субмикронов в этих растворах можно использовать число разбавления, которое показывает, во сколько раз нужно разбавить водную вытяжку растительного дубильного вещества, содержащую 1 г сухого вещества в 1 л, для того, чтобы в поле зрения ультрамикроскопа можно было видеть одновременно только 3—4 отдельные частицы.

Результаты определения числа разбавления в растворах ряда таннидов приводятся ниже [1].

Дубильное вещество вытяжки	Число разбавления
Китайских чернильных орешков	5 000
Китайского таннина	150—400
Листьев сумаха	15 000
Древесины дуба	550 000
Дубовой коры	350 000
Еловой коры	250 000
Коры мимозы	600 000
Древесины квебрахо	850 000
Древесины квебрахо (фракции, выпадающей в осадок)	1 200 000

Наименьшее количество субмикронов обнаруживается в китайском таннине, который в процессе получения освобождается от более крупных частиц. Однако и суммарная вытяжка китайских чернильных орешков, так же как и экстракт из листьев сумаха, содержит много меньше субмикронов, чем таннидные растворы, полученные в результате выщелачивания наиболее типичных растительных дубильных материалов.

При стоянии таннидных растворов число субмикронов постепенно увеличивается [17].

Таким образом, в результате ультрамикроскопического исследования растворов растительных дубильных веществ можно констатировать: а) присутствие коллоидных частиц, б) полидисперсность (наличие амикронов и субмикронов), в) уменьшение дисперсности при старении раствора, что свидетельствует об изменчивости коллоидных частиц.

3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АССОЦИИЦИИ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

И амикроны и субмикроны в растворе растительного дубильного вещества возникают в результате ассоциации молекул таннидов, обусловленной образованием водородных связей, в которых участвуют фенольные гидроксилы их структуры.

В растворах, содержащих крупные молекулы, ассоциированные в результате действия межмолекулярных сил (например, вследствие образования водородных связей), устанавливается равновесие: молекулярно-дисперсная фракция $\xrightleftharpoons{\quad}$ коллоидная фракция.

Такие системы часто называют полу- или семиколлоидными [18]. К числу типичных полуколлоидных систем, помимо водных растворов растительных дубильных веществ, относятся растворы органических красителей, мыл, некоторых высокомолекулярных углеводов и др.

Для полуколлоидных систем справедливы следующие основные закономерности:

1. Чем интенсивнее молекулярно-кинетическое движение частиц, тем более затруднена их ассоциация. Поэтому повышение температуры раствора способствует дезагрегации коллоидной фракции (конечно, если в результате нагрева не происходит химических изменений диспергированного вещества). Так как молекулярно-кинетическое движение более крупных молекул менее интенсивно, они ассоциируются легче, чем частицы с меньшим молекулярным весом.

2. В соответствии с законом действия масс при повышении концентрации полуколлоидных систем степень ассоциации частиц увеличивается.

Для разъяснения этого положения рассмотрим следующий пример.

Допустим, что в растворе полуколлоида, общей концентрации B , каждая ассоциированная частица состоит из двух молекул. Концентрация молекулярно-дисперсной фракции — A , концентрация ассоциированной фракции — B .

Очевидно, что $B = B - A$.

Между молекулярной и ассоциированной фракцией существует следующее обратимое равновесие:



На основе закона действия масс уравнение равновесия для этой системы будет иметь вид:

$$A^2 = K(B - A) \quad (X, 1)$$

или

$$K = \frac{A^2}{B - A} \quad (X, 2)$$

Допустим, что $A = 5$ г/л и $B = 10$ г/л (ассоциировано 50% молекул).

Тогда:

$$K = \frac{25}{5} = 5.$$

Добавим к раствору 4 объема воды. Так как в новой системе константа равновесия сохраняет прежнее значение, можно написать уравнение:

$$5 = \frac{A_1^2}{\frac{10}{5} - A_1},$$

где A_1 — концентрация молекулярно-дисперсной фракции после разбавления раствора.

Решая это уравнение, находим, что $A_1 \approx 1,5$ г/л и концентрация ассоциированных частиц 0,5 г/л.

Таким образом, в результате пятикратного разбавления рассматриваемой схематической полуколлоидной системы количество ассоциированных молекул уменьшилось с 50 до 25%. Аналогичным образом в результате повышения концентрации раствора доля ассоциированных частиц возрастает, т. е. дисперсность раствора уменьшается.

Описанный выше механизм ассоциации неразрывно связан с особенностями структуры таннидов и их молекулярным весом. Кроме того, на степень дисперсности частиц в коллоидных и полуколлоидных растворах большое влияние оказывают сопутствующие им соединения (нетаннидные примеси).

Суммарное действие всех этих факторов определяет агрегативную устойчивость системы, т. е. степень сопротивления коллоидных частиц понижению степени их дисперсности [18].

Высказанные выше общие положения полностью подтверждаются на примере водных растворов растительных дубильных веществ. Экспериментальные данные, характеризующие свойства этих растворов как полуколлоидных систем, рассматриваются в дальнейших разделах этой главы.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАННИДОВ

Ассоциированные частицы в растворах растительных дубильных веществ имеют характер рыхлых, пропитанных водой, комков. Молекулы внутренних зон этих агрегатов, так же как и молекулы, расположенные на их периферии, беспрепятственно реагируют с низкомолекулярными ионами, которые присутствуют в растворе таннидов или вносятся в него в процессе исследования.

Поэтому ассоциацию таннидов при потенциометрическом титровании можно не учитывать и рассматривать растительные дубильные вещества как слабые электролиты, применяя к ним закон действия масс, рассчитывая константу диссоциации, эквивалент и т. д.

Носителями заряда в структуре растительных дубильных веществ являются фенольные гидроксилы, а также иногда и карбоксильные группы. И та и другая группа в результате ионизации приобретает

отрицательный заряд, т. е. имеет кислый характер, однако степень их диссоциации сильно различается.

Константа диссоциации фенолов соответствует значениям pK 8—13, т. е. изменяется в пределах от 10^{-8} до 10^{-13} .

В электрохимии символом pK обозначается значение pH , при котором нейтрализуется половина слабой кислоты [19]. Колебание степени диссоциации фенольных групп в указанных выше пределах, которое наблюдается у различных ароматических соединений, содержащих окси-группу, обусловлено присутствием других заместителей, а также их расположением по отношению к гидроксилу. Так, например, для фенола $pK = 10,1$, β -нафтола $pK = 9,6$, для окси-группы орто-бензойной кислоты $pK = 13,4$, мета-бензойной кислоты $pK = 10$ и парабензойной кислоты $pK = 9,4$ [20].

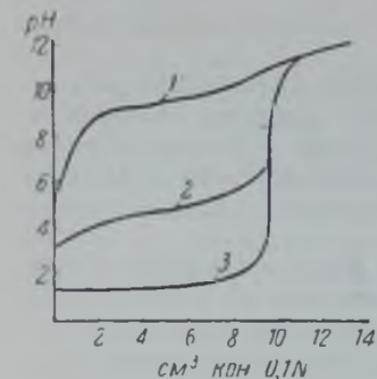


Рис. 106. Кривые потенциометрического титрования децимолярных растворов фенола (1), уксусной кислоты (2) и соляной кислоты (3)

Если в ароматическом ядре присутствует несколько гидроксильных групп, они обычно имеют разную константу диссоциации. Например, значение pK окси-группы галловой кислоты, расположенной в пара-положении к карбонилу, равно 8. Оба других гидроксила этого соединения диссоциированы значительно слабее [21].

Основным методом определения константы диссоциации групп кислого характера, а также их количества по отношению к весу молекулы является потенциометрическое титрование.

Типичные кривые, которые получаются при исследовании этим методом веществ с различными значениями pK , изображены на рис. 106 [22]. Они свидетельствуют о том, что изгибы на кривой потенциометрического титрования соединений кислого характера, имеющих очень высокое значение pK , выражены не резко. Они еще больше сглаживаются, если в растворе наряду со слабой кислотой присутствуют ее нейтральные соли. В этом случае получаются буферные системы. При внесении в такие смеси дополнительного количества ионов водорода извне некоторое количество диссоциированной соли превращается в неионизированную кислоту.

При подщелачивании буферного раствора уменьшение числа ионов H^+ компенсируется вследствие повышения ионизации кислоты.

При изучении электрохимических свойств растворов растительных дубильных веществ очень важно предварительно удалить из системы сопутствующие примеси, особенно электролиты. Эти условия были полностью соблюдены в исследовании, выполненном С. И. Соколовым и Г. Е. Коляковой [23].

Кривые потенциометрического титрования очищенных экстрактов дубовой древесины и еловой коры приводятся на рис. 107. Кроме этих препаратов, были изучены растворы таннина и экстракта квебрахо, также подвергнутые предварительной очистке.

Показатели, характеризующие результаты потенциометрического титрования всех этих таннидов, приводятся в табл. 127.

Несмотря на то, что значения констант диссоциации более кислых групп характерны для органических соединений, содержащих карбоксил, в данном случае они далеко не во всех случаях обусловлены наличием этой группы в структуре таннидов.

Аналогичная степень диссоциации типична для продуктов полимеризации хинонов, а также для веществ типа хингидрона, т. е. для соединений, образующихся при взаимодействии молекул ароматического ряда, содержащих фенольные гидроксилы и хинонные карбонилы. Появление этих последних в структуре таннидов обусловлено либо окислением, либо таутомерными превращениями (см. главу XIII).

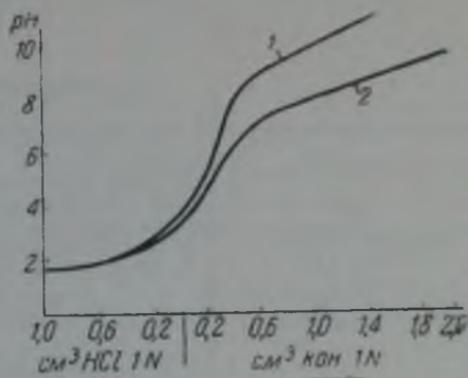


Рис. 107. Кривые потенциометрического титрования растворов елового (1), дубового (2) экстрактов, очищенных диализом и электродиализом

Таблица 127

Результаты потенциометрического исследования очищенных растворов таннина и экстрактов древесины дуба, древесины квебрахо и коры ели

Показатели	Растворы (конц. 1%)			
	таннин	экстракт древесины дуба	экстракт древесины квебрахо	экстракт коры ели
pH естественный	3,35	3,36	3,27	3,46
Константа диссоциации более кислых групп	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Значение pK, характеризующее диссоциацию более кислых групп	4,23	4,22	3,8	4,60
Эквивалент более кислых групп	2500	1800	5000	1600
Константы диссоциации менее кислых групп	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$ и др.	от 10^{-9} до 10^{-12} (ряд констант)	$2 \cdot 10^{-10}$ и др.
	$4 \cdot 10^{-11}$			
	$4 \cdot 10^{-12}$			
	$6,3 \cdot 10^{-13}$			
Эквиваленты менее кислых групп	160 и др.	300 и др.	—	370 и др.

Участок кривых потенциометрического титрования таннидов в кислой среде, изображенный на рис. 107, свидетельствует о том, что частицы таннидов адсорбируют значительное количество кислоты, добавленной при титровании. Результаты подсчетов связывания кислот таннидами, сделанные исходя из этих и аналогичных кривых титрования, заимствованных из работ С. И. Соколова и Г. Е. Коляковой, приведены в табл. 128.

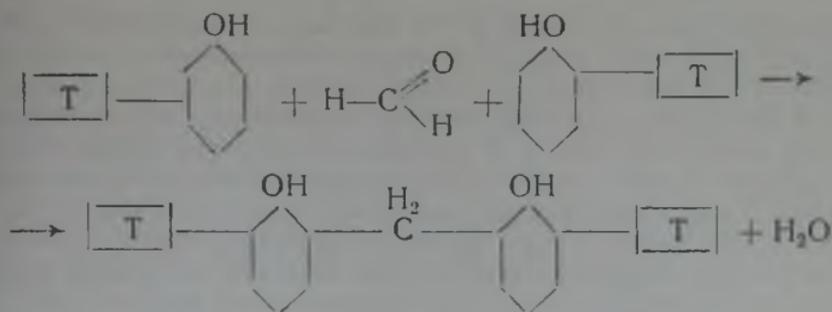
Адсорбция HCl таннидами

Таблица 128

Вид дубильного вещества	Активная конц. H ⁺ в исходном растворе м-эква/л	Активная конц. H ⁺ после подкисления м-эква/л	Прирост активной конц. H ⁺ м-эква/л	Количество добавленной кислоты м-эква/л	Количество кислоты, адсорбированной таннидами м-эква/л	Количество адсорбированной кислоты в м-эква на 1 г дубильного вещества
Таннин	0,45	2,35	1,9	2,5	0,6	
	0,45	10,0	9,55	15,0	0,6	0,06
Древесина дуба	0,44	81,0	80,55	125,0	44,45	4,44
	0,44	6,40	2,76	6,25	3,49	0,32
Древесина квебрахо	0,44	14,8	5,96	12,50	6,54	0,27
	0,58	2,51	1,93	25,00	10,64	0,97
Кора ели	0,58	7,94	7,36	2,5	0,57	0,06
	0,58	80,4	79,82	8,75	1,39	0,14
	0,35	3,30	2,95	100,0	20,18	2,02
	0,35	10,40	10,05	6,25	3,30	0,27
	0,35	17,80	17,45	12,5	2,45	0,20
				25,0	7,55	0,63

Эти цифры показывают, что танниды связывают соляную кислоту значительно интенсивнее, чем, например, белки. При изучении связывания кислоты кожей, выдубленной таннидами, это обстоятельство долгое время не учитывалось. Лишь в 1951 г. оно было отмечено А. Г. Пасынским и А. Поповой [24].

Эти исследователи делают аналогичные расчеты и для щелочной ветви кривой титрования и приходят к аналогичному выводу о связывании таннидами ионов щелочи. В этом последнем случае при потенциометрическом исследовании возникают значительные осложнения вследствие образования буферных смесей. Тем не менее совершенно несомненно, что при высоких значениях pH растительные дубильные вещества адсорбируют ионы из раствора еще более интенсивно, чем в кислой среде. Это подтверждается практикой использования таннидов, утративших растворимость вследствие конденсации с формальдегидом, для адсорбции ионов. При взаимодействии с HCHO различных фенолов, в том числе и таннидов конденсированной группы, ароматические окси-группы полностью сохраняются. Реакция идет по следующей схеме [25]:



Нерастворимые в воде продукты конденсации полифенолов с формальдегидом в настоящее время используются в качестве ионообменников [26]. Первые соединения этого типа были изготовлены путем конденсации с формальдегидом дубильного экстракта древесины квебрахо [8]. При этом было установлено, что они адсорбируют ионы не только в щелочной среде, где происходит реакция ионного обмена по схеме:



но и в нейтральной, а также в кислой среде, хотя группы OH в этих условиях не ионизированы.

Особенности растворов таннидов как коллоидных систем, которые не проявляются при их потенциометрическом титровании, можно обнаружить при исследовании скорости перемещения частиц в электрическом поле.

В связи с тем, что функциональные группы структуры таннидов имеют кислотный характер, растительные дубильные вещества несут отрицательный заряд. Величина этого заряда может быть установлена по скорости перемещения частиц в электрическом поле в опытах катафореза. Такое исследование очищенных препаратов растительных дубильных веществ произвели С. И. Соколов и Г. Е. Колякова [23]. Полученные ими результаты приводятся на рис. 108. Кривые этого рисунка свидетельствуют о том, что наибольшей катафоретической скоростью и, следовательно, наивысшим электрокинетическим потенциалом обладают частицы при естественном рН. По мере подкисления и подщелачивания заряд их уменьшается. В кислой среде он падает почти до нуля. В щелочной среде танниды в поле электрического тока сохраняют некоторую подвижность, соответствующую, по видимому, скорости перемещения неассоциированных ионов щелочных солей растительных дубильных веществ — таннатом. В этом случае расчет величины электрокинетического потенциала является условным.

В опытах катафореза по направлению к положительному электроду (аноду) перемещается не вся масса таннидов, присутствующих в растворе при естественном рН, но максимально 30—40%. Это указывает на то, что отдельные частицы, исследуемого

водного раствора, заряжены в неодинаковой степени. В присутствии щелочи и кислоты подвижность выравнивается. В этом случае к аноду перемещается до 80% всей массы танинов.

При повышении концентрации раствора растительных дубильных веществ электрокинетический потенциал несколько снижается.

Особенно большое влияние на заряд частиц, а также на все остальные электрохимические свойства танинов оказывают различные примеси, постоянно присутствующие в растворе растительных дубильных веществ. Чем больше нетанинов содержится в вы-

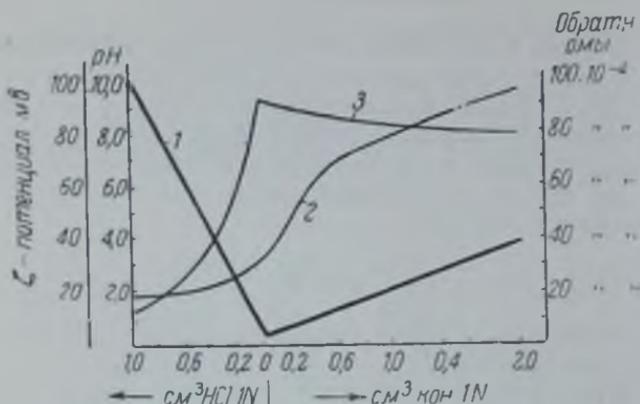


Рис. 108. Кривые кондуктометрического (1) и потенциометрического (2) титрования и изменения величины электрокинетического потенциала (3) при подкислении и подщелачивании в растворах дубового экстракта, очищенного диализом и электродиализом

тяжке, тем ниже электрокинетический потенциал присутствующих в ней частиц растительных дубильных веществ. В результате электродиализа электрокинетический потенциал частиц танинов повышается.

Ниже приводятся сравнительные значения электрокинетического потенциала частиц танинов в вытяжках различных дубильных материалов [1]:

Наименование дубильного материала	Электрокинетический потенциал частиц в мВ
Гамбир	-5
Дубовая кора	-9
Каштановая древесина	-9
Кора гемлока	-10
Сумах	-14
Кора лиственницы	-18
Желтое дерево	-18
Квебрахо	-28

В результате преимущественной адсорбции танинами в кислой среде катионов можно наблюдать не только уменьшение отрицательного заряда, но и перезарядку частиц.

Это происходит, например, при смешении растворов растительных дубильных веществ с кислым цитратным буфером [1].

Если в кислой среде к раствору таннидов добавляются анионы, образующие с ними адсорбционное соединение, можно наблюдать вместо уменьшения отрицательного заряда, которое обычно происходит в кислой среде, его повышение. Например, в растворе, содержащем 30—40% уксусной кислоты, танниды квебрахо не заряжены, раствор мутный. При повышении концентрации уксусной кислоты до 50% и выше они снова приобретают отрицательный заряд, а раствор становится прозрачным [1]. Результаты этого опыта свидетельствуют о том, что уксусная кислота адсорбируется частицами таннидов и диспергирует их.

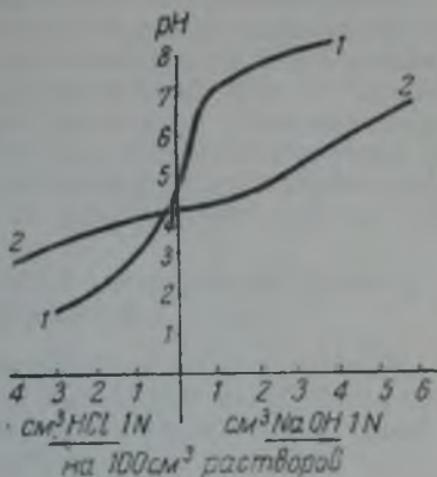


Рис. 109. Кривые потенциметрического титрования растворов экстрактов в квебрахо (1) и сумаха (2) (характеристика буферного индекса)

Как было показано в предыдущей главе, в составе нетаннидных примесей в растворах растительных дубильных веществ всегда присутствует большее или меньшее количество слабых кислот и их солей [27]. Поэтому неочищенные таннидные вытяжки всегда обладают свойствами буферных растворов. Количественным показателем буферных свойств дубильных экстрактов может служить котангенс угла наклона кривой потенциметрического титрования в наиболее важном интервале pH 3—5. Эту величину иногда именуют буферным индексом таннидов [1].

Обычно с повышением количества нетаннидных примесей кривая потенциметрического титрования делается более пологой, т. е. буферный индекс растет. Это показывает, например, рис. 109, на котором изображены кривые потенциметрического титрования экстракта квебрахо, содержащего мало нетаннидов, и богатого примесями экстракта сумаха [1].

Ниже приводятся величины буферного индекса растворов ряда дубильных экстрактов, имеющих удельный вес 1,1 [28].

Дубильный экстракт	Буферный индекс
Квебрахо	0,49
Мимоза	0,66
Гамбир	1,78
Валонейя	2,15
Каштан	1,34
Дубовая древесина	1,30

Значения рН растворов растительных дубильных веществ обладают значительной устойчивостью. После искусственного изменения рН путем подкисления или подщелачивания система при стоянии постепенно возвращается к исходной активной кислотности [29].

Электрохимические методы исследования можно использовать не только для характеристики танидов, но и при определении солей и кислот, которые им сопутствуют. Для этой цели было применено: а) сопоставление результатов прямого и обратного потенциометрического титрования; б) поглощение ионообменниками; в) кондуктометрическое исследование [23, 27, 28, 30]. Результаты определения электропроводности очищенных растворов растительных танидов мало характерны [23].

5. ОБЪЕМ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Жидкость, пропитывающая ассоциированную частицу в растворах растительных дубильных веществ, перемещается вместе с нею в процессе молекулярно-кинетического движения, являясь как бы ее частью. При расчетах размеров и среднего частичного веса коллоидной частицы танида необходимо учитывать не только гидратацию, но и суммарное количество воды, передвигающейся в процессе молекулярно-кинетического движения вместе с агрегатами ассоциированных молекул растительного дубильного вещества.

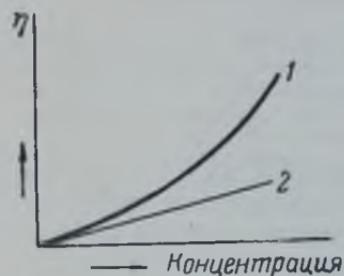


Рис. 110. Изменение вязкости лиофильных (1) и лиофобных (2) коллоидов в зависимости от концентрации

Для определения суммарного объема дисперсной фазы в коллоидных системах, т. е. объема частиц диспергированного вещества вместе с жидкостью, которой они пропитаны, можно использовать измерения вязкости.

При отсутствии связанного растворителя зависимость относительной вязкости (η) от объема диспергированного вещества (φ) выражается следующим образом:

$$\eta = 1 + 2,5\varphi. \quad (X, 3)$$

По этому закону изменяется вязкость простейших лиофобных коллоидных систем. В лиофильных дисперсиях, когда диспергированное вещество связывает растворитель, приведенное выше уравнение непригодно, так как с увеличением концентрации сухого остатка коллоидного вещества вязкость возрастает не по линейному закону, а в большей степени [1]. Это показано на рис. 110.

По величине отклонения от линейной зависимости между ростом концентрации сухого остатка диспергированного вещества и увели-

лением вязкости его раствора можно рассчитать объем жидкости, включенной в частицу лиофильного коллоида [1].

Важным условием, обеспечивающим возможность расчетов объема связанной жидкости на основании вискозиметрических данных, является шарообразность частиц.

А. Л. Зайдес методом рентгеновского анализа установила, что при вытягивании в нити концентрированных таннидных растворов никакой асимметрии частиц не обнаруживается [31].

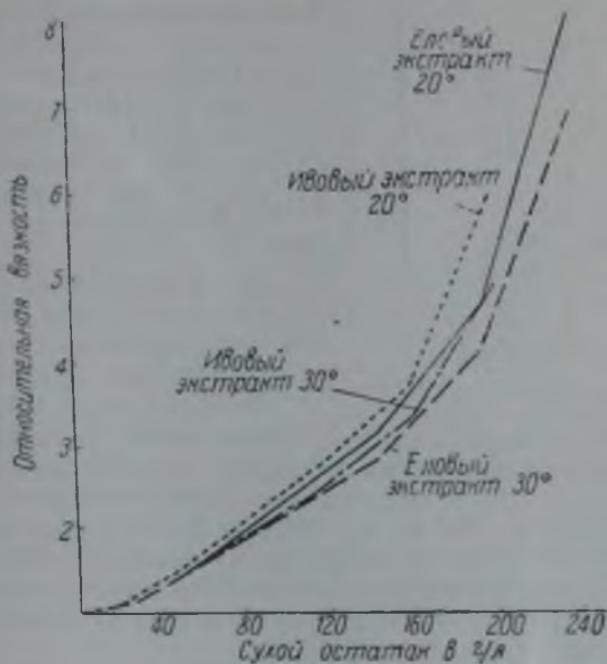


Рис. 111. Вязкость растворов ивового и елового экстрактов в зависимости от концентрации и температуры

Как показано на рис. 111, концентрационные кривые вязкости растворов растительных дубильных веществ имеют характер, типичный для лиофильных систем [1].

Расчет количества воды, включенной в ассоциированные частицы растительных дубильных веществ, был сделан А. В. Думанским для таннина и А. Н. Михайловым, Н. С. Красниковой и О. Н. Лыткиной для растворов экстрактов из ивовой и еловой коры [32, 33].

Эти данные приведены в табл. 129. Они свидетельствуют о том, что количество воды, перемещающейся вместе с частицами растительных дубильных веществ, возрастает при повышении их концентрации.

Таблица 129

Влияние концентрации растворов ивового
и елового экстрактов на количество
иммобилизированной воды

Концентрация в г/л	Связанной воды в г/л на 1 г сухого остатка при	
	20°	30°
Еловый экстракт		
30	1,82	1,50
58	2,69	2,52
145	2,53	2,31
195	2,40	3,20
243	2,40	1,90
Ивовый экстракт		
25	2,04	1,62
47	2,84	2,60
175	2,83	3,32
162	2,55	2,31
212	2,50	2,25

Уменьшение числа агрегатов молекул всегда сопровождается снижением общего количества пропитываемой их воды. Это происходит, например, при повышении температуры. Таким же образом можно объяснить то, что в растворах таннина, в процессе изготовления которого наиболее агрегированные фракции дубильного вещества удаляются, содержится много меньше молекул воды, перемещающейся вместе с частицами, чем в экстрактах ивовой и еловой коры при такой же концентрации.

Как показано на рис. 112, фракция экстракта дубовой древесины, растворимая в воде при 0°, обладает меньшей вязкостью, чем та часть экстракта, которая в этих условиях не диспергируется [1]. Повышенная вязкость менее растворимой фракции также является результатом того, что ассоциированные частицы содержат значительное количество пропитываемой их воды.

Образование водородных мостиков между растворенными молекулами таннидов проявляется не только в появлении большего или меньшего количества ассоциированных частиц, но и в возникновении общей пространственной сетки, которая может быть обнаружена путем определения скоростей истечения через капилляр при различных перепадах давления достаточно концентрированных растворов растительных дубильных веществ. Признаком структурной вязкости служит отсутствие линейной зависимости между перепадом давления и скоростью истечения жидкости через капилляр [14]. Л. Я. Леванидовым и другими исследователями установлено, что концен-

трированные растворы таннидов обладают незначительной, но ясно выраженной структурной вязкостью [1, 16]. Наиболее сильное структурирование обнаруживает та фракция растительного дубильного вещества, которая выпадает в осадок [34]. Такой изолированный осадок, имеющий консистенцию сметаны, при стоянии постепенно загустевает, а при встряхивании или размешивании разжижается. Происходят типичные тиксотропные превращения [14].

Форму, характерную для лиофильных систем, имеют также концентрационные кривые вязкости растворов растительных дубильных веществ в органических жидкостях. Общее структурирование в таких системах выражено сильнее, чем в водных растворах таннидов [1].

Хотя все приведенные выше данные свидетельствуют о том, что растворы таннидов могут быть отнесены к лиофильным системам, они очень сильно отличаются от зелей лиофильных высокомолекулярных веществ, например желатины или крахмала, которые обладают значительно более прочной структурной сеткой. Количество жидкости, которое перемещается вместе с частицами таких зелей, превышает объем растворителя, пропитывающего агрегаты в растворах таннидов, в 10 и более раз [1].

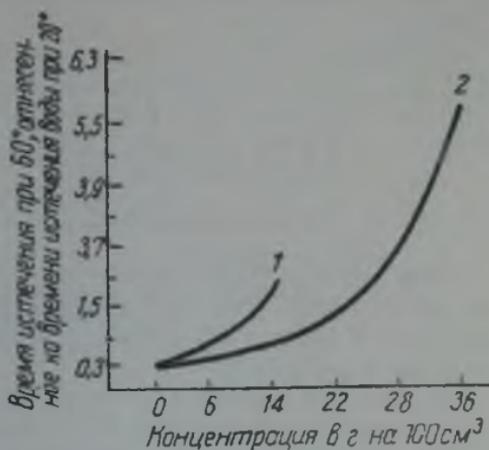


Рис. 112. Влияние концентрации на вязкость растворов низкодисперсной (1) и выкодисперсной (2) фракций в вытяжках дубовой древесины

6. ВЕС ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Молекулярный вес синтетического аналога дубильного вещества китайского таннина — пента-мета-дигаллоилглюкозы, вычисленный по формуле этого соединения, равен 1700. Интересно сопоставить эту цифру с величинами молекулярного веса частиц в препаратах китайского таннина, которые были получены экспериментально. Для таких определений Л. Сабанев, Л. Ильин, а также другие исследователи использовали криоскопический и эбулиоскопический методы [1, 35, 36].

Значения молекулярного веса, полученные для разбавленных растворов разных препаратов китайского таннина, обычно колеблются от 1000 до 2000, т. е. дают более или менее правильное, хотя и приближенное, представление о размерах молекулы этого вещества. Даже такие недостаточно точные цифры, несомненно, имеют определенную ценность, так как они показывают, что данные отно-

сительно изменения температуры кипения и замерзания жидкости в разбавленных таннидных растворах можно использовать для характеристики средних размеров неассоциированных частиц растительных дубильных веществ, строение которых еще находится в стадии изучения.

Результаты ряда таких определений, произведенных с водными растворами некоторых растительных дубильных веществ, приведены ниже [37].

Дубильное вещество	Средний молекулярный вес неассоциированной частицы
Коры мимозы	1570
Древесины каштана	1545
квебрахо	2421
Плодов миробалана	1917

Эти данные были получены криоскопическим методом. Исследованию подвергались препараты, из которых примеси с молекулярным весом ниже 500 были удалены путем электродиализа через плотные мембраны. Несмотря на это, водные растворы таннидов после очистки содержали от 4,6 до 14,1% веществ, не адсорбируемых гольевым порошком в условиях анализа.

Эти данные, а также другие аналогичные измерения свидетельствуют о том, что средний молекулярный вес неассоциированных частиц таннидов, используемых в кожевенном производстве, имеет величину от 1000 до 3000. Менее типичными являются растительные дубильные вещества, молекула которых имеет меньшие размеры. Так, например, средний вес неассоциированных частиц таннидов чайного листа равен 384—606, черного чая 500—800, листьев кустарника гамбир — около 500 [37, 38].

Для приближенной характеристики веса отдельных молекул в растворах растительных дубильных веществ можно использовать только результаты криоскопических измерений, для которых были использованы очень разбавленные растворы. При повышении концентрации сильно сказывается ассоциация частиц. Об этом свидетельствуют, например, результаты криоскопических определений молекулярного веса таннина в растворах разной концентрации, которые произвел Л. Сабанев [35]. Эти данные приведены в табл. 130.

Таблица 130

Влияние концентрации на средний молекулярный вес частиц в растворе таннина

Концентрация раствора	0,822	3,773	5,500	9,543
Средний молекулярный вес	1044	1125	1497	2439

Еще более резко эта ассоциация частиц проявляется при повышении концентрации растворов растительных дубильных веществ, не подвергнутых, как таннин, очистке от фракции, которая легче всего образует осадок.

Наряду с криоскопией, для характеристики ассоциации молекул, которая происходит при повышении концентрации раствора таннидов, можно применить и осмометрический метод.

Такое исследование было выполнено с растворами экстрактов ивовой и еловой коры А. Н. Михайловым, Н. С. Красниковой и О. Н. Лыткиной [33]. Для уменьшения ошибки, обусловленной примесями, сопутствующими таннидам, в качестве внешней жидкости в осмометре был использован диализат того же раствора дубильного вещества.

Результаты этих опытов приведены в табл. 131.

Таблица 131

Средний вес частиц в растворах экстрактов
ивовой и еловой коры

Экстракт еловой коры		Экстракт ивовой коры	
концентрация в г/л	средний молекулярный вес	концентрация в г/л	средний молекулярный вес
1,0	3 320	3,6	8 050
3,2	10 330	5,8	12 910
6,4	12 360	10,1	14 610
9,6	16 480	11,0	19 000
15,0	32 670		
16,6	38 450		

Эти данные свидетельствуют о том, что при повышении концентрации растворов растительных дубильных веществ в них возникают ассоциированные частицы, вес которых превышает 10 000 и достигает почти 40 000 единиц молекулярного веса.

Аналогичные величины получаются и при определении веса частиц с помощью ультрацентрифуги [1] и по данным относительно скорости диффузии частиц таннидов в водном растворе.

Так, средний вес частиц, очищенных от примесей таннидов мимозы, рассчитанный по данным о скорости диффузии в воду, оказался равным 21 300 [39].

Если допустить, что ассоциированная частица растительного дубильного вещества имеет шарообразную форму, можно рассчитать ее радиус, используя уравнение:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi dN}}, \quad (X, 4)$$

где: r — радиус частицы; M — молекулярный вес; d — удельный вес частицы; N — число Авогадро.

Примем, что ассоциированная частица, имеющая вес 30 000, состоит на $\frac{1}{3}$ из молекул растительного дубильного вещества и на $\frac{2}{3}$ из воды. Удельный вес безводных таннидов 1,6 [40]. Следовательно, удельный вес рассматриваемой частицы 1,2. Радиус ее, по приведенной выше формуле, равен 21,4 Å. Такая частица при помощи ультрамикроскопа обнаружена быть не может. Следовательно, субмикроны в растворе дубильных экстрактов имеют значительно большие размеры.

Радиус неассоциированной частицы таннида, имеющей молекулярный вес 1500 и плотность 1,6, подсчитанный по вышеприведенной формуле, равен 7 Å. Частицы таких размеров расположены у нижнего предела коллоидной степени дисперсности [41].

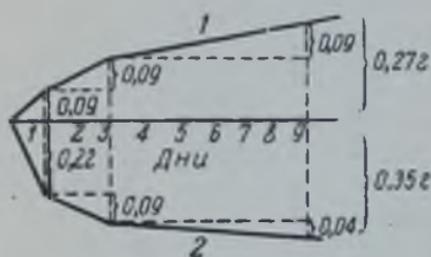
7. ИЗМЕНЧИВОСТЬ АССОЦИИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ТАННИДОВ

Размеры частиц в растворах растительных дубильных веществ легко изменяются под влиянием самых разнообразных факторов. Очень наглядно это показал Э. Стиасни при исследовании диализа таннидов через полупроницаемую мембрану [42].

В рассматриваемых опытах применялась мембрана из растительного пергамента, через которую танниды проникали, хотя и много медленнее, чем примеси. Это показано на рис. 113.

По мере изменения соотношения между количеством таннидов и примесей, которые удаляются быстрее, раствор, подвергаемый диализу, мутнел. Это свидетельствует о том, что нетанниды предохраняют частицы растительных дубильных веществ от укрупнения.

Рис. 113. Диффузия таннидов (1) и нетаннидов (2) через пергаментную мембрану



Растительное дубильное вещество, переходящее в диализат в первые и в последующие сутки обработки, а также то, которое задерживается мембраной, химически не вполне идентично, так как для титрования 1 г таннидов всех этих фракций было израсходовано различное количество перманганата.

Из данных, приведенных выше, в предыдущем разделе, видно, что при разбавлении раствора таннидов степень ассоциации частиц уменьшается. Эти наблюдения полностью согласуются с результатами опытов диализа.

Установлено, что по мере разбавления раствора количество таннидов, диффундирующих через мембрану, выраженное в процентах от их веса в исходном растворе, увеличивается. Это показано на рис. 114.

Результаты этого опыта подтверждают, что между скоростью диализа через мембрану и степенью ассоциации частиц таннидов в растворе существует обратная зависимость. Поэтому можно утверждать, что в тех случаях, когда происходит замедление диализа, имеет место увеличение ассоциации частиц. Это происходит, например, в результате добавления к раствору растительных дубильных веществ хлористого натрия, которое заметно снижает скорость проникновения таннидов через мембрану [1].

При старении раствора растительного дубильного вещества число агрегатов молекул постепенно увеличивается. Об этом свидетельствует сопоставление скорости диализа частиц немедленно после приготовления раствора и после его старения. Равновесие не устанавливается даже через несколько месяцев стояния. Для «омоложения» раствора достаточно его прогреть некоторое время при 80—90°. При этом ассоциированные частицы распадаются, и скорость диализа на некоторое время снова увеличивается.

Замедленный распад агрегатов растительного дубильного вещества происходит и при нарушении равновесия между ассоциированными частицами и молекулами таннида в результате удаления этих последних из раствора. Об этом свидетельствует тот факт, что даже после диализа в течение 75 суток проникновение растительного дубильного вещества через мембрану продолжается [1].

Дезагрегация коллоидных частиц в растворах таннидов происходит также при их столкновении в процессе молекулярно-кинетического движения с твердыми поверхностями, например полупроницаемой мембраной диализатора. Об этом свидетельствуют результаты определения молекулярного веса частиц по скорости их проникновения через полупроницаемую мембрану [1]. Молекулярный вес частиц таннина, определенный этим методом, после нескольких часов предварительного диализа имел величину 1790, очень близкую к молекулярному весу пента-мета-дигаллоил- β -глюкозы.

Эти опыты имеют особенно большое значение, так как подтверждают, что в структуру коллагена танниды диффундируют также в состоянии молекулярного раздробления.

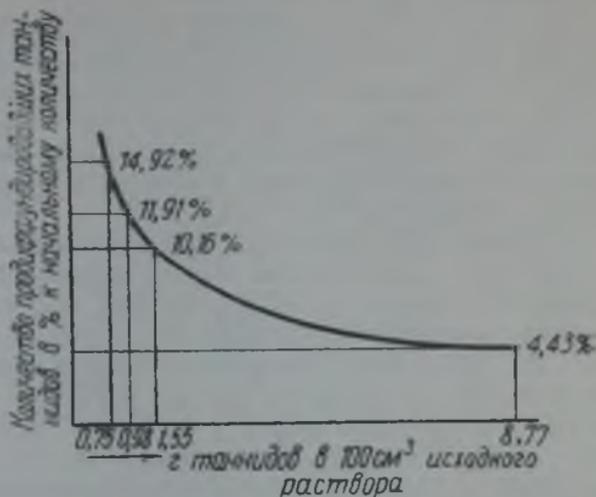


Рис. 114. Влияние концентрации раствора на скорость диффузии через мембрану таннидов квевалео

Если просуммировать количество танидов, которое в процессе диализа проникает через мембрану, и остающееся в исходном растворе, можно обнаружить, что нарушение ассоциации частиц растительного дубильного вещества в процессе проникновения через мембрану сопровождается «исчезновением» от 2 до 9% исходного количества соединений, поглощаемых гольевым порошком в условиях количественного определения танидов [42]. Количество нетанидов, определяемых в тех же условиях, возрастает.

В опытах, которые были рассмотрены выше, диализ производился через мембраны, обладающие проницаемостью для танидов. Если для диализа или для ультрафильтрации танидов использовать перепонки с порами меньшего диаметра, можно создать условия, при которых они будут полностью задерживать молекулы растительных дубильных веществ и пропускать более мелкие частицы примесей [1].

В связи с тем, что часть этих последних ионизирована, разделение может быть ускорено при использовании электродиализа. Хотя часть примесей, сопутствующих танидам, может быть удалена из раствора путем диализа или ультрафильтрации, получение этим методом полностью очищенных танидных препаратов невозможно. Некоторое количество нетанидов всегда остается вместе с растительными дубильными веществами в растворе, который подвергается очистке [37]. Далее будет показано, что между танидами и другими компонентами раствора имеется адсорбционное взаимодействие.

Помимо диализа и родственных ему методов, для характеристики влияния различных факторов на ассоциацию молекул в растворах танидов можно использовать также то, что в зависимости от степени дисперсности частиц изменяется также их агрегативная устойчивость. Как уже было отмечено, этим термином, по предложению Н. П. Пескова, обозначается степень сопротивления коллоидных частиц понижению степени их дисперсности.

Для характеристики агрегативной устойчивости частиц в растворах растительных дубильных веществ может быть использовано определение количества коагулята, выпадающего при добавлении к нему различных количеств хлористого натрия, не образующего с танидами нерастворимых химических соединений.

При повышении концентрации хлористого натрия в растворе танидов количество осадка увеличивается постепенно. Часть танидов не коагулирует даже при насыщении раствора хлористого натрия. Таким образом, высаливание растительных дубильных веществ можно применить для их фракционирования.

Количественные методы характеристики агрегативной устойчивости танидов путем высаливания были предложены М. П. Котовым и Б. И. Цукерман, Н. Н. Котельниковым и И. Б. Бассом, а также другими исследователями [1, 13, 42, 43, 44, 45].

Н. П. Песков и С. И. Соколов показали, что при постепенном повышении концентрации NaCl в растворе экстракта квебрахо коагу-

лируют все более мелкие частицы [46]. Зависимость между степенью дисперсности частиц и их агрегативной устойчивостью была обнаружена и при высаливании фракций дубильного вещества того же экстракта, обогащенных путем диализа частицами разной степени дисперсности.

Результаты этих опытов приводятся в табл. 132.

Таблица 132

Агрегативная устойчивость фракций экстракта квебрахо, обогащенных частицами разной степени дисперсности

Фракции диализа (различная дисперсность)	Количество коагулята при добавлении 4 г NaCl на 100 см ³ в % от сухого остатка	Количество невысаливаемых в насыщенном растворе NaCl в % от сухого остатка
Первая (самые крупные частицы)	10,3	23,2
Вторая	7,1	18,2
Третья	2,5	25,1
Четвертая (мелкие частицы)	1,9	40,4

В табл. 133 приводятся данные, характеризующие высаливаемость растворов различных дубильных экстрактов и зависимость агрегативной устойчивости от концентрации таннидов [13].

Таблица 133

Высаливаемость растворов ряда дубильных экстрактов

Экстракт	Концентрация таннидов в г/л	Осадок, выпадающий из водного раствора, в % от суммы: таннины + осадок	Количество коагулята (в % от суммы: таннины + осадок), выпадающего при добавлении NaCl в количестве			Количество невысаливаемых в % от суммы: таннины + осадок
			¹ / ₃ от насыщения	² / ₃ от насыщения	при насыщении	
Дубовой древесины .	4	0,8	21,9	8,4	6,7	62,2
	32	3,3	24,9	11,8	10,1	49,8
Еловой древесины .	4	4,0	20,6	6,8	9,2	59,4
	32	9,2	29,4	21,2	19,9	20,3
Листьев сумаха . . .	4	2,7	20,2	14,6	12,7	49,8
	32	7,2	22,2	23,6	14,5	32,5
Древесины квебрахо	4	9,0	22,4	26,0	20,0	22,6
	32	23,0	35,2	25,6	7,8	8,4

При расчете данных, которые приводятся в табл. 133, принято, что коагулят, выпадающий из водного раствора, также состоит

из танидов. Поэтому все результаты выражены в процентах от суммы: танид + вещество осадка.

Цифры табл. 133 так же, как и опыты диализа, показывают, что с повышением концентрации раствора дисперсность частиц уменьшается. К аналогичному выводу пришел П. А. Якимов, показавший, что из более концентрированных растворов экстракта коры лиственницы при высаливании выделяется больше коагулята, чем из разбавленных растворов [47].

В табл. 134 приводятся данные, характеризующие влияние продолжительности стояния растворов растительных дубильных веществ на их высаливаемость [13].

Таблица 134

Влияние продолжительности стояния растворов дубильных веществ экстракта дубовой древесины на их высаливаемость (конц. танидов 4 г/л)

Фракция	Количество высоленных веществ в % от танидов через					
	2 час.	12 час.	24 час.	72 час.	144 час.	672 час.
$\frac{1}{3}$ от насыщения . .	19,6	19,5	19,5	19,7	21,6	22,1
$\frac{2}{3}$ от насыщения . .	9,0	9,2	9,2	9,5	10,1	11,0
Насыщенный раствор NaCl	3,4	4,0	5,0	4,9	6,5	6,6
Невысоленные	68,0	67,3	66,3	65,9	61,8	60,3

Аналогичное увеличение высаливаемости, как и при старении системы, происходит в результате охлаждения раствора танидов, его подкисления, а также при подщелачивании до значений рН не выше 6—7.

В щелочной среде ионизированные частицы растительных дубильных веществ способностью к ассоциации не обладают [23].

Как было отмечено выше, уменьшение количества примесей в процессе диализа танидов вызывает помутнение раствора, т. е. способствует увеличению ассоциации частиц и их коагуляции. С другой стороны, добавление к содержащей осадок мутной вытяжке растительных дубильных материалов значительного количества уксусной кислоты приводит к образованию совершенно прозрачного раствора, т. е. к разукрупнению частиц и пептизации коагулята.

Эти примеры показывают, что степень ассоциации молекул танидов зависит не только от особенностей их химического строения (молекулярного веса, числа, расположения и степени диссоциации функциональных групп, их структуры и т. д.), но также от условий опыта (концентрации, температуры, продолжительности стояния раствора и др.), но также от количества и характера сопутствующих примесей.

Эти примеси бывают двух типов: а) вызывающие скрытую коагуляцию частиц или образование осадка (т. е. примеси, уменьшающие агрегативную устойчивость системы); б) способствующие уменьшению ассоциации частиц и пептизирующие осадок (т. е. примеси, увеличивающие агрегативную устойчивость системы).

Скрытую коагуляцию, т. е. увеличение степени ассоциации молекул растительных дубильных веществ, а также образование осадков, вызывают главным образом электролиты, например нейтральные соли, некоторое количество которых всегда присутствует в таннидной вытяжке. Влияние хлористого натрия на агрегативную устойчивость таннидов было показано выше.

Другие соли действуют аналогичным образом. Однако в связи с тем, что между таннидами и ионами солей возможны различные реакции, соответствия между высаливающей способностью различных ионов и их активностью в лиотропном ряду не обнаруживается. Об этом свидетельствуют результаты высаливания экстракта древесины каштана (плотность 1,05) молярными растворами солей, которые приводятся ниже [48]:

Наименование соли	Высаливаемых веществ в %
Фтористый натрий	0
Сернистый натрий	5,1
Азотнистый	1,8
Фосфорнистый натрий	5,1
Хлористый	9,2
" калий	8,3
" кальций	6,5
" магний	6,5
Сернистый магний	4,1

Некоторые соли, например бромистый натрий и азотнистый кальций, не только не высаливают таннидов, но вызывают растворение осадка, выпадающего из водного раствора, т. е. относятся к группе примесей, повышающих агрегативную устойчивость таннидов и пептизирующих осадки, выпадающие из их раствора.

Наиболее типичными соединениями, обладающими такими диспергирующими свойствами, являются различные гидрофильные соединения, адсорбируемые частицами растительных дубильных веществ, сахара, простейшие полифенолы, недиссоциированные молекулы водорастворимых жирных спиртов, сульфоароматические кислоты и их соли и др.

В табл. 135 приводятся некоторые данные, характеризующие количество осадка, выпадающего из 100 см³ раствора экстракта древесины каштана (плотность 1,05) при добавлении 100 см³ смеси, содержащей 34,2 г безводного сульфата магния и различные количества стабилизирующих примесей [48].

Аналогичной стабилизирующей способностью обладают уксусная кислота, резорцин, нафталинсульфоокислота и ряд других соедине-

Влияние различных органических соединений на высаливаемость
(в баллах) экстракта каштана сульфатом магния
(максимальное высаливание — 4, минимальное — 1, отсутствие — 0)

Количество стабилизирующей добавки в 100 см ³ раствора в г	Органические вещества, добавленные к сульфату магния						
	сахароза	глюкоза	глицерин	этиленгликоль	этиловый спирт	ацетон	мочевина
0	4	4	4	4	4	4	4
2	4	4	4	4	3	3	3
2,5	4	4	3	3	3	2	2
5	3	3	2	2	2	1	2
10	3	3	2	2	2	1	2
20	2	3	1	1	0	0	2
50	1	1	1	1	0	0	1

ний. Некоторые данные относительно их действия на таниды приводятся далее (гл. XIV).

Стабилизация частиц в растворах таннидов упомянутыми выше соединениями обусловлена их взаимодействием с частицами растительных дубильных веществ.

Взаимодействие между таннидами и сахарозой было доказано с помощью очень эффектного опыта [37]. Была определена температура замерзания водных растворов сахарозы и смеси сахарозы с раствором экстракта древесины каштана. Можно было ожидать, что добавление к сахарозе таннидов вместе с сопутствующими им соединениями снизит температуру замерзания раствора вследствие увеличения числа частиц в 1 см³ раствора. В действительности наблюдается как раз обратное: при внесении таннидов в раствор сахара температура замерзания повышается. Это свидетельствует о том, что после добавления таннидов общее число частиц в растворе не увеличилось, а уменьшилось, т. е. что некоторое количество молекул сахара адсорбировано частицами таннидов.

В отличие от обычных растворов растительных дубильных веществ, которые мутнеют при охлаждении, смесь таннидов каштана с сахаром при низких температурах сохраняла полную прозрачность.

Присутствие стабилизирующих веществ указанных выше типов в составе нетаннидов, сопутствующих растительным дубильным веществам, уменьшает высаливаемость этих последних. Однако, кроме соединений, повышающих агрегативную устойчивость таннидов, имеются также вещества, производящие обратное действие, например нейтральные соли. Поэтому добавление к раствору дубильного экстракта избыточного количества смеси нетаннидов не только не приводит к стабилизации системы, но даже усиливает высаливаемость таннидов. Это показано в табл. 136 [13].

Таблица 136

Влияние добавления нетаннидов на количество таннидов, не выпадающих из раствора дубильных экстрактов (конц. 4 г/л таннидов) при насыщении их хлористым натрием

Дубильный экстракт	Количество невысаливаемых таннидов в %			
	при нормальном содержании нетаннидов	при удвоенном содержании нетаннидов	при утроенном содержании нетаннидов	при четырехкратном содержании нетаннидов
Дубовой древесины	70,7	66,5	61,2	61,2
Еловой коры	74,5	72,5	64,0	63,0
Листьев сумаха	74,3	59,8	62,9	50,2
Коры мимозы	55,0	48,5	46,0	38,2

Попутно с повышением высаливаемости при введении в дубильные экстракты избыточного количества нетаннидов происходит увеличение количества осадка, выпадающего из водного раствора до прибавления к нему хлористого натрия.

Приведенные выше цифры показывают, что агрегативная устойчивость растворов растительных дубильных веществ зависит от очень многих факторов. Поэтому пользоваться данными относительно высаливаемости таннидов для характеристики их дисперсности следует с очень большой осторожностью, особенно в тех случаях, когда количество и характер нетаннидных примесей в сравниваемых системах не совпадают.

Изменчивость степени ассоциации частиц в растворах таннидов препятствует использованию ряда оптических методов при их аналитическом исследовании. Например, удельное вращение плоскости поляризации, впервые обнаруженное в растворах таннина Б. Флавицким [49], при повышении концентрации растительных дубильных веществ в водной среде падает [1].

Ассоциация частиц таннидов затрудняет также определение их концентрации по интенсивности окраски водного раствора. В системах, содержащих неассоциированные частицы, оптическая плотность раствора (D), которая характеризуется логарифмом ослабления интенсивности светового потока ($\log \frac{J_0}{J}$), проникающего через слой жидкости толщиной в 1 см, пропорциональна концентрации растворенного вещества [50]:

$$D = \log \frac{J_0}{J} = \Sigma c, \quad (X, 5)$$

где c — концентрация; Σ — коэффициент пропорциональности; J_0 — интенсивность падающего света, а J — интенсивность света, прошедшего через жидкость.

При исследовании светопоглощения в видимой части спектра прямолинейной зависимости между оптической плотностью раствора таннидов и его концентрацией в соответствии с вышеприведенным уравнением обнаружить не удается [1].

Наиболее характерным является максимум или излом кривой светопоглощения в ультрафиолетовой части спектра при длине волны 270—280 м μ (рис. 115) [1, 51, 52]. В растворах конденсированных таннидов оптическая плотность в точке максимума пропорциональна концентрации таннидов и может быть использована для их количественного определения [53]. В растворах растительных дубильных веществ, не относящихся к типу конденсированных, максимум оптической плотности в указанной выше части спектра был обнаружен при исследовании танина. На кривых светопоглощения водной вытяжкой каштановой древесины и некоторых других дубильных материалов при длине световых колебаний 270—280 м μ можно обнаружить характерный излом.

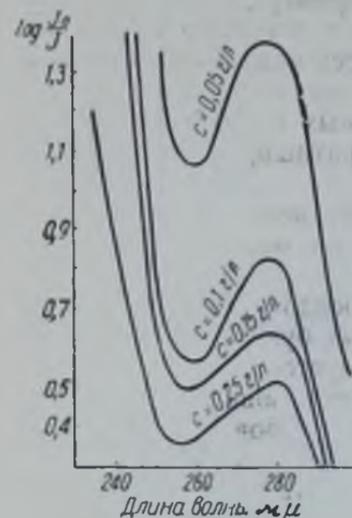


Рис. 115. Кривые абсорбции в ультрафиолетовой части спектра растворов экстракта мимозы разной концентрации

Максимум абсорбции в области световых колебаний 270—280 м μ характерен для группы $C=O$, а также для кислорода эфирной связи в ароматических соединениях [51]. Атомные группировки этих типов обычно присутствуют в частицах таннидов. Связь типа эфира образуется при окислительном дегидрировании простейших соединений фенольного характера при их превращении в катехины и конденсированные танниды.

Группу $C=O$ можно обнаружить в частицах, содержащих карбоксил, а также в соединениях хинонного типа. Эти последние возникают в растворах таннидов в результате окисления, а также вследствие кето-енольной перегруппировки соединений фенольного характера (см. гл. XIII).

8. ОСАДКИ В РАСТВОРАХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Водные вытяжки растительных дубильных материалов, а также растворы дубильных экстрактов всегда содержат большее или меньшее количество осадка.

В зависимости от вида дубильного материала он может содержать вещества следующих типов: а) коагулированные таниды и продукты их конденсации; б) нерастворимые соединения, образующиеся при гидролизе молекулы растительного дубильного вещества (например, эллаговую кислоту); в) гемицеллюлозы и пектиновые вещества, извлекаемые из дубильного материала вместе с танидами.

В некоторых танидных вытяжках, например в экстракте из чашечек желудей валонейного дуба, осадок в основном состоит из эллаговой кислоты [55]. Однако главную массу коагулята, выделяющегося из растворов экстрактов дуба, ивы, ели, квебрахо, каштана, мимозы и других распространенных дубильных материалов, можно рассматривать как танидную фракцию, утратившую агрегативную устойчивость.

Ее количество и состояние характеризуют всю коллоидную систему, возникающую в результате ассоциации молекул растительного дубильного вещества.

При количественном анализе танидов осадок, выпадающий из раствора, отделяется при помощи складчатых бумажных фильтров, уплотненных каолином, и условно именуется нерастворимым веществом [56]. Фильтрацию можно использовать для отделения осадка только из разбавленных растворов растительных дубильных веществ.

В более концентрированных дубильных экстрактах для определения количества и характера осадка применяется отстаивание и центрифугирование [34, 57, 58].

Обычно при отстаивании дубильных экстрактов граница между прозрачным раствором и выпавшим из него осадком хорошо заметна. Коагулят опускается на дно сосуда не постепенно, а сплошным слоем, в котором более крупные частицы увлекают более мелкие. Для расчета диаметра частиц по скорости их осаждения можно использовать закон Стокса [14].

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta u}{2(D-d)g}}, \quad (X, 6)$$

где: r — радиус оседающей частицы в см; D — плотность, равная для частиц танидного осадка, включающего пропитывающую воду, $1,2 \text{ г/см}^3$; d — плотность среды г/см^3 ; η — вязкость среды в пуазах; u — скорость оседания в см/сек; g — ускорение силы тяжести.

По данным М. Н. Красухина, В. Т. Моргунова и других исследователей, скорость оседания коагулята в растворе дубового экстракта при плотности $1,014 \text{ г/см}^3$ равна $0,085 \text{ см/час}$, а при плотности $1,06 \text{ г/см}^3$ — в среднем $2,4 \text{ см/час}$ (при температуре 20°) [55, 59].

Учитывая вязкость прозрачного раствора над осадком, из этих данных можно подсчитать, что диаметр оседающей частицы равен

6—13 μ , т. е. более чем в 1000 раз превышает диаметр частицы таннида в растворе.

Равновесие между веществом осадка и растворенной частью растительного дубильного вещества столь же изменчиво, как и степень ассоциации таннидных фракций, обладающих большей агрегативной устойчивостью. Количество осадка зависит, например, от температуры воды, использованной для разбавления экстракта, от температуры и pH раствора таннидов в момент испытания. Влияние этих факторов на содержание осадка в экстракте дубовой древесины показано на рис. 116 [60, 61, 62].

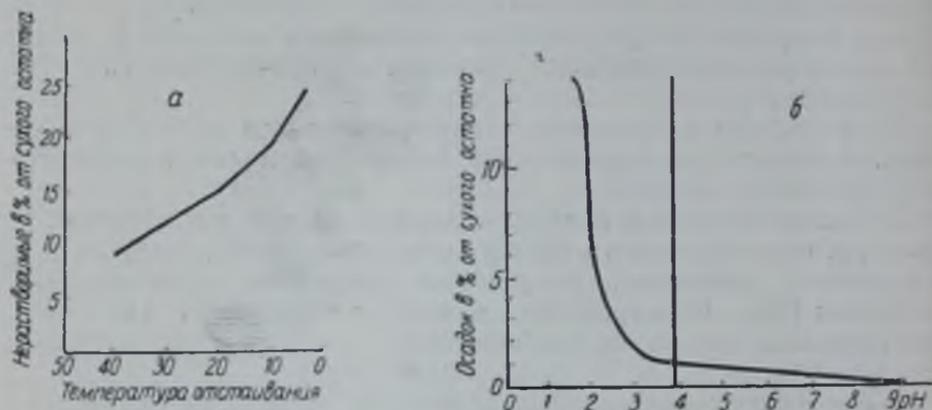


Рис. 116. Влияние на количество осадка в растворе дубового экстракта (плотн. 1,06 г/см³);

a — температуры в момент измерения; *б* — значений pH раствора (подкисление производилось серной кислотой)

Помимо количества осадка, в зависимости от разных факторов, изменяется также его компактность, т. е. соотношение объемов сухого вещества коагулята и общего объема, который он занимает в растворе [1, 34, 55].

Особенно характерной является зависимость количества осадка в растворах растительных дубильных экстрактов от их концентрации, изображенная на рис. 117 [1].

Кривые на рисунке свидетельствуют о том, что максимальный осадок выпадает из всех дубильных экстрактов, кроме квебрахо, при средних концентрациях растворов. При повышении их концентрации количество коагулятора падает, а компактность его, как показано на рис. 118, возрастает [55].

Наличие максимума на кривой изменения количества осадка, в зависимости от концентрации дубильных экстрактов, объясняется тем, что агрегативная устойчивость таннидов зависит, во-первых, от степени ассоциации молекул и, во-вторых, от действия стабилизирующих примесей.

Если бы количество осадка зависело только от действия стабилизирующих примесей, максимальную коагуляцию можно было бы

наблюдать в наиболее разбавленных растворах растительных дубильных веществ.

Если бы единственным фактором, вызывающим образование осадка, являлась степень ассоциации молекул таннидов, количество коагулята непрерывно возрастало бы с повышением концентрации раствора. Как показано на рис. 117, таким образом изменяется количество осадка в вытяжке древесины квебрахо, которая содержит очень незначительное количество стабилизирующих примесей.

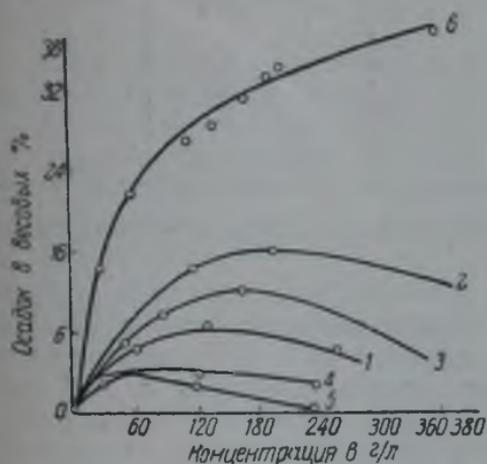


Рис. 117. Количество осадка в растворах экстракта при разных концентрациях: 1, 2, 3 — экстракт дубовой древесины; 4 — экстракт мимозы; 5 — экстракт каштана; 6 — экстракт квебрахо

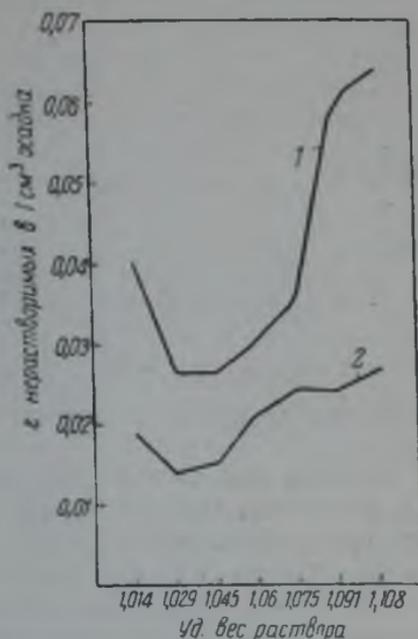


Рис. 118. Влияние плотности раствора разваренного (1) и жидкого (2) дубового экстракта на компактность выпадающего из него осадка

Если к раствору экстракта квебрахо добавить некоторое количество стабилизирующих веществ, например сахарозы, количество осадка уменьшится, а его максимальное количество выпадет при более низкой концентрации. Это показано в табл. 137 [34].

Аналогичное смещение точки максимума осадка происходит и в растворах экстракта дубовой древесины. Эти данные также приведены в табл. 137 [34].

Одновременно с уменьшением количества осадка и смещением точки максимальной коагуляции в направлении более низких концентраций происходит снижение его компактности. Под действием стабилизирующих примесей коагулят набухает, становится более рыхлым.

Добавление глюкозы пептизирует осадки, выпадающие из растворов дубильных экстрактов, в меньшей степени, чем добавление сахарозы. Более сложные сахаристые вещества, декстрин и кара-

Влияние сахарозы на количество и характер осадка в растворах экстрактов древесины дуба и квебрахо

Экстракт	Количество сахарозы в % от сухого остатка	Концентрация макс. осадка в г/л экстракта (без сахара)	Количество осадка в % от сухого веса экстракта без сахара	Компактность осадка
Квебрахо	0	340	60,9	25,8
	25	238	9,5	7,1
	50	204	2,4	1,3
Дуба	0	256	6,5	6,9
	25	224	2,7	2,1
	50	192	2,1	1,3

мель, при смешении с растворами дубильных экстрактов выпадают в осадок.

Помимо глюкозы и сахарозы, пептизаторами осадка в растворах дубильных экстрактов являются многоатомные фенолы. Например, при добавлении к дубовому экстракту 20% резорцина от веса сухого остатка весовое количество осадка снизилось с 13,7 до 6,1% [34]. Более слабыми пептизирующими и стабилизирующими свойствами обладает недиссоциированная уксусная кислота. Ее ионизированные соли способностью диспергировать осадки, выпадающие из растворов растительных дубильных веществ, не обладают.

На кожевенных заводах для уменьшения количества осадков в растительных дубильных экстрактах в качестве пептизаторов используют различные сульфокислоты и особенно часто продукт сульфирования сырого антрацена, именуемый синтаном «Антраценовый Н».

Данные, характеризующие диспергирующее действие соединений этого типа, приводятся в главе XIV.

В некоторых случаях частичная пептизация осадка наблюдается при смешении двух различных дубильных экстрактов, например дубовой древесины и еловой коры [63]. Очевидно, что в этом случае нетаннидные примеси одного из них пептизируют осадки второго компонента смеси, и наоборот.

9. СУЛЬФИТИРОВАНИЕ ТАННИДОВ

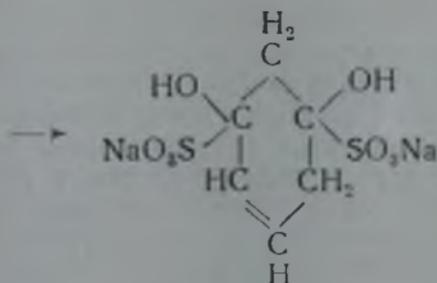
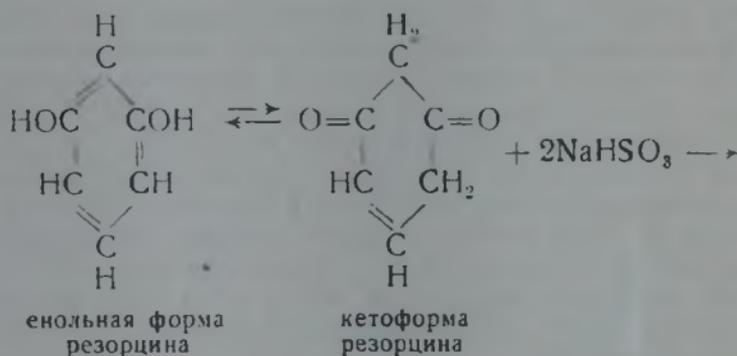
Уменьшение количества осадков в дубильных экстрактах, а также повышение агрегативной устойчивости частиц в растворе таннидов может быть достигнуто не только путем добавления пептизаторов-стабилизаторов, но и посредством сульфитирования, т. е. нагрева-

ния в водной среде в присутствии сульфита и бисульфита натрия. Прибавление этих реактивов, не сопровождающееся длительной обработкой смеси при повышенной температуре, к пептизации осадков в растворах дубильных экстрактов не приводит. Сульфит и бисульфит натрия, как и большая часть других неорганических солей, снижают агрегативную устойчивость раствора таннидов.

Чаще всего сульфитирование производят на кожевенных заводах одновременно с растворением сухих дубильных экстрактов [55, 64]. Для этой цели в чаны, снабженные обогревателем и мешалкой, загружается дубильный экстракт, заливается вода и добавляется Na_2SO_3 и NaHSO_3 в количествах не более 10% от веса таннидов. Нагревание при температуре 80—90° продолжается 10—12 час.

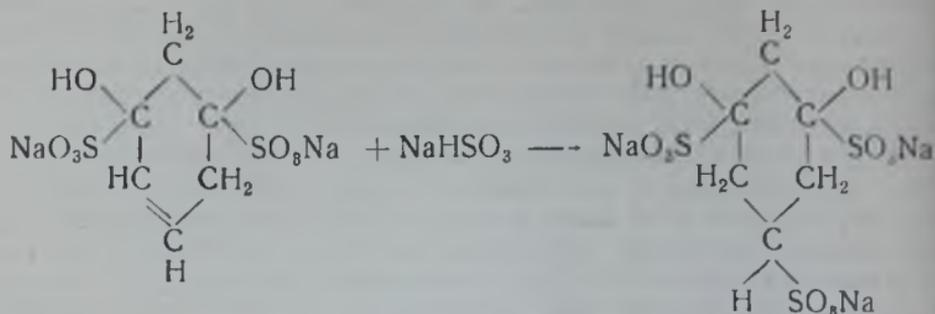
В результате сульфитирования часть солей сернистой кислоты образует химическое соединение с таннидами. Аналогичные реакции, происходящие при взаимодействии бисульфита и сульфита с простейшими оксароматическими соединениями, были изучены Н. Н. Ворожцовым и другими исследователями [65, 66, 67].

Реакция между бисульфитом и резорцином может быть изображена следующей схемой:



Сульфо-группы образовавшегося соединения отщепляются при нагреве в щелочной среде. Одновременно еще одна молекула бисульфита присоединяется также и каким-то иным способом, так как часть связанной серы не отщепляется от ароматического ядра ни в кислой, ни в щелочной среде.

Эта реакция часто изображается следующим образом:



Эту схему реакции нельзя считать доказанной, так как она не объясняет целый ряд экспериментальных данных. Так, например, можно ожидать, что сульфо-группа, возникшая в результате необратимого присоединения бисульфита по вышеприведенной схеме, должна обладать свойствами сильной кислоты. Это противоречит результатам опытов потенциметрического титрования сульфитированного резорцина, которые показывают, что это соединение сильно диссоциированной сульфо-группы не содержит [68].

Исходя из приведенной выше схемы, очевидно, что сульфитированный флороглюцин не может содержать прочно фиксированной серы. Между тем в каждой молекуле продукта взаимодействия бисульфита с этим полифенолом один из атомов S не удается отщепить ни в кислую, ни в щелочной среде [27].

Обычно предполагают, что растительные дубильные вещества реагируют с солями сернистой кислоты таким же образом, как простейшие фенолы. Эту аналогию нельзя считать доказанной, так как с бисульфитом реагируют также более сложные ароматические соединения, например лигнин (см. главу XIV). При его сульфитировании группа SO_3H присоединяется к углероду, смежному с ароматическим ядром [69].

Таким образом, можно констатировать, что механизм фиксации солей сернистой кислоты таннидами полностью еще не выяснен [70].

При обработке экстракта квебрахо избытком бисульфита натрия в течение 72 час. при 110° с таннидами связывается 71% NaHSO_3 (44% SO_2), что соответствует примерно двум молекулам бисульфита на каждый остаток квебрахо-катехина [71]. Из этой серы половина удаляется при обработке щелочью, а остальное количество отщепить не удается. При обработке в растворе сульфита количество прочно связанной SO_2 уменьшается. Для сульфитирования таннидов в процессе производства дубильных экстрактов или перед их использованием для дубления обычно применяется не более 5—10% SO_2 в виде солей сернистой кислоты (сульфита и бисульфита натрия). Часть солей, введенных в экстракт при сульфитировании, с растительными дубильными веществами не связывается.

При исследовании сульфитированных дубильных экстрактов раздельно определяются [72]:

а) свободный SO_2 (путем вытеснения инертным газом, пропускаемым через подогретый раствор);

б) SO_2 в виде сульфита и бисульфита (путем вытеснения инертным газом из подогретого раствора, подкисленного до pH 3);

в) слабо связанный SO_2 ; отщепляется при нагреве в присутствии HCl;

г) SO_2 окисульфокислот (отщепляющийся при нагреве в щелочной среде);

д) прочно связанный SO_2 .

Некоторые результаты анализов сульфитированного дубового экстракта, выполненные А. В. Зорным и В. Н. Никишиным, приводятся в табл. 138.

Таблица 138

Типы связи серы в дубовом экстракте, обработанном различными количествами сульфитирующих реагентов

Количество SO_2	Слабое сульфитирование		Сильное сульфитирование	
	SO_2 в % от таннидов	SO_2 в % от дозировки	SO_2 в % от таннидов	SO_2 в % от дозировки
Введенного в экстракты для сульфитирования	2,59	100	4,69	100
Окислившегося в SO_4 . . .	0,36	14	0,70	15
Улетучившегося вместе с водяным паром (потери)	0,07	2	0,70	15
Свободного	1,26	49	2,02	43
В виде сульфита и бисульфита	0,03	1	0,21	4
Слабо связанного	0,27	8	0,24	5
В виде окисульфокислот . . .	0,54	21	0,70	15
Прочно связанного	0,13	5	0,13	3

Таким образом, количество SO_2 , связывающегося с таннидами в условиях сульфитирования дубового экстракта, составляет около 1%.

В сульфитированном экстракте квебрахо содержится 2—3% SO_2 , вступившего в реакцию с таннидами, т. е. менее 10% от максимального связывания.

Тем не менее такая обработка приводит к значительному уменьшению количества осадка, выпадающего из дубильных экстрактов, и к повышению агрегативной устойчивости растворенных таннидов.

В то время как из несульфитированного дубового экстракта при разбавлении до удельного веса 1,06—1,08 выпадает 10—25% коагулята от сухого остатка, в сульфитированных образцах содержится 2—8% осадка [16, 55].

В табл. 139 приводятся данные, характеризующие влияние сульфитирования на высаливаемость растворов экстракта квебрахо [13].

Таблица 139

**Влияние сульфитирования на высаливаемость экстракта квебрахо
(конц. 32 г/л таннидов)**

Экстракт	Сухой остаток в % от суммы осадка и таннидов				
	осадок в растворе без NaCl	коагулят при конц. NaCl $\frac{1}{10}$ от насыщения	коагулят при конц. NaCl $\frac{2}{10}$ от насыщения	коагулят в насыщенном растворе NaCl	невсаливаемых таннидов
Несульфитированный	23,0	35,2	25,6	7,8	8,4
Сульфитированный	2,3	26,5	22,2	16,8	32,2

Повышение агрегативной устойчивости таннидов после обработки солями сернистой кислоты объясняется тем, что в результате взаимодействия сульфита и бисульфита с частью молекул растительных дубильных веществ в системе появляется дополнительный стабилизатор. Поэтому свойства дубильного экстракта изменяются в том же направлении, как при добавлении сахара, резорцина, сульфокислот и т. д.

Имеются также указания, что вследствие сульфитирования таннидов происходит не только распад коллоидных частиц, но и расщепление молекул растительного дубильного вещества [73].

Несмотря на то, что в результате обработки экстрактов солями сернистой кислоты некоторое количество коагулята превращается в растворенное дубящее вещество, общее количество таннидов, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, может уменьшиться [60, 74]. Длительное нагревание дубильного экстракта с сульфитом и бисульфитом разрушает некоторое количество таннидов.

10. ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Большая часть применяемых в настоящее время природных растительных дубильных материалов используется для получения дубильных экстрактов. Состав этих последних и свойства их растворов зависят от исходного сырья, степени его измельчения, а также от режима экстрагирования, выпаривания и сушки.

Выше уже было отмечено, что фенольный комплекс в живом растении состоит из веществ разной степени конденсации: а) достаточно простых соединений фенольного характера; б) полуколлоид-

ных растительных дубильных веществ; в) нерастворимых в воде продуктов, образующихся из таннидов.

Соотношение между различными компонентами в фенольном комплексе, так же как и общее количество таннидов, зависит от возраста растений, условий его развития, сезона заготовки и т. д. [38, 55, 75, 76, 77, 78].

В результате заготовки дубильного материала биохимический процесс развития фенольного комплекса приобретает иной характер, чем в живом растении.

Так, например, при лежании дубовой древесины количество сахаристых веществ, переходящих в вытяжку, уменьшается примерно в 2 раза, но значительного снижения содержания растворимых таннидов не происходит [79].

В корах ивы и особенно ели при лежании после заготовки протекают ферментативные процессы конденсации таннидов, значительная часть которых переходит при этом в нерастворимое состояние [80, 81]. Если разрушить ферменты еловой коры непосредственно после ее отделения от свежесрубленной древесины, количество растворимых таннидов возрастает на 40—50% [81].

В связи с тем, что дубильные вещества диффундируют через полупроницаемые мембраны очень медленно, для ускорения процесса выщелачивания необходимо измельчать дубильный материал таким образом, чтобы разрушить максимальное количество клеток и межклеточных ходов, в которых содержатся танниды. С этой точки зрения оптимальным является раздробление материала до пылеобразного состояния.

Однако при выщелачивании массы, состоящей из таких мелких частиц, возникают очень большие затруднения. Поэтому на современных заводах дубильные материалы превращаются в стружку размерами около 5 мм по длине волокна [75, 76, 77, 78].

Из теории диффузии известно, что количество вещества, диффундирующего в единицу времени, пропорционально температуре и градиенту концентрации (см. главу II). Поэтому для ускорения выщелачивания дубильных материалов и для наиболее полного извлечения содержащихся в них таннидов целесообразно производить экстрагирование при повышенной температуре и использовать для этой цели большое количество воды [82]. Для каждого дубильного материала экспериментально установлена максимально допустимая температура выщелачивания, превышение которой ведет к разрушению таннидов. Точно так же путем опыта выяснено оптимальное количество воды, достаточное для экстрагирования основной массы таннидов, но не приводящее к чрезмерному разбавлению раствора, т. е. к повышению затрат на его выпаривание.

Процесс экстрагирования в диффузной батарее строится таким образом, что максимальному нагреванию подвергается дубильный материал, из которого предварительно была извлечена большая часть таннидов.

Некоторые данные, характеризующие условия выщелачивания на заводах дубильных экстрактов, приведены в табл. 140 [75].

Таблица 140

Режимы экстрагирования некоторых дубильных материалов

Показатели	Древесина дуба	Кора ели
Продолжительность экстрагирования в час.	5—6	10—12
Количество вытяжки в % от веса дубильного материала	250—350	250—400
Температура (в °) диффузора, содержащего: истощенный материал	125	105
свежий материал	85	90

От температуры экстрагирования зависит не только количество танидов, которое переходит в раствор, но также их молекулярный вес и агрегативная устойчивость (табл. 141) [39].

Таблица 141

Зависимость среднего молекулярного веса танидов мимозы от температуры экстрагирования

Температура экстрагирования	8	35	55	70—80
Средний молекулярный вес	1670	1950	3000	3230

В процессе экстрагирования в диффузионной батарее прежде всего, при более низкой температуре, переходят в раствор фракции танидов, обладающие большей агрегативной устойчивостью, а затем, при повышении интенсивности нагревания, — менее устойчивые [83, 84]. На выход танидов при экстрагировании дубильных материалов и на их агрегативную устойчивость влияет также состав воды, посредством которой производится выщелачивание [85, 86].

Очень важным мероприятием, способствующим извлечению из дубильных материалов менее растворимых танидов, является добавление к воде, заливаемой в диффузионную батарею, солей сернистой кислоты [81, 87, 88]. Этим путем количество танидов, экстрагируемых из дубовой древесины, увеличивается примерно на 10%, а извлекаемых из еловой коры — в значительно большей степени. При повышении температуры экстрагирования выше 100° и особенно при использовании для выщелачивания сульфита и би-

сульфита натрия в раствор переходит также некоторое количество соединений, образующихся из веществ клеточных стенок дубильных материалов, — лигнина, гемицеллюлозы и др. [69].

Ряд растворимых в воде органических веществ, возникающих в этих условиях, имеет кислый характер [89, 90].

Вытяжки из дубильных материалов, заготавливаемых в СССР, полученные при экстрагировании в диффузионной батарее, обычно содержат 96,5—97% воды, из которых 90% удаляется в многокорпусных выпарных аппаратах. Дальнейшее уменьшение влаго-содержания дубильных экстрактов с 50—60% до 5—18% произво-

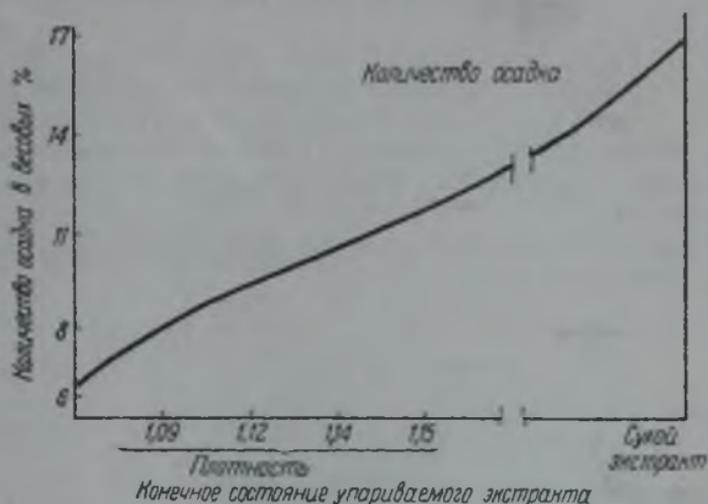


Рис. 119. Изменение количества осадка при упаривании дубового экстракта плотностью 1,06 г/см³ до сухого состояния

дится в сушильных установках, работающих по принципу всплзающих пленок, или в аппаратах, предназначенных для получения порошкообразных материалов [91].

В многокорпусной выпарной установке температура кипения жидкости постепенно снижается от 115° (в первом корпусе) до 55—60° (в последнем).

Кратковременному, но очень интенсивному температурному воздействию подвергаются дубильные экстракты в аппаратах, работающих по принципу всплзающих пленок, в которых температура греющего пара достигает 126—133° [75, 76, 77, 78].

В результате температурных воздействий, которым подвергаются дубильные экстракты в процессе удаления влаги, происходит конденсация частиц растительных дубильных веществ. Особенно наглядно это проявляется в увеличении количества выпадающего осадка. Кривые на рис. 119 дают представление об увеличении количества коагулята, которое происходит при выпаривании и сушке дубового экстракта [92]. Как показано на рис. 118, одновременно

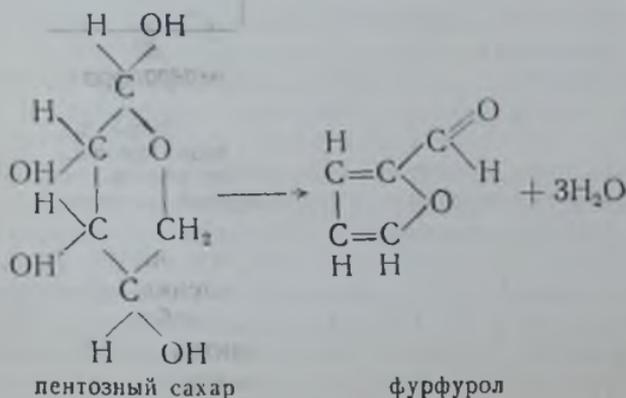
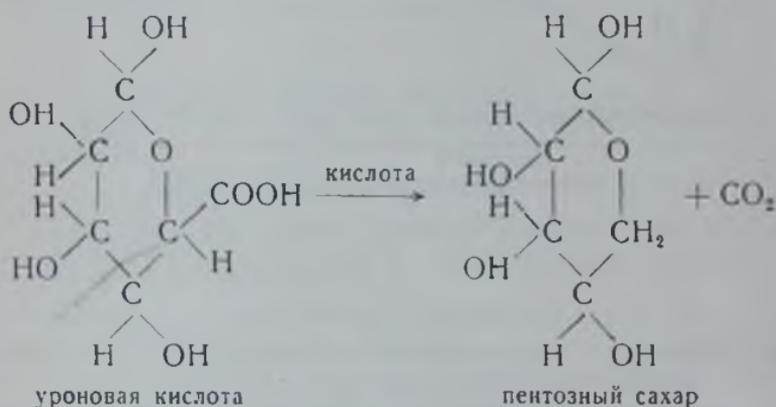
с увеличением количества осадка в результате сушки дубового экстракта возрастает его компактность (стр. 457).

Из сказанного выше не следует делать вывод, что единственной или основной причиной образования осадка в дубильных экстрактах является нагрев при удалении воды.

Значительная часть коагулята состоит из низкоустойчивых фракций дубильного вещества, перешедших в раствор при интенсивном экстрагировании. Удалив эти фракции из вытяжки путем отстаивания при плотности 1,06 и подвергнув выпарке прозрачный раствор таннидов, можно убедиться, что такой очищенный продукт выделяет в несколько раз меньше осадка, чем обычный сухой дубильный экстракт [16, 55].

Несмотря на то, что в установке, работающей по принципу всплывающей пленки, дубильный экстракт подвергается лишь кратковременному температурному воздействию, эта обработка вызывает целый ряд необратимых изменений. Помимо увеличения количества осадка, можно обнаружить образование углекислоты и фурфуrolа [34, 93, 94].

Эти реакции обусловлены разрушением уроновых кислот, сопутствующих таннидам:



Пентозный сахар при нагреве дубильных экстрактов может образоваться не только из уроновых кислот, но и в результате разложения пектиновых веществ в кислой среде. На возникновение

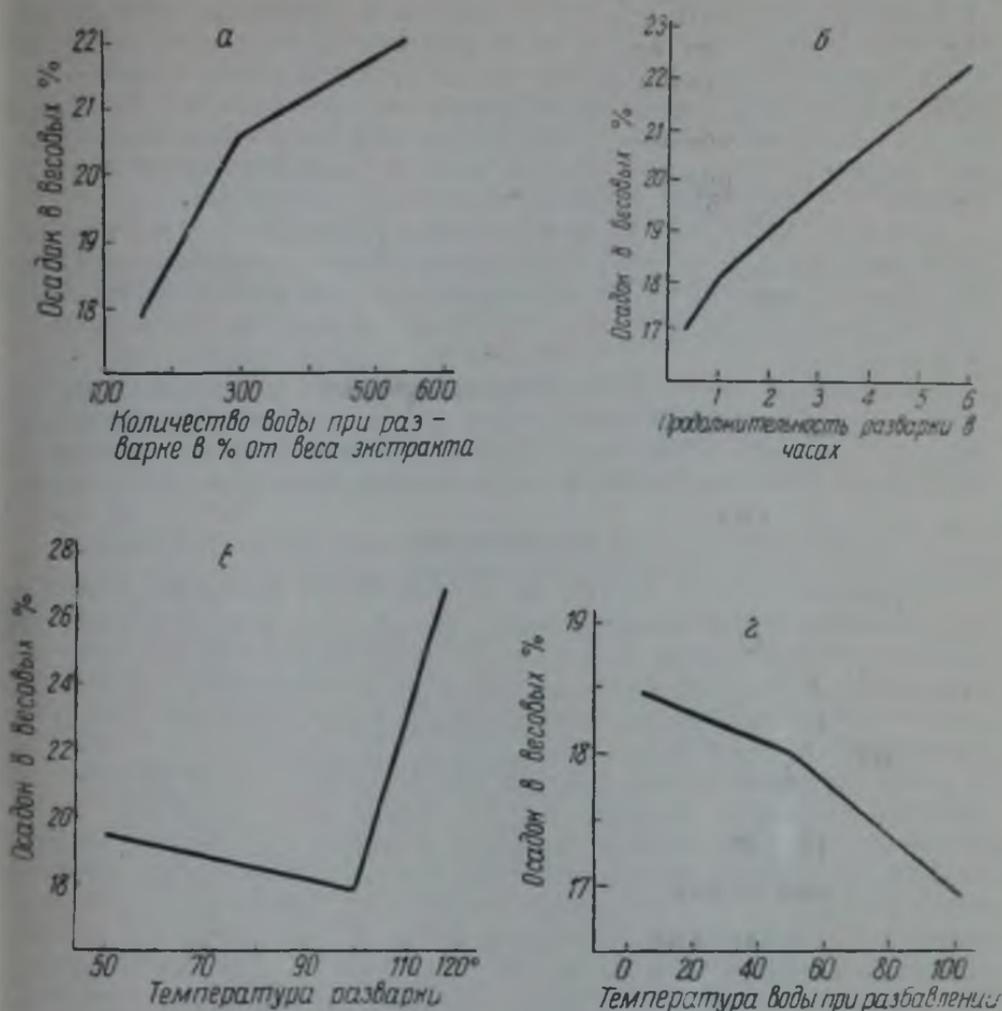


Рис. 120. Количество осадка, выпадающего из раствора дубового экстракта (плотн. 1,06 г/см³) в зависимости от количества воды при разварке (а), ее продолжительности (б), температуры (в), а также от температуры воды, использованной для разбавления (г). Все измерения выполнены при 20°

фурфурола при получении сухого дубового экстракта в аппарате, работающем по принципу всплывающей пленки, указывает характерный запах свежеспеченного горячего хлеба.

Если охлаждение высушенных экстрактов дубовой древесины, а также ивовой и еловой коры задерживается, о выделении углекислоты свидетельствует их вспучивание. После затвердевания

такие перегретые экстракты сохраняют пористость и содержат увеличенное количество осадка [95].

Часть фенольных примесей дубильных экстрактов при нагреве конденсируется и превращается в таниды. Основная масса вещества осадка также поглощается гольевым порошком, поэтому при анализе дубового экстракта, подвергнутого интенсивному прогреву в последних стадиях сушки или после ее завершения, можно обнаружить некоторое повышение содержания танидов [96]. Несмотря на это, излишний нагрев сухих дубильных экстрактов нельзя считать целесообразным, так как он должен ухудшать способность их растворов к диффузии в дерму.

Твердые дубильные экстракты растворяются в воде при нагревании в течение 8—10 час. Количество осадка, выпадающего после растворения, зависит от условий разварки и разбавления. Это показывают результаты опытов С. С. Воюцкого и З. Н. Чарухиной (см. рис. 120) [1].

Растворение дубильных экстрактов значительно облегчается, если удаление воды производится в распылительных или барабанных (вальцевых) сушилках. Порошкообразный или чешуйчатый экстракт, выработанный этим методом, содержит от 3 до 8% влаги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Немногочисленные растительные дубильные вещества, выделенные в кристаллическом состоянии, так же как и родственные им более простые соединения, в воде растворимы очень мало. Этим они отличаются от танидных вытяжек и растительных дубильных экстрактов, аморфное сухое вещество которых обладает неограниченной растворимостью.

При соприкосновении с водой или ее парами таниды гидратируются, связывая 16—20% H_2O от своего веса. Средство растительных дубильных веществ к воде в основном обусловлено образованием водородных связей, примыкающих к фенольным гидроксилам. Несмотря на то, что вследствие гидратации танидов строгой пропорциональности между удельным весом и концентрацией водного раствора не обнаруживается, эту зависимость с успехом можно использовать для приближенного определения количества танидов в вытяжках из дубильных материалов и в жидких экстрактах.

Помимо воды, таниды в большей или меньшей степени растворяются в ряде органических жидкостей, в молекуле которых содержится кислород. При добавлении воды к ацетону, метиловому и этиловому спирту способность этих жидкостей растворять таниды увеличивается.

В результате исследования растворов растительных дубильных веществ при помощи ультрамикроскопа установлено, что в них присутствуют коллоидные частицы разных размеров.

При стоянии раствора растительных дубильных веществ средняя степень дисперсности коллоидных частиц уменьшается.

Растворы таннидов относятся к типичным полукolloидным системам, в которых существует подвижное равновесие между молекулами, ассоциированными и коллоидными частицами.

Основной причиной ассоциации таннидов, в результате которой возникают коллоидные частицы, является образование водородных мостиков между фенольными гидроксильными группами их структуры.

Факторами, способствующими ассоциации молекул таннидов, являются: а) увеличение молекулярного веса простейших частиц; б) повышение концентрации раствора; в) старение раствора; г) понижение температуры.

Увеличение степени ассоциации молекул при повышении концентрации раствора вытекает из закона действия масс.

Коллоидные частицы в растворе таннидов — это рыхлые комки слипшихся молекул. Функциональные группы внутренних зон этих частиц беспрепятственно реагируют с низкомолекулярными ионами, присутствующими в растворе или добавляемыми к нему в процессе исследования. Это дает возможность определить константу диссоциации кислотных групп растительных таннидов путем потенциометрического титрования. Константа диссоциации большей части фенольных гидроксильных групп структуры таннидов соответствует значению pK 8—13.

Наряду со слабокислыми фенольными группами при потенциометрическом титровании обычно обнаруживаются и более кислые (pK 3,2—3,5).

Важной особенностью таннидов является их способность к адсорбции ионов. В частности, при низких значениях pH они связывают часть кислоты, которая вводится при титровании. Таннидные вытяжки обладают свойствами буферных растворов.

Коллоидные свойства таннидов, которые не проявляются при потенциометрическом исследовании, можно обнаружить путем наблюдения за скоростью перемещения частиц в электрическом поле. Молекулы растительных дубильных веществ несут отрицательный заряд. Примеси, присутствующие в растворе растительных дубильных веществ, снижают заряд их частиц. В кислой среде, в результате адсорбции катионов, иногда наблюдается даже перезарядка таннидов. Преимущественная адсорбция молекул некоторых кислот, например уксусной, приводит к увеличению отрицательного заряда.

Количество воды, пропитывающей рыхлые коллоидные частицы таннидов, можно рассчитать по данным относительно вязкости растворов. На 100 г сухого вещества дубильных экстрактов связано примерно 200—300 cm^3 воды. Установлено, что растворы таннидов обладают незначительной, но ясно выраженной структурной вязкостью.

Молекулярный вес неассоциированных частиц различных растительных дубильных веществ колеблется в пределах 1000—3000. С повышением концентрации раствора средний вес частиц таннидов

вследствие ассоциации молекул возрастает и достигает значений 10 000—40 000.

Шарообразные коллоидные частицы этого веса имеют диаметр порядка 40 Å. Диаметр шарообразных частиц с молекулярным весом 1500 равен 14 Å.

Растворы растительных дубильных веществ являются полидисперсными системами. Под влиянием различных факторов равновесие между частицами в растворе смещается в сторону молекулярно-дисперсной или, наоборот, в сторону коллоидной фракции.

Такая изменчивость очень сильно проявляется при исследовании диализа танидов через полупроницаемые мембраны. Этим методом установлено, что органические вещества, сопутствующие танидам, препятствуют их ассоциации и коагуляции, т. е. являются стабилизаторами системы. В результате соприкосновения с мембраной в процессе диализа ассоциированные частицы танидов распадается на простые молекулы.

Об изменчивости и неоднородности частиц в растворах растительных дубильных веществ, помимо диализа, свидетельствуют результаты фракционированного высаливания.

В однотипных растворах растительных дубильных веществ результаты определения высаливаемости можно использовать для сравнительной характеристики дисперсности частиц. С повышением концентрации высаливаемость возрастает.

Стабилизирующими примесями, уменьшающими высаливаемость танидов, являются сахара, простейшие жирные кислоты и фенолы. Помимо этих веществ, в составе нетанидов имеются соли и другие соединения, вызывающие скрытую коагуляцию танидов. Поэтому избыточное содержание нетанидов снижает агрегативную устойчивость частиц растительных дубильных веществ.

В растворах дубильных экстрактов всегда присутствует большее или меньшее количество осадка, состоящего в основном из коагулированных танидов. Диаметр оседающих частиц 6—13 μ, т. е. более чем в 1000 раз превышает условный диаметр молекулы.

Максимальное количество осадка выпадает обычно из растворов дубильных экстрактов средней концентрации. Это объясняется тем, что органические нетанидные примеси (сахара, фенолы и др.) в менее разбавленных растворах особенно сильно пептизируют и стабилизируют коагулят.

Помимо перечисленных выше органических примесей, обычно сопутствующих танидам, пептизаторами осадков являются также многоядерныесульфоароматические кислоты, например сульфированный сырой антрацен, который используется советской кожевенной промышленностью под названием синтан «Антраценовый Н».

Уменьшение количества осадков и повышение агрегативной устойчивости растворенных фракций танидов, помимо добавления стабилизаторов, вызывает сульфитирование дубильных экстрактов.

т. е. нагревание в водной среде в присутствии солей сернистой кислоты (сульфита и бисульфита натрия).

Большая часть содержащих серу групп, которые присоединяются к молекулам растительных дубильных веществ в результате сульфитирования, отщепляется при нагревании со щелочью. Эти группы имеют характер окисульфокислот, аналогичных продуктам взаимодействия солей сернистой кислоты с хинонами.

Меньшую часть серы, связывающейся с таннидами при сульфитировании, отщеплять не удастся. Механизм ее присоединения не установлен.

Очень вероятно, что при сульфитировании, помимо присоединения гидрофильных сульфо-групп, происходит расщепление молекул растительных дубильных веществ (т. е. процесс, обратный поликонденсации). Некоторое количество таннидов при сульфитировании может быть разрушено.

В процессе выработки дубильных экстрактов свойства таннидов изменяются. Значительные изменения, приводящие к увеличению количества осадка, происходят в результате нагревания при выпаривании вытяжек и при получении сухого экстракта.

Использованная литература к главе X

1. Михайлов А. Н., Коллоидная химия таннидов, Гизлегпром, 1935.
2. Kagger P., *Helv. Chim. Acta*, т. 5—108, 1922; *Collegium*, 1931, стр. 700.
3. Freudenberg K., *Tannin, Cellulose, Lignin*, 1933; *Coll.*, 1931, стр. 353.
4. Bungenberg de Jong H. G., *Koll. Z.* т. 50—39, 1930; *Koll. Beih.* 36—123, 1932; 39—105, 1933.
5. Аносов В. Я. и Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, изд. Академии наук СССР, 1947.
6. Шугам Е. А., «Успехи химии», т. XIX—157, 1950.
7. Kanagy J., *JALCA*, 1950, стр. 12.
8. Cheshire A., *JSLTC*, 1941, стр. 254; 1943, стр. 123 и 145.
9. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., сборник «Физико-химия коллагена, таннидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
10. Kirschbaum R., *Chem. Fabr.*, № 49—50, 1935, стр. 490.
11. Поварнин Г. Г., *Coll.*, 1928, стр. 222.
12. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
13. Stather F., *Coll.* 1934, стр. 495; 1936, стр. 66 и 380.
14. Думанский А. В., Учение о коллоидах, Госхимиздат, 1948.
15. Костин Н. П., Общая технология кожи, ч. I, 2-е изд., Гизлегпром, 1939.
16. Леванидов Л. Я., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938.
17. Kerr J., *JALCA*, 1936, стр. 434.
18. Песков Н. П., Физико-химические основы коллоидной науки, Госхимиздат, 1934.
19. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
20. Физер А., Физер М., Органическая химия, Иноиздат, 1949.
21. Schweitzer H., *Coll.* 1933, стр. 149.
22. Бродский А. И., Физическая химия, Госхимиздат, 1948.
23. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., Сборник работ ЦНИКП № 6, 1934, стр. 114.
24. Пасынский А. Г. и Попова А., «Журнал прикладной химии», т. XXIV—1191, 1951.

25. Лосев И. П., Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
26. Апельцин И. Э., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С., Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
27. Küntzel A., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 1, 1947, стр. 44; Das Leder, 1950, стр. 14 и 42.
28. Atkin W., JSLTC, 1949, стр. 52.
29. Арбузов Г. А. и Михайлов А. Н., «Вестник кожевенной промышленности», 1929, № 2—3.
30. Barker W., JSLTC, 1938, стр. 78.
31. Зайдес А. Л., сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», Гизлегпром, 1951.
32. Думанский А. В., «Журнал русского физико-химического общества», т. 49—186, 1917.
33. Михайлов А. Н., Красникова Н. С., Лыткина О. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», т. III—403, 1934.
34. Михайлов А. Н. Сборник трудов ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.
35. Сабанеев Л., «Журнал русского физико-химического общества», т. XXII—104, 1890.
36. Ильин Л., J für Prakt. Ch., т. 82—420, 1910.
37. Humphreis F., JSLTC, 1934, стр. 178; 1937, стр. 378.
38. Курсанов А. Л., Синтез и превращения дубильных веществ в чайном растении, изд. Академии наук СССР, 1952.
39. Rich G., JSLTC, 1944, стр. 182; 1946, стр. 128.
40. Арбузов Г. А., Журавлев Н. В., «Вестник кожсиндиката», № 12, 1926, стр. 41.
41. Жуков И. И., Коллоидная химия, ч. I, изд. ЛГУ, 1949.
42. Stiasny E., Coll., 1910, стр. 129; 1923, стр. 326.
43. Котов М. П. и Цукерман Б. И., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1929, стр. 49.
44. Котельников Н. Н. и Басс И. Б., «Вестник кожевенной промышленности», № 1—2, 1927, стр. 57; 1928, стр. 286.
45. Лабзин Г. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1934, стр. 602, 675; 1936, приложение I, стр. 29; № 3, 1937, стр. 49.
46. Песков Н. П. и Соколов С. И., сборник «Дубильные материалы СССР», т. II—246, 1932.
47. Якимов П. А., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. II, 1932.
48. Bowes J. H., JSLTC, 1948, стр. 224.
49. Флавицкий Б., «Журнал русского физико-химического общества», т. 22—362, 1890.
50. Бабко А. К., Пиллпенко А. Г., Колориметрический анализ, Госхимиздат, 1951.
51. Putnam R., Roux D., JALCA, 1951, стр. 613; JSLTC, 1951, стр. 322.
52. Kurth E., Ind. Eng. Ch., т. 36—907, 1944; т. 41—409, 1949; JALCA, 1949, стр. 604.
53. Sohn A., Das Leder, 1951, стр. 4.
54. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, 1951.
55. Воюцкий С. С., Рациональные методы очистки и сульфитирования растительных дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1937.
56. Всесоюзный Единый метод исследования в кожевенном производстве (ВЕМ), Анализ дубильных материалов и экстрактов, Гизлегпром, 1939.
57. Беркман Я. П., «Известия ЦНИКП», № 1, 1932, стр. 9.
58. Воюцкий С. С., «Известия ЦНИКП», № 10—11, 1932, стр. 59.
59. Красухин М. Н., Моргунов В. Т., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. IV, 1935, стр. 90.
60. Хадык М. И., Воюцкий С. С., Чарухина З. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. III, 1934, стр. 35.

61. Якимов П. А., Коялович Н. Б., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. II, 1932, стр. 318.
62. Крейндель Э. Л., сборник «Физико-химия коллагена, таннидов и процессов дубления», Гизлеглом, 1941, стр. 64.
63. Braunschweig Th., Coll., 1939, стр. 369.
64. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтевев А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П., Шестакова И. С., Технология кожи. Гизлеглом, 1952.
65. Ворожцов Н. Н. «Журнал русского физико-химического общества», т. 47—1659, 1915; т. 51—483, 1929; «Журнал общей химии», т. 1—61, 1931.
66. Фукс В. (с дополнениями Никитина Н. И.), Химия лигнина, 1936.
67. Уфимцев В. Н. «Журнал общей химии», т. 18—1395, 1948.
68. Михайлов А. Н. и Бреслер С. М., Бюллетень ЦНИКП, № 2, 1940, стр. 12.
69. Никитин Н. И., Химия древесины, изд. Академии наук СССР, 1951.
70. Balfе M. P., White Th., JSLTC, 1948, стр. 25, 101, 214.
71. Bergmann M., Coll., 1931, стр. 240.
72. Tutley H., JALCA, 1938, стр. 58; 1939, стр. 28; 1940, стр. 208; 1941, стр. 255, 329, 338; 1942, стр. 332, 462.
73. Shuttleworth S., JALCA, 1948, стр. 408.
74. Красухин М. Н., «Легкая промышленность», № 10, 1951, стр. 38.
75. Воюцкий С. С. и Дятлов Г. А., Справочная книга по производству дубильных экстрактов, Гизлеглом, 1938.
76. Хадык М. И., Павлович П. И., Воюцкий С. С., Коноваленко П. С., Михайлов А. Н., Майзель М. М., Каратеев А. В., Технология дубильных экстрактов, Гизлеглом, 1935.
77. Шухнин Н. М., Производство растительных дубильных экстрактов, Гизлеглом, 1940.
78. Якадин А. И., Производство дубового экстракта, Гизлеглом, 1951.
79. Якадин А. И., «Лесохимическая промышленность», № 8, 1939, стр. 36; «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 7, 1939, стр. 26.
80. Михлин Д. М. и Копелиович П. С., «Вестник кожевенной промышленности», 1929, стр. 54.
81. Grassmann W., Coll. 1941, стр. 187; 1943, стр. 79; JALCA, 1949, стр. 242 и 347; Das Leder, 1952, стр. 241.
82. Алявдин Н. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 9, 1934; «Легкая промышленность», № 1—2, 1943, стр. 24.
83. Котов В., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 2, 1934, стр. 150.
84. Шухнин Н. М., сборник треста «Дубитель», № 1, стр. 17, 1935.
85. Карпман М. И. и Вестфрид Ф., «Легкая промышленность», № 4, 1941, стр. 51.
86. Павлович П. И., «Вестник кожсиндиката», № 3—4, 1922, стр. 9.
87. Красухин М. Н. и Леванидов Л. Я., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 155.
88. Красухин М. Н., «Легкая промышленность», № 6, 1952, стр. 17.
89. Ponte A., JSLTC, 1938, стр. 172; 1940, стр. 207.
90. Зиньков З. Е., «Легкая промышленность», № 5, 1949, стр. 20.
91. Скибицкий В. П., Сборник работ УкрНИКП, 1952, стр. 82.
92. Воюцкий С. С. и Циппер А. Л., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 3, 1934, стр. 100.
93. Ракузин М. А., Кожа как амфотерный и коллоидный протеин, изд. Кожевенного синдиката, 1923.
94. Поварнин Г. Г., Журавлев Н. В., Coll., 1913, стр. 283.
95. Андреев М. Ф. и Раппопорт Д. М., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 2, 1937, стр. 55.
96. Зиньков З. Е., «Легкая промышленность», № 10, 1948, стр. 27.

ГЛАВА XI

СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ТАННИДОВ

1. СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ТАННИДОВ

В предыдущей главе было показано, что молекулы танидов обладают способностью связываться друг с другом и с другими составными частями вытяжки из растительных дубильных материалов — с углеводами, жирными кислотами, неорганическими ионами и др. В этом проявляется одна из наиболее характерных особенностей танидов — их сорбционная активность [1]. Ее можно обнаружить как при изучении поверхностного натяжения растворов танидов, так и в случае их взаимодействия с соединениями очень разнообразного строения и особенно с белками.

Сорбционная активность растительных дубильных веществ обусловлена главным образом их способностью к присоединению посредством водородных связей, свободная энергия образования которых в некоторых случаях достигает 9000 кал на 1 моль, т. е. превышает энергию образования ковалентных пептидных связей в структуре белка [2, 3]. Некоторые особенности строения соединенный фенольного характера, способствующие упрочнению водородных связей, посредством которых они присоединяются к белкам, рассматриваются в главе XIII.

Помимо возникновения водородных связей, между частицами танидов, несущими отрицательный заряд, и положительно заряженными центрами структуры различных сорбентов происходит электростатическое взаимодействие. Оно проявляется на значительно больших расстояниях, чем те, которые необходимы для возникновения водородных связей, и поэтому способствует сближению компонентов системы, участвующих в реакции.

Важным показателем интенсивности сорбции танидов белками и другими веществами является отношение нерастворимых продуктов взаимодействия к промывке, для которой, помимо воды, можно использовать водные растворы различных соединений, а также органические жидкости. Этим путем удастся дополнить определение суммарного поглощения танидов характеристикой их фиксации, т. е. более прочного связывания, в той или иной степени противостоящего десорбции.

В некоторых случаях, когда в качестве сорбента используются вещества небелковой природы, а количество поглощенных таннидов бывает очень незначительным, о наличии взаимодействия можно судить по изменениям свойств поглотителя.

2. СОРБЦИЯ ТАННИДОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ: ЖИДКОСТЬ — ГАЗ И ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Количество растворенного вещества, адсорбированного на границе между жидкой и газообразной фазой или между двумя несмешивающимися жидкими фазами, можно вычислить по результатам измерения поверхностного натяжения с помощью уравнения Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (XI, 1)$$

где: Γ — адсорбция, т. е. избыток массы активного компонента на 1 см^2 поверхности по отношению к его концентрации в объеме; R — газовая константа; T — абсолютная температура; c — концентрация в объеме жидкости, а σ — поверхностное натяжение в эрг/см^2 [4].

Если в жидкости одновременно растворено несколько соединений, поверхностное натяжение определяется той составной частью смеси, которая адсорбируется на границе раздела фаз и вытесняет из нее менее поверхностноактивное вещество.

Совершенно очевидно, что расчет адсорбции при помощи уравнения Гиббса можно использовать только в том случае, когда в поверхностном слое устанавливалось адсорбционное равновесие. Как показали К. Ф. Жигач и П. А. Ребиндер, в растворах коллоидов и полукolloидов оно устанавливается крайне медленно [5].

В таких системах очень трудно получить результаты, соответствующие адсорбционному равновесию, используя для измерений динамические способы определения поверхностного натяжения, например методы наибольшего давления газов пузырьков, сталагмометрический и др. [6].

Величины поверхностного натяжения, соответствующего равновесному состоянию адсорбционного слоя коллоидных систем, можно получить, используя статические методы, например определение высоты поднятия жидкости в капилляре.

Замедление образования равновесного адсорбционного слоя на поверхности жидкой фазы особенно сильно проявляется в растворах растительных дубильных веществ.

Если судить по результатам определений поверхностного натяжения, проведенных с помощью динамических методов, можно сделать ошибочный вывод, что танниды, очищенные от примесей, на поверхности водного раствора и воздуха почти не адсорбируются. Понижение поверхностного натяжения воды, которое происходит при растворении в ней дубильных экстрактов, обусловлено адсорбцией

в поверхностном слое не молекул растительных дубильных веществ, а соединений, которые им обычно сопутствуют (жирных кислот и др.) [1, 7, 8].

Адсорбция таннидов на поверхности раздела фаз: раствор — воздух, может быть обнаружена путем наблюдения за кинетикой капиллярного поднятия [9]. При этом можно обнаружить, что поверхностное натяжение растворов растительных дубильных веществ постепенно падает. В течение 75 суток адсорбционное равновесие достигнуто не было. Эти данные приводятся в табл. 142 и 143.

Таблица 142

Понижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$ эрг/см²) водных растворов таннина на границе с воздухом в зависимости от концентрации и продолжительности стояния

Продолжительность стояния раствора	$\Delta\sigma$ при концентрации таннина в %				
	0,5	1,25	2,5	5	10
30 мин.	0	0	0,1	0,1	0,35
18 час.	0,6	1,3	0,6	1,9	2,8
2 суток	0,7	1,2	0,5	2,8	4,9
5 "	0,8	2,5	2,0	5,2	8,1
9 "	1,1	2,9	3,5	6,1	9,4
11 "	1,2	3,6	4,5	6,3	10,1
16 "	1,3	3,8	5,7	7,6	10,8
29 "	1,3	4,3	7,8	8,7	12,3
49 "	1,7	4,8	9,7	10,2	13,9
75 "	1,9	4,9	10,3	11,3	14,2

Таблица 143

Понижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$ эрг/см²) водных растворов различных дубильных экстрактов (при содержании таннидов 10%) в зависимости от продолжительности стояния

Таннид	Через					
	0,125 суток	1 сутки	2 суток	5 суток	10 суток	23 суток
Квебрахо (сульфитированный) . . .	0,7	1,3	5,1	9,2	13,7	16,6
Коры мимозы	5,2	8,1	9,4	11,1	12,6	15,2
Каштана	5,6	8,4	10,3	11,7	12,6	15,2
Валонеи	6,5	8,7	10,6	13,6	15,6	18,4

Постепенное снижение поверхностного натяжения воды обнаруживают помимо таннидов и некоторые другие соединения ароматического ряда, например β -нафтол [9].

В связи с тем, что при определении поверхностного натяжения таннидов равновесие не устанавливается, использовать уравнение Гиббса для расчета адсорбции не удается.

Тем не менее данные, которые приведены в табл. 142 и 143, имеют очень важное значение. Они показывают, что даже в простейшем случае адсорбция таннидов постепенно увеличивается и полного равновесия в поверхностном слое не удастся достигнуть даже в течение многих суток.

Если воздух, соприкасающийся с раствором таннидов, содержит частицы пыли, сажи и т. д., можно заметить, что в поверхностном слое растворенного дубильного вещества преобладают иные процессы, которые обнаружил и описал Д. Л. Талмуд [10, 11].

Исследование проводилось с помощью щелевого ультрамикроскопа. Кювета с плоско-параллельными стенками, содержащая свежеприготовленный раствор таннина, была установлена таким образом, что узкий боковой пучок света проходил через поверхностный слой жидкости. В начале опыта, при увеличении в 400 раз, в поле зрения ультрамикроскопа можно было видеть звезды, находящиеся в интенсивном броуновском движении. Однако спустя 1—1½ часа большая часть звезд остановилась, т. е. перестала участвовать в броуновском движении. Лишь кое-где в поле зрения ультрамикроскопа заметны были отдельные мерцающие точки. Затем вся поверхность, усеянная звездами, стала совершенно неподвижной. Еще через несколько часов она напоминала шероховатую твердую пластинку, наблюдаемую в отраженном свете. О том, что пленки постепенно утолщаются, легко судить по тому, что вначале описанная картина легко нарушается от малейшего сотрясения жидкости в кювете. Спустя несколько часов даже сильное сотрясение раствора не препятствует наблюдению.

Если боковой пучок света направить глубже под поверхность жидкости, то вновь легко заметить интенсивное броуновское движение. Если образовавшуюся на поверхности пленку «ранить» стеклянной иглой, то сейчас же выступает свежая поверхность, в которой наблюдается очень отчетливое броуновское движение. По краям свежей поверхности видны куски сильно утолщенной пленки в виде неправильной формы нитей и т. д. Если провести по поверхности жидкости стеклянной пластинкой, то вся пленка удаляется и обнажается свежая поверхность раствора.

Спустя двое суток от начала опыта на поверхности раствора таннина при помощи ультрамикроскопа можно было обнаружить пленку, состоящую из хлопьев студня.

Образование таких поверхностных структур, не имеющих характера мономолекулярного слоя, также сильно затрудняет определение равновесного значения поверхностного натяжения раствора таннидов. Основным допущением для измерения поверхностного натяжения по любому методу является прежде всего принятие легкой подвижности молекул на поверхности раздела. При этом поверхностный слой должен вести себя, как истинно вязкая жидкость, к тому же с достаточно малой вязкостью [12].

Образование пленок, обладающих некоторой механической

прочностью, на поверхности соприкосновения раствора таннина и ртути доказали П. А. Ребиндер и Н. Н. Серб-Сербина [13]. Эти пленки в виде мутного налета можно обнаружить невооруженным глазом. Капельки ртути, погруженные в раствор таннина, очень долго лежат на поверхности основной массы ртути, не сливаясь с ней. Пленка, возникшая на границе раздела фаз: раствор таннина — ртуть, имеет в слабощелочной среде несколько большую прочность, чем в кислой.

Появление на границе раздела фаз студнеобразных адсорбционных пленок всегда свидетельствует о том, что растворенное вещество обладает способностью повышать агрегативную устойчивость эмульсий и суспензий. Это положение полностью подтверждается на примере систем, содержащих танниды. Образование эмульсий минеральных масел и олеиновой кислоты при их взбалтывании в присутствии водного раствора растительных дубильных веществ установил А. А. Пчелин [14].

3. СОРБЦИЯ ТАННИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При погружении различных твердых тел в раствор таннидов можно обнаружить, что сорбция этих последних постепенно растет. Это подтверждают, например, данные Л. В. Лютина, которые приводятся в табл. 144 [15].

Таблица 144

Сорбция таннина поверхностью
различных порошков

Название сорбента	Количество поглощенного вещества в z/z сорбента через		Через 10 суток 10^6 см^2 поверхности сорбировали z
	1 сутки	10 суток	
Каолин	0,015	0,023	31
Тальк	0,09	0,018	65
Сера	0,003	0,01	83
Окись железа	0,01	0,012	135
Стекланный порошок	0,004	0,012	156
Окись алюминия	0,02	0,04	425
Графит курейский	0,02	0,1	582

Около 90% таннина, сорбированного графитом и окисью алюминия, при обработке водой из порошков не извлекалось.

В опытах Л. В. Лютина максимальная сорбция таннина, установленная при обработке графита, не превышает 10% от веса порошка. Остальные сорбенты поглотили от 1 до 4% растительного дубильного вещества. Такие сравнительно низкие значения сорбции объясняются тем, что крупные молекулы таннидов сорбируются только на внешней поверхности зерен материала, применяемого в качестве поглотителя, или в наиболее крупных порах. Межструк-

турные промежутки меньшего сечения в обычных препаратах пористых сорбентов, например активированного угля, для таннидов недоступны.

К увеличению размеров пор в структуре угля приводит его нагревание при доступе воздуха [16, 17]. Уголь из сахарозы, активированный этим методом, поглощает около 80% таннина от своего веса [18].

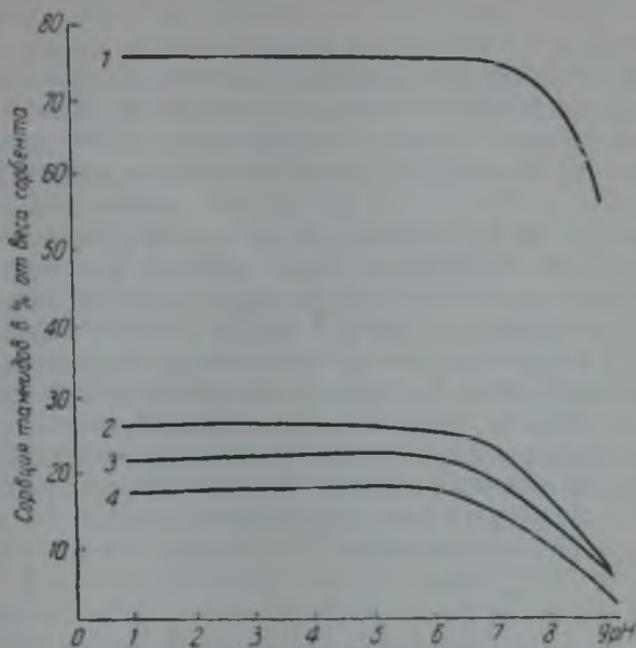


Рис. 121. Сорбция таннидов мимозы активированным углем (1), ионитом, содержащим карбоксильные группы (2), целлюлозой (3), ионитом, содержащим сульфогруппы (4)

С повышением щелочности среды сорбция таннидов таким активированным углем уменьшается. Это показано на рис. 121 [19].

Центрами сорбции таннидов в структуре угля являются, видимо, поверхностные окислы, которые возникают при активировании путем нагрева в присутствии кислорода. Значение этих окислов было впервые отмечено Н. А. Шиловым [20, 21].

М. М. Дубинин сообщает, что различные типы активированных углей обычно сорбируют не более 20% фенола [16]. Таким образом, крупнопористый активированный уголь сорбирует танниды в значительно большем количестве, чем фенол.

Сорбция активированным углем таннина отличается от сорбции простейших фенолов также тем, что значительная часть поглощенных растительных дубильных веществ путем промывки водой из сорбента не извлекается.

Н. П. Песков и С. И. Соколов показали, что прочность связывания таннидов углем возрастает при увеличении молекулярного веса таннидов и размеров сорбируемых частиц [22].

Об этом свидетельствуют следующие данные:

Фракции диализа	Количество таннидов, остающееся в угле после промывки, в % от общего их поглощения
I—II (крупные частицы)	58,8—65,5
III—IV (мелкие частицы)	11,0—10,7

Кривые на рис. 121 свидетельствуют также о том, что дисперсия синтетического ионита, в структуре которого содержатся карбоксильные группы, поглощает свыше 25% таннидов от веса смолы. Если в структуре ионита вместо карбоксилатов присутствуют сульфогруппы, они сорбируют растительных дубильных веществ менее 10% от своего веса.

Особенно прочное связывание таннидов углем и другими порошкообразными сорбентами происходит в результате высушивания продукта взаимодействия. После этого основная масса таннидов, фиксированных активированным углем и окисью алюминия, не переходит в раствор даже при обработке горячей водой, спиртом и аммиаком [23]. В то же время исследование тех таннидов, которые все же удаётся вымыть из активированного угля и окиси алюминия, показывает, что при сушке сорбированные дубильные вещества сильно окисляются. Об этом свидетельствуют данные табл. 145, характеризующие уменьшение количества перманганата, расходуемого на их окисление, а также падение растворимости в этилацетате [23].

Таблица 145

Изменение свойств таннидов древесины квебрахо в результате высушивания в сорбированном состоянии

Исследуемые препараты	Относительное количество перманганата, расходуемого на окисление 1 г таннидов	Количество таннидов, растворимых в этилацетате, в %
Экстракт древесины квебрахо	1	74,50
Танниды квебрахо, сорбированные углем, высушенные и вымытые водой при 20°	0,50	9,15
То же, вымытые водой при 60°	0,50	10,7
То же, вымытые аммиаком	0,46	—
Танниды квебрахо, сорбированные окисью алюминия и вымытые водой при 60°	0,41	—
То же, вымытые спиртом	0,86	—

Одно из следствий сорбции таннидов порошкообразными материалами обнаруживается при испытании устойчивости образующихся суспензий.

В зависимости от смачиваемости поверхности порошков водой, обработка таннидами приводит либо к стабилизации суспензий, либо оказывает противоположное влияние, способствуя их коагуляции [1, 24, 25, 26, 27, 28].

Присутствие растительных дубильных веществ в жидкой фазе, окружающей частицы дисперсий различных минералов при их флотации, обычно производит депрессирующее действие [29, 30].

Присутствие таннидов замедляет выделение солей кальция при кипячении воды, не подвергнутой деминерализации. Образующийся в конце концов осадок очень сильно раздроблен и легко отделяется от стенок сосуда, в котором производится нагревание. Этот эффект, также обусловленный сорбцией таннидов частицами суспензий или их зародышами, используется для предотвращения образования накипи в паровых котлах [31, 32, 33].

Способность таннидов к предохранению частиц от слипания проявляется не только в разбавленных дисперсиях, но и в других случаях. Таким же образом можно объяснить влияние добавления растительных дубильных веществ на дефлокуляцию и разжижение смесей глины с водой, а также повышение их пластичности [34].

Важным следствием сорбции различных веществ на поверхности микрощелей, развивающихся по плоскостям спайности кристаллов в процессе деформации, является то, что межмолекулярное взаимодействие в структуре кристаллических тел ослабляется [35].

В результате исследований П. А. Ребиндера и его сотрудников установлено, что это приводит к уменьшению сопротивления кристаллических тел механическим воздействиям [36].

Одним из веществ, уменьшающих сопротивление поверхности графита процарапыванию, является таннин [37]. Эти данные приводятся в табл. 146.

Таблица 146

Влияние обработки таннином на твердость графита

Концентрация таннина в %	0	0,05	0,1	0,25—0,5	1,0
Твердость графита (сопротивление процарапыванию) в усл. единицах	220	192	168	120	84

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАННИДОВ С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ УГЛЕВОДАМИ

Как было отмечено в предыдущей главе, при добавлении к раствору растительных дубильных веществ простейших моно- и дисахаридов происходит стабилизация системы, в то время как введение

в нее более сложных углеводов — карамели и декстрина — вызывает коагуляцию таннидов.

Сорбционные процессы можно обнаружить также при исследовании взаимодействия растительных дубильных веществ с целлюлозой и другими высокомолекулярными соединениями, содержащими гидроксильные группы: крахмалом, трагантом, агар-агаром и виниловым спиртом.

Сорбция таннина целлюлозой была очень подробно изучена А. Саниным [38]. Он показал, что хлопковая вата поглощает из водного раствора в течение 45 час. 33% таннина (от своего веса).

При повышении pH раствора таннидов их сорбция целлюлозой уменьшается (рис. 121).

Для выражения зависимости между фиксацией таннина целлюлозой и равновесной концентрацией раствора можно использовать эмпирическую формулу адсорбции, предложенную Фрейндлихом [39]:

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{n}}, \quad (XI, 2)$$

где: x — количество сорбированного вещества; m — навеска сорбента; c — равновесная концентрация раствора, а β и $\frac{1}{n}$ константы, определяемые из опыта.

По данным А. Санина, в системе: хлопковая вата — водный раствор таннина, $\beta = 1,37$; $\frac{1}{n} = 0,69$.

При повышении температуры обработки сорбция таннидов целлюлозой уменьшается [1]. Таннин, сорбированный хлопковой ватой, до высушивания вымывается водой. Однако, если продукт взаимодействия подвергнуть высушиванию, часть растительного дубильного вещества фиксируется очень прочно.

Постепенное добавление целлюлозы к раствору таннидов можно использовать для их фракционирования. Прежде всего сорбируются фракции растительных дубильных веществ, легко выпадающие в осадок.

Обработка таннидных вытяжек дисперсией целлюлозы, частично разрушенной путем кислотной обработки, применяется иногда для получения очищенных дубильных экстрактов, не выделяющих осадка [40, 41].

Обработка таннином с последующей фиксацией солями сурьмы используется для увеличения сродства целлюлозы к органическим красителям [42]. Предложен также целый ряд способов повышения устойчивости целлюлозных тканей, нитей и рыболовных сетей к действию микроорганизмов и воды путем отложения на волокне нерастворимых соединений растительных дубильных веществ с ионами меди и других металлов [43, 44, 45].

Повидимому, без дополнительной обработки металлическими солями танниды не сообщают целлюлозе устойчивости к указанным выше воздействиям.

Способностью сорбировать растительные дубильные вещества, помимо целлюлозы, обладают и другие полисахариды и родственные им соединения: крахмал, трагант, агар-агар, поливиниловый спирт и др.

В некоторых случаях, при добавлении таннидов к разбавленным зольям агар-агара, инулина и крахмала можно обнаружить изменение вязкости системы, а также ее расслаивание (коацервацию) [46]. Однако обычно введение растительных дубильных веществ в золь полисахаридов и родственных им соединений, например поливинилового спирта, вызывает образование осадка [47, 48]. При избытке в растворе таннидов высокомолекулярные углеводы осаждаются полностью.

В коагуляте на 100 частей полисахарида связано 130—165% таннидов. Путем промывки осадка водой большую часть этих последних можно снова перевести в раствор.

Если принять, что в среднем 1 г крахмала связывает 1,5 г таннина, нетрудно подсчитать, что в коагуляте на каждую молекулу дубильного вещества, в которой содержится 10 остатков галловой кислоты, приходится около 7 глюкозных остатков структуры полисахарида. Такое соотношение реагирующих веществ свидетельствует о том, что тонкая структура частиц крахмала хорошо доступна для таннидов. Это также подтверждается влиянием таннина на образование окрашенного соединения крахмала с иодом.

Если бы в структуре крахмала после обработки таннином остались неизменные зоны, продукт взаимодействия после добавления иода должен был бы окраситься в синий цвет. В действительности этого не происходит. В присутствии таннина синего окрашивания, характерного для продукта иод-крахмальной реакции, не возникает [47].

При взаимодействии крахмала с иодом реагируют функциональные группы полисахарида, содержащие кислород.

Следовательно, именно эти атомные группировки блокируются таннидами.

Поливиниловый спирт, в молекулярной цепочке которого, как и в структуре полимерных углеводов, имеются гидроксильные группы, также осаждается из водного раствора таннидами [48].

В начале этой книги уже были отмечены глубокие и разнообразные изменения коллагена, которые происходят в результате взаимодействия с таннидами. Хотя сушка выдубленной кожи усиливает эффект дубления таннидами, его можно обнаружить также непосредственно после их сорбции.

Свойства полисахаридов, которые также связывают значительное количество растительных дубильных веществ, изменяются в резуль-

тате этой обработки значительно слабее, чем свойства коллагена и других белков.

В структуре продукта взаимодействия высокомолекулярных углеводов с танинами до сушки нельзя обнаружить никаких признаков упрочнения структуры в результате образования мостиков между смежными частицами.

После обработки танином температура клейстеризации крахмала не только не увеличивается, но даже несколько снижается [49]. Эти данные приведены в табл. 147.

Таблица 147

Влияние обработки танином на температуру клейстеризации крахмала

Концентрация танина в % . . .	0	5	25	50
Температура клейстеризации . .	60,9	60,8	60,1	59,4

Деформируемость студней агар-агара при сжатии в присутствии танина увеличивается [49]. Об этом свидетельствуют следующие данные табл. 148.

Таблица 148

Влияние танина на деформируемость студней агара

Концентрация танина в % . . .	0	0,5	2,0	10,0
Относительные величины модуля упругости	1,00	0,96	0,83	0,59

Дополнительные мостики в структуре продуктов взаимодействия танинов с высокомолекулярными углеводами возникают в процессе сушки.

А. А. Морозов и В. И. Алексеенко показали, что эффект обработки растительными дубильными экстрактами набухших в воде вискозных пластин сильно возрастает после сушки [50].

Еще в процессе обезвоживания можно заметить, что вискозные пластины, пропитанные растворами экстрактов еловой коры и дубовой древесины, деформируются в меньшей степени, чем контрольные образцы. Набухание вискозы, высушенной при 105° (а также при более низкой температуре), в результате обработки танинами несколько уменьшилось.

Эти данные приводятся в табл. 149.

Таблица 149

Влияние обработки экстрактом еловой коры на изменение веса и площади целлюлозных пластин (после набухания в течение двух суток)

Образцы	Увеличение веса в %	Увеличение площади в %
Вискоза, высушенная при 105°	47,1	22,5
Вискоза, обработанная экстрактом еловой коры и высушенная при 105°	25,1	9,00

При более длительном размачивании значительная часть таннидов из вязких пластин вымылась и различия в степени их набухания, по сравнению с контрольными, несколько сгладились.

Эффект обработки вязких пластин растительными дубильными веществами по своей интенсивности и значению, конечно, не сравним с теми глубокими изменениями всех свойств коллагена, которые происходят в результате взаимодействия с таннидами.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАННИДОВ С АМИНАМИ, АМИДАМИ, АМИНОКИСЛОТАМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППУ —CO—NH—

Если в соединении, реагирующем с растительными дубильными веществами, содержатся атомы трехвалентного азота, между ними происходит особенно интенсивное взаимодействие.

Так, например, углекислый аммоний коагулирует танниды значительно сильнее, чем углекислый натрий при тех же значениях рН [47]. Более сложные азотсодержащие соединения также осаждают растительные дубильные вещества.

Выпадение осадков наблюдается при смешении растворов растительных дубильных веществ с пиридином, хинолином, антипирином, гексаметилентетрамином и различными алкалоидами [47].

Точно так же установлено наличие взаимодействия между таннидами и синтетическими красителями, катионными (основными) и анионными (кислотными и субстантивными) [1]. Как показал А. Санин, эта реакция в целом ряде случаев приводит к выпадению продукта реакции в осадок [38]. Ряд азокрасителей, например хризоидин, конго красный, коричневый основной и др., можно даже использовать для количественного выделения таннидов из раствора [51].

В ряде случаев при смешении растворов растительных дубильных веществ с красителями происходит изменение агрегативной устойчивости системы — ее сенсibilизация, проявляющаяся в уси-

лении высаливаемости или, наоборот, в стабилизации [1]. При спектрофотометрических исследованиях таких смесей можно обнаружить смещение максимума абсорбции света [52]. Это также свидетельствует о взаимодействии между таннидами и соединениями, содержащими трехвалентный азот.

Взаимодействие с мочевиной проявляется в значительном повышении растворимости таннидов и в пептизации осадков, выпадающих из раствора дубильных экстрактов [53].

Помимо различных аминов, танниды реагируют и с веществами, содержащими амидную группу [47].

При охлаждении смеси, содержащей разбавленный раствор таннина, не расслаивающийся при низкой температуре, и значительное количество диэтилмочевины, появляется осадок, имеющий характер молока. Еще сильнее осаждаются растительными дубильными веществами бензамид и феноксиацетамид [47].

Танниды реагируют с аминами и амидами и в том случае, если эти соединения образуют на поверхности жидкости ориентированные пленки [54]. Исследованию были подвергнуты монослои октадециламина $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ и стеариламида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CONH}_2$. В воду, на поверхности которой возникли исследуемые монослои, был введен раствор таннина. В результате этой обработки частицы растительного дубильного вещества распределились в промежутках между молекулами октадециламина и стеариламида в поверхностном слое. Площадь пленки при этом увеличилась. Прочность монослоев, в которых, помимо таннидов, присутствуют амино-группы, много выше, чем у пленок, содержащих продукт взаимодействия растительных дубильных веществ с амидами.

Помимо соединений, содержащих азот и обладающих преимущественно основными функциями, с таннидами реагируют также аминокислоты и вещества, в молекуле которых имеются группы $-\text{CO}-\text{NH}-$.

На образование соединений между аминокислотами и таннидами указывают результаты опытов А. Кизеля и Е. Кирьяновой [55]. Они установили, что при анализе смеси аминокислот в присутствии таннина часть молекул гистидина, тирозина, лизина, цистина и аминокислот карбоновых кислот маскируется.

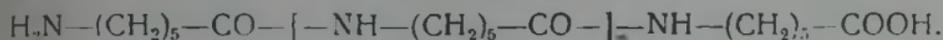
Продукты взаимодействия аминокислот с растительными дубильными веществами обычно хорошо растворимы. Исключением из общей закономерности является соединение таннина с амидом аспарагиновой кислоты — аспарагином, который выпадает в осадок в виде клейкой массы [47].

В отличие от большей части аминокислот, полипептиды в результате реакции с таннидами выпадают в осадок. Изучен, например, нерастворимый в воде продукт взаимодействия таннина и триглицеридина [51].

Целый ряд высокомолекулярных синтетических соединений, содержащих группы $-\text{CO}-\text{NH}-$, также фиксирует танниды.

И. П. Страхов показал, что полиамидные волокна, получаемые в результате полимеризации ϵ -капролактама, присоединяют свыше 1% таннидов экстракта дубовой древесины [56].

Продукт полимеризации ϵ -капролактама имеет следующее строение [57]:



Это соединение нерастворимо в воде и почти в ней не набухает.

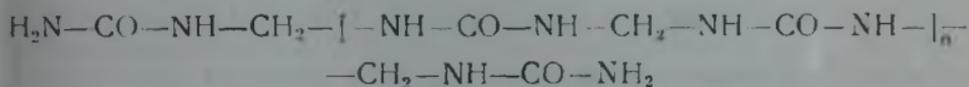
Фиксацию растительных дубильных веществ полиамидом можно значительно усилить, подвергнув волокна предварительной обработке раствором фенола (конц. 5%), который разрушает водородные связи между смежными молекулами продукта конденсации ϵ -капролактама [58]. Такой препарат фиксировал свыше 12% таннидов дубовой древесины.

Полиамидную смолу, переосажденную водой из раствора в метиловом спирте, повидимому, можно использовать в качестве сорбента взамен гольевого порошка при количественном определении таннидов [59].

Часть растительных дубильных веществ, сорбированных полиамидными смолами, из них удаляется в результате промывки водой. Десорбция усиливается при обработке продукта взаимодействия карбонатом натрия [56].

Промывка раствором NaOH приводит к почти полному удалению таннидов из структуры полиамидной смолы [59].

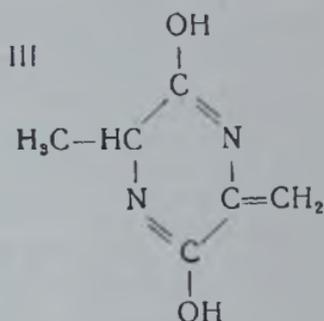
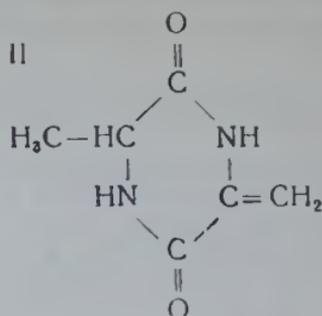
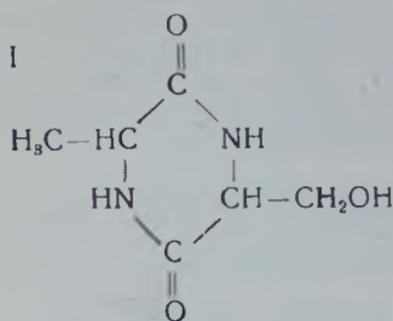
Нерастворимое в воде соединение, имеющее характер устойчивой суспензии, возникает при обработке таннидами продукта конденсации мочевины и формальдегида, строение которого может быть условно изображено следующим образом [60]:



И в этом случае фиксация таннидов обусловлена тем, что в структуре сорбента имеются группы $-\text{CO}-\text{NH}-$.

Г. Г. Поварнин установил, что дикетопиперазин образует молекулярные соединения с целым рядом простейших фенолов [61]. Поэтому можно считать, что данные, указывающие на то, что глицилглицинангидрид не взаимодействует с таннидами, должны быть проверены [62]. Повидимому, продукт этой реакции растворим в воде. Кристаллы изображенного на стр. 488 изометилметилдикетопиперазина (III), которые образуются в результате отщепления воды от аланилсеринангидрида (I), фиксируют 8,5% таннина от своего веса, а также 5,7% дубильных веществ дуба и квебрахо. Установлено, что нормальный метилметилдикетопиперазин (II) обладает меньшим сродством к ароматическим соединениям, содержащим оксигруппы, чем гипотетическая изоформа этого вещества

(III), образуемая из структур I и II в результате обработки щелочью.



6. ФИКСАЦИЯ ТАННИДОВ ГЛОБУЛЯРНЫМИ БЕЛКАМИ

В структуре белков имеется большое число групп, содержащих азот и обуславливающих взаимодействие с таннидами соединений, которые были рассмотрены выше. Поэтому реакция белков с растительными дубильными веществами является наиболее характерным признаком этих последних. Танниды фиксируются не только коллагеном и родственной ему желатиной, но и всеми другими белками, а также продуктами их ферментативного расщепления пепсином (пептонами) [63].

Систематическое исследование взаимодействия таннина с целым рядом различных белков и с пептоном произвел М. А. Ракузин [64]. Он показал, что после такой обработки белки и пептон не дают биуретовой реакции. Это свидетельствует о том, что танниды, сорбированные упомянутыми соединениями, всегда блокируют пептидные связи.

В табл. 150 приводятся данные относительно фиксации таннида мимозы альбумином серума и яичного белка, а также казеином [65].

При добавлении альбумина к раствору, содержащему избыток таннидов, с белками связываются наиболее конденсированные фракции растительных дубильных веществ.

Таблица 150

Фиксация таннидов мимозы глобулярными белками
в состоянии, близком к нативному, и после денатурации
путем нагрева

Состояние белка	Количество таннидов в г на 100 г		
	серум- альбумина	яичного альбумина	казеина
Близкое к нативному . . .	62,9	44,8	37,1
После денатурации . . .	46,3	45,4	30,9

Поэтому для получения осветленных дубильных экстрактов, выделяющих минимальное количество осадка, к таннидным вытяжкам, до их выпаривания и сушки, иногда добавляют альбумин или другие растворимые белки. Коагулят удаляется путем фильтрования [40, 41].

Биологические функции белков после обработки таннидами заметно изменяются.

Так, А. И. Опарин и А. Л. Курсанов показали, что в присутствии растительных дубильных веществ активность ферментов — амилазы и пероксидазы уменьшается [66].

Сорбция таннидов микроорганизмами способствует их растворению белыми кровяными тельцами (лейкоцитами) и бактериофагами [48].

Проницаемость поверхности красных кровяных телец в результате обработки растительными дубильными веществами изменяется [1]. Слизистые оболочки живых тканей под действием таннидов сжимаются и покрываются пленкой [1]. Аналогичный эффект дают растительные дубильные вещества при нанесении их на раны от ожогов.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАННИДОВ С БЕЛКОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ЗОЛЯХ ЖЕЛАТИНЫ

Появление осадка или помутнение золь желатины, которое происходит при добавлении к нему растительных дубильных веществ, является одной из характернейших реакций, используемых для качественного, а иногда и для приближенного количественного определения таннидов [1].

Этим методом можно обнаружить присутствие таннидов в растворе при концентрации 0,001%. Особенной чувствительностью отличается эта реакция при рН, близких к изоточке желатины, и в присутствии нейтральных солей.

В тех случаях, когда к раствору, содержащему танниды, добавляется избыток желатины в жидкости над осадком обычно остается часть продукта взаимодействия во взвешенном состоянии. Если

в системе имеется избыток таннидов, желатина выпадает в осадок полностью [1].

Для характеристики состава коагулята обычно определяется желатиновое число, т. е. количество таннидов, увлекаемое в осадок 100 г желатины. Величина желатинового числа зависит от очень многих факторов [67, 68].

При повышении концентрации раствора растительных дубильных веществ количество таннидов, выпадающих в осадок вместе с желатиной, постепенно увеличивается. Вместе с тем возрастает и время взаимодействия, необходимое для достижения равновесия. Поэтому для определения желатинового числа обычно используются растворы, содержащие 4 г таннидов в 1 л. При этой концентрации равновесие между коагулятом и раствором устанавливается сравнительно быстро. Колебания значений желатинового числа после 1 часа взаимодействия не превышают пределов точности метода.

Изменение температуры опыта в интервале 20—35° почти не влияет на состав продукта взаимодействия желатины с растительными дубильными веществами. В этих условиях осадок имеет вид желтых или бурых хлопьев или рыхлых зерен. При высушивании он превращается в желтый порошок, легко поддающийся измельчению до пылевидного состояния.

Если осадок, полученный при комнатной температуре, нагреть до 60—100°, из него удаляется значительная часть жидкости, отдельные частицы сливаются и образуется темная масса, обладающая некоторой эластичностью. После высушивания она превращается в твердые хрупкие комочки со стекловидным изломом.

Если производить осаждение желатины таннидами при температуре выше 60°, образующийся коагулят не отстаивается [24].

Большое значение имеет также состояние золя желатины, применяемого для осаждения таннидов.

Установлено, что старение золя желатины до его осаждения таннидами вызывает снижение желатинового числа [68]. Это видно из следующих данных:

Продолжительность старения золя желатины до опыта	Желатиновое число таннидов экстракта дубовой древесины (рН—естеств.; температура 36°; соотношение таннида и желатины 6:1)
1 час	169,0
24 часа	169,4
48 час.	138,0

После прогрева состарившегося золя желатины исходные значения желатинового числа снова восстанавливаются. Длительное кипячение (термолиз) золя желатины приводит к резкому снижению ее вязкости [69]. Вместе с тем значения желатинового числа не только не падают, но даже несколько возрастают [67]. Не происходит падения желатинового числа таннидов и после кипячения желатины с уксусной кислотой, не вызывающего значительного

гидролиза пептидных связей. В то же время основная масса продуктов глубокого гидролитического расщепления желатины соляной кислотой таннидами не осаждается [70].

Чем ниже концентрация золя желатины, применяемого для осаждения растительных дубильных веществ, тем хуже отстаивается и фильтруется продукт взаимодействия. Исходя из всех этих наблюдений, для определения желатинового числа используются свежеприготовленные золи, содержащие 1% белка. При получении раствора сухая желатина в течение двух часов размачивается в воде при комнатной температуре, затем в течение одного часа нагревается при 45°.

При соблюдении необходимых предосторожностей точность определения желатинового числа достигает $\pm 2,5\%$ [68].

Изменение активной кислотности раствора растительных дубильных веществ в пределах рН 2—6 мало влияет на желатиновое число. Дальнейшее подщелачивание приводит к его снижению. Об этом свидетельствуют цифры (табл. 151) [67].

Таблица 151

Влияние активной кислотности раствора дубового экстракта на состав продукта его взаимодействия с желатиной

рН	1,95	2,5	4,0	5,65	7,35
Желатиновое число таннидов экстракта дубовой древесины (соотношение таннидов и желатины 6:1)	163	169	173	163	130

Как показали С. И. Соколов, Э. Л. Крейнделъ и Е. Л. Гуткина, в щелочной среде продукт взаимодействия таннидов с желатиной, альбумином и казеином в осадок вообще не выпадает [71].

Цифры, которые приводятся в табл. 152, показывают, что состав продукта взаимодействия желатины и таннидов зависит от вида растительного дубильного вещества много сильнее, чем от активной кислотности раствора [1, 67, 68].

Колебания значений желатиновых чисел, получаемых при исследовании различных таннидов, обусловлены химической природой самих растительных дубильных веществ, а не сопутствующими им примесями. Об этом свидетельствует то, что добавление к раствору таннидов хлористого натрия, а также сахарозы, значений желатинового числа не изменяет [67, 68].

В то же время различия, обусловленные структурой частиц самого растительного дубильного вещества, проявляются даже при сопоставлении желатиновых чисел таннидных фракций одной и той же вытяжки или экстракта.

Значения желатинового числа различных таннидов

Дубильный материал	Количество таннидов в г на 100 г желатины в осадке	
	не подвергнутом промывке	после промывки водой в течение 24 час.
Еловая кора	350—426	—
Эвкалипт	204	176
Таннин	192	176
Дубовая древесина	200 - 230	169—176
Квебрахо несulfитированный	210	177
Квебрахо sulfитированный . .	172	152
Мимоза	156	136
Валонся	136	107
Гамбир	132	127

Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [68].

Танниды экстракта мимозы были разделены на три фракции путем высаливания. Эти фракции были затем использованы для осаждения желатины. Получены следующие данные:

Фракция таннидов мимозы	Желатиновое число
Выпадающая в осадок при добавлении 166 г NaCl на 1 л	180
Выпадающая в осадок при насыщении предыдущего раствора солью	138
Растворимая в насыщенном растворе NaCl	105

В предыдущей главе было показано, что легче всего высаливаются те фракции таннидов, частицы которых имеют наибольший молекулярный вес. Таким образом, можно видеть, что в пределах одной и той же таннидной вытяжки желатиновое число зависит от молекулярного веса таннидов.

Для фракционирования таннидов, помимо высаливания, можно использовать постепенное осаждение желатиной. Как уже было отмечено, аналогичный прием фракционированного осаждения иногда применяется для коагуляции альбумином наиболее конденсированных составных частей таннидной вытяжки при выработке осветленных дубильных экстрактов.

Первые порции желатины, так же как и альбумина, реагируют с самыми крупными молекулами таннидов, т. е. с теми фракциями, для которых характерно наибольшее желатиновое число. Количество растительного дубильного вещества, которое приходится на 100 г белка в осадках, образующихся при добавлении к раствору последующих порций желатины, постепенно падает. Это показано на рис. 122 [68].

Повышенное сродство к белку фракций таннидов, частицы которых обладают большим молекулярным весом, проявляется не

только в том, что при фракционированном осаждении желатины они выпадают первыми, но и в том, что они вытесняют из состава осадка частицы меньших размеров. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [68].

Девятый осадок, полученный при фракционированной обработке желатины таннином, содержал 105 г дубильного вещества на 100 г белка. Непосредственно после образования (т. е. до промывки и высушивания) этот осадок был подвергнут в течение 48 час. вторичному дублению таннидом, желатиновое число которого было 180.

Анализ продукта вторичного дубления показал, что он содержит 178 г таннидов на 100 г белка. Следовательно, произошло почти полное вытеснение из осадка меньших молекул дубильного вещества более крупными.

Кривые фракционного осаждения таннидов мимозы, изображенные на рис. 122, имеют ступенчатый характер, который указывает на то, что это растительное дубильное вещество является смесью сравнительно небольшого числа химических соединений. Каждому такому соединению соответствует одна ступенька на кривой фракционированного осаждения. Желатиновые числа этих индивидуальных компонентов вытяжки коры мимозы приведены ниже. Римскими цифрами обозначены номера осадков.

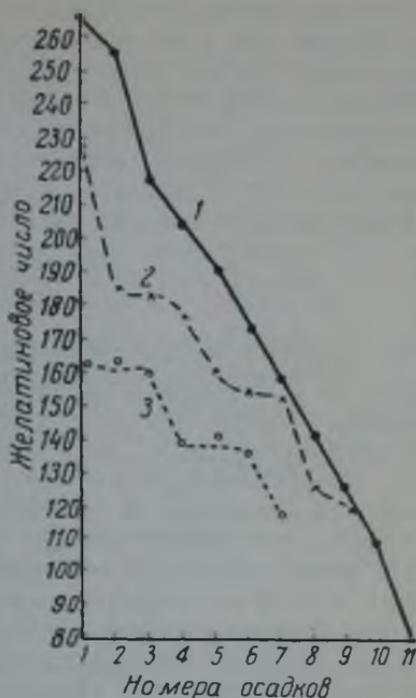


Рис. 122. Фракционирование растительных дубильных веществ таннина (1), экстракта коры мимозы (2), сульфитированного экстракта коры мимозы (3) путем осаждения желатиной

Желатиновое число

Несульфитированная вытяжка:

216 (I)	—
182 (II)	34
150 (III)	32
132 (IV)	28
94 (V)	38

Сульфитированная вытяжка:

153 (I)	—
128 (II)	25
97 (III)	31

Разность между значениями желатиновых чисел, соответствующих смежным ступенькам на кривых осаждения

Эти данные, так же как и цифры табл. 152, показывают, что сульфитирование таннидов приводит к снижению желатинового числа растительных дубильных веществ.

Результаты фракционированного осаждения таннидов мимозы, не подвергнутых обработке солями сернистой кислоты, можно использовать для некоторых стехиометрических расчетов.

Допустим, что количество молекул растительного дубильного вещества в осадках, соответствующих разным ступенкам кривой фракционного осаждения, одинаково. Исходя из этого предположения, можно составить следующее уравнение:

$$\frac{182\,000}{x_{II}} = \frac{150\,000}{x_{III}} \quad (XI, 3)$$

где: x_{II} и x_{III} — молекулярные веса таннидов в составе осадков ступенек II и III кривой осаждения, а 182 000 и 150 000 — соответственные количества растительных дубильных веществ (в единицах молекулярного веса), которые приходятся на участок структуры желатины, состоящий из 1064 аминокислотных остатков, т. е. имеющий молекулярный вес 100 000.

Как было указано в главе IX, таннид мимозы является продуктом поликонденсации катехина, молекулярный вес которого равен 280. Очень вероятно, что таннидные молекулы, выпадающие на смежных ступеньках кривой фракционного осаждения, отличаются друг от друга на один остаток катехина. Например, если принять число остатков катехина в молекулах растительного дубильного вещества осадка I равным n , соответствующее число остатков катехина в таннидах осадка II будет равно $n-1$, в таннидах осадка III будет равно $n-2$ и т. д.

Исходя из этого предположения, можно написать:

$$x_{II} - x_{III} = 280. \quad (XI, 4)$$

Путем решения системы уравнений (XI, 3 и 4) нетрудно подсчитать, что $x_{II} = 1600$, т. е. что молекулы таннидов в составе осадка ступеньки II состоят примерно из 6 остатков катехина; $x_{III} = 1320$, т. е. молекулы этой фракции растительного дубильного вещества мимозы состоят из 5 остатков катехина.

В главе X было указано, что средний молекулярный вес очищенных таннидов мимозы, определенный экспериментально, равен 1570—1760.

Таким образом, молекулярный вес таннидов мимозы, установленный путем опыта, достаточно близок к величине, которая была вычислена, исходя из допущения, что значения желатинового числа пропорциональны весу молекул растительного дубильного вещества. Такое совпадение опытных и расчетных величин молекулярного веса подтверждает правильность допущений, использованных при составлении указанных двух уравнений.

Исходя из данных, которые были приведены выше, нетрудно подсчитать, что с каждым участком структуры желатины с молекулярным весом 100 000, состоящим из 1064 аминокислотных остатков, связывается около 118 молекул таннида мимозы. В том же участке структуры этого белка содержится 99 групп основного характера (остатков лизина, оксилизина, аргинина и гистидина) [69]. Это свидетельствует о том, что количество молекул растительного вещества, фиксируемых желатиной, соизмеримо с числом групп ее структуры, имеющих основной характер.

Выше, при описании взаимодействия таннидов с различными соединениями, содержащими трехвалентный азот, было отмечено, что растительные дубильные вещества фиксируются не только амино-группами, но и амидами, а также группами $-\text{CO}-\text{NH}-$.

В участке структуры желатины с молекулярным весом 100 000 имеется 1063 пептидные связи. Можно считать установленным, что по крайней мере часть их также реагирует с таннидами. Однако в то время, как электростатическое притяжение между ионизированными амино-группами белка и молекулами таннидов проявляется на расстоянии между ними, превышающем 100 Å, образование водородных связей между фенольными гидроксильными группами дубителя и группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ происходит только, если промежутков между ними будет менее 5 Å.

Поэтому возникновению водородных связей при реакции белка и таннидов предшествует сближение реагирующих молекул в результате электростатического притяжения, которое определяется числом положительно заряженных белковых групп основного характера.

В золях желатины белковые молекулярные цепи расположены в пространстве беспорядочно. При добавлении таннидов это неориентированное состояние фиксируется и сохраняется после высушивания осадка. Поэтому, как показал С. И. Соколов, на рентгенограммах высушенного продукта взаимодействия таннидов и желатины интерференционные пятна, соответствующие характерным расстояниям между элементами структуры этого белка, отсутствуют [72].

Не все частицы таннидов связаны в продукте реакции желатины и растительных дубильных веществ одинаково прочно. Как показывают цифры табл. 152, при длительной промывке водой до 25% таннидов, сорбированных желатиной, снова растворяется.

После высушивания осадка желатины, обработанной таннидами, так же как и после высушивания выдубленного ими коллагена, количество веществ, вымываемых водой, значительно уменьшается.

При обработке продуктов взаимодействия желатины и таннидов водным раствором этилового спирта растительные дубильные вещества извлекаются значительно сильнее, чем при обработке водой.

Например, путем экстрагирования при помощи этанола осадка, выпавшего из раствора танина после добавления желатины, можно удалить до 97% растительного дубильного вещества [1]. Несмотря на такое значительное уменьшение количества фиксированного дубителя, остаток после экстрагирования спиртом в воде не растворяется.

8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАНИНОВ СО СТУДНЯМИ ЖЕЛАТИНЫ И БЕЛКОВЫМИ СЛОЯМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

При старении зелей желатины взаимодействие между молекулярными цепями постепенно усиливается, в системе возникает структурная сетка и появляется статическая упругость формы, характерная для студней и твердых тел и отсутствующая у жидкостей, подчиняющихся закону вязкости Ньютона [4].

Застудневание желатиновых зелей изменяет характер их взаимодействия с танинами. Как уже было отмечено в главе II, танины диффундируют в студни желатины лишь в том случае, если содержание в них белкового вещества не превышает 2,8—1,8% (в зависимости от вида растительного дубильного вещества) [1]. Как показали Н. П. Песков, З. В. Золотарева и другие исследователи, диффузия танинов в желатиновые студни низкой концентрации сопровождается образованием в их толще ритмических осадков, т. е. чередующихся прозрачных и мутных зон [1, 73]. Температура плавления желатиновых студней, в которые продиффундировали растительные дубильные вещества, повышается [74].

На поверхностях более концентрированных гелей, а также термализованных, незастудневающих зелей, в результате взаимодействия с танинами возникают непроницаемые для этих последних пленки, пропускающие в то же время молекулы воды [1]. Поэтому в зависимости от концентрации частиц растворенных веществ в соприкасающихся фазах, разделенных образовавшейся мембраной, вследствие осмоса происходит набухание студня или, наоборот, выделение из него воды [75].

В зависимости от условий опыта полупроницаемая мембрана, разделяющая раствор растительного дубильного вещества и желатину, может быть прозрачной или мутной.

На поверхности концентрированных гелей, обладающих значительной прочностью, появляется мутная серая мембрана, от которой отделяются частицы, состоящие из коагулированных танинов. В результате добавления к желатине веществ, замедляющих застудневание и увеличивающих подвижность студня, например хлористого натрия и кислот, прозрачность мембраны возрастает. Тот же эффект получается, если обрабатывать танином свежеприготовленные студни, а также желатину, подвергнутую термализу. Если один и тот же раствор танина последовательно наливать на поверхность ряда студней желатины, на первых препаратах образуются мутные пленки, а затем прозрачные [73]. Таким обра-

зом, фракции таннидов с более высоким желатиновым числом образуют более мутные пленки.

При плавлении студня мембрана, обладающая большей термостойкостью, чем необработанный желатиновый гель, может быть изолирована и перенесена в воду или в раствор кислоты. При этом прозрачная пленка набухает и становится мутной [73, 74]. В некоторых случаях прозрачная пленка переливается радужными цветами, как мыльный пузырь. Этот эффект объясняется интерференцией света и является признаком того, что мембрана состоит из небольшого числа молекулярных слоев. При наблюдении в поляризационный микроскоп такие пленки обнаруживают двойное лучепреломление [49].

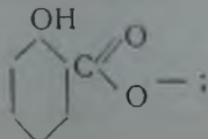
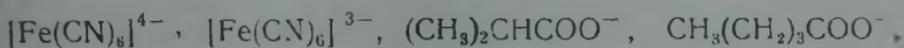
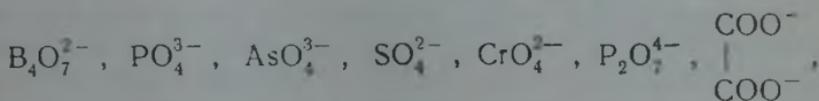
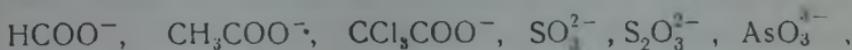
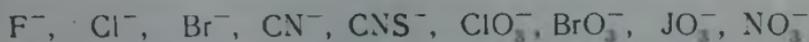
Ультрамикроскопическое исследование показывает, что на поверхности пленок имеется своеобразная исчерченность параллельными линиями [76].

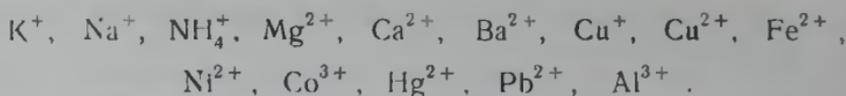
Несмотря на ничтожную толщину, прозрачная мембрана, образовавшаяся в результате взаимодействия желатинны и таннидов, обладает значительной прочностью.

Шарик желатинового студня, обработанный таннином и затем опущенный в воду, в результате осмоса начинает набухать. При этом в мембране создается значительное напряжение. Через некоторое время от начала опыта можно наблюдать, как благодаря избыточному давлению, которое возникло в фазе студня, жидкость в виде струек с силой выбрызгивается из желатинового шарика во внешний раствор. Этот процесс длится несколько часов, но к разрушению мембраны не приводит.

Проницаемость рассматриваемых пленок еще в XIX в. была подробно изучена в России [77, 78].

Эти опыты показали, что мембраны, которые образуются на поверхности желатинового студня в результате его обработки таннином, проницаемы для следующих анионов и катионов:





Не пропускают эти мембраны катионы: Cd^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} .

Данные о проницаемости желатино-танниновой мембраны для органических красителей приводятся в табл. 153 [78], где знаком +++ обозначена максимальная проницаемость, + наименьшая, знак — свидетельствует о непроницаемости мембраны для красителя.

Таблица 153

Проницаемость желатино-танниновой мембраны для органических красителей

Тип красителя	Название красителя	Молекулярный вес	Характеристика проницаемости
Основной	Фуксин (хлорид)	291	++
	Сафранин (хлорид)	315	++
	Основной фиолетовый К (метилловый фиолетовый)	358	--
Кислотный	Основной яркозеленый	385	+
	Метилловый оранжевый	284	++
	Кислотный	327	--
Прямой Кислотный	Синий прямой	625	--
	Эритрозин	582	+
	Эозин (свободная кислота)	566	+++
Растительный	Метилэозин (свободная кислота)	581	+++
	Лакмус	478	--

Все перечисленные выше красители, кроме лакмуса, вызывают вторичные изменения желатино-танниновой пленки, которые приводят к постепенному повышению ее проницаемости. Поэтому через сутки после начала опыта желатино-танниновая мембрана препятствовала диффузии только одного лакмуса. Имеются также нуждающиеся в проверке указания, что желатино-танниновые мембраны непроницаемы для гексозных сахаров [1].

Если в желатину до ее застудневания добавить окисную железную соль, можно обнаружить, что вещества фенольного характера, сопутствующие танидам и проникающие через полупроницаемую мембрану, сообщают студню темную, зеленоватую или синеватую окраску [79].

Прямой зависимости между молекулярным весом различных веществ, подвергнутых исследованию в описанных выше опытах, и их способностью к проникновению через желатино-танниновую мембрану обнаружено не было. Помимо диаметра промежутков между частицами высокомолекулярного вещества мембраны ее проницаемость зависит от заряда диффундирующих молекул, от их сорбции при соприкосновении с пленкой и др. [80].

Путем исследования взаимодействия танинов с желатиновыми гелями, содержащими различное количество белка, можно определить предельную концентрацию, при которой растительные дубильные вещества приобретают способность к диффузии в студень. На поверхностях более разбавленных студней полупроницаемых мембран уже не образуется. В результате этих опытов для различных дубильных веществ установлена следующая минимальная концентрация желатинового студня в %, при которой образуется полупроницаемая пленка [1].

Танин	2,5—2,8
Квебрахо	2,4—2,6
Экстракт ивовой коры	2,2—2,7
" дубовой древесины	2,0—2,4
" еловой коры	1,8 и ниже

Эти данные свидетельствуют о том, что у танинов еловой коры, которые, судя по результатам определения желатиновых чисел, фиксируются белком студня в наибольших количествах, способность к образованию полупроницаемой пленки выражена особенно сильно.

В отличие от желатины, растворы глобулярных белков при старении структурируются только в поверхностном слое. Как показал В. А. Пчелин, эти поверхностные студни имеют толщину в несколько молекулярных слоев [82]. Обработка такого поверхностного белкового студня водным раствором растительных дубильных веществ приводит к его упрочнению [54].

В результате взаимодействия с танином толщина гелеподобного слоя на поверхности раствора инсулина увеличилась на 12 \AA [83].

В. А. Пчелин и Н. В. Григорьева показали, что обработка танидами действует на деформируемость и подвижность поверхностных слоев желатины много сильнее, чем дубление солями хрома и формальдегидом [84].

9. СОРБЦИЯ И ФИКСАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ГОЛЬЕВЫМ ПОРОШКОМ В УСЛОВИЯХ АНАЛИТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ТАНИНОВ И НЕТАНИНОВ

Взаимодействие танинов с коллагеном, особенно важное с практической точки зрения, чрезвычайно усложнено диффузионными процессами, разнообразием функциональных групп белка, обладающих сродством к растительным дубильным веществам, и многими побочными явлениями. Чтобы упростить систему, волокнистый белок дермы, предназначенный для изучения сорбции танинов, часто предварительно превращают в гольевой порошок.

В нашей стране методы получения этого препарата были впервые изучены Ю. С. Залькиндром совместно с Н. И. Егоркиным, а затем В. С. Садиковым и Р. И. Татарской [85, 86, 87]. Обычно гольевой порошок изготавливается из среднего слоя дермы наиболее плотных участков кожного покрова быков и коров.

После высушивания на воздухе или обезвоживания органическими растворителями коллаген измельчается в дисковых мельницах. Готовый гольевой порошок имеет характер однородной волокнистой массы, содержащей некоторое количество частиц, раздробленных до состояния пыли, а также отдельных крупинок вещества дермы. Такой препарат набухает в воде много сильнее, чем голье, не подвергнутое измельчению. Некоторые типы гольевого порошка перед обезвоживанием и измельчением для уменьшения набухания обрабатываются небольшим количеством формальдегида или хромируются [87].

Препараты гольевого порошка, изготовленные в стандартных условиях и подвергнутые специальной проверке, используются для количественного определения содержания таннидов в дубильных материалах, экстрактах и дубящих растворах [88]. Как будет показано дальше, максимальное количество таннидов, которое сорбируется гольевым порошком, превышает 200 г на каждые 100 г белка. При анализе таннидов для поглощения 0,4 г дубящих веществ, растворенных в 100 см³ Н₂О, применяется 25 г набухшего в воде гольевого порошка с влажностью 75%, т. е. 6,25 г безводного коллагена.

Таким образом, в условиях анализа, каждые 100 г белка могут связать только 6,4 г таннидов. Обычно при таком соотношении между измельченным коллагеном и таннидами сорбционное равновесие в системе устанавливается очень быстро.

В растворах таких растительных дубильных веществ, как таннин или квебрахо, содержащих лишь незначительное количество примесей, изменение концентрации сухого остатка в растворе полностью прекращается уже после взбалтывания с гольевым порошком в течение 10 мин., как это предусмотрено стандартным методом анализа. Из аналитических растворов растительных дубильных веществ, содержащих много примесей, например из экстрактов еловой или ивовой коры, после 10-минутного взбалтывания с гольевым порошком также извлекаются все танниды [89]. Остающийся раствор желатину уже не осаждает. Однако при дальнейшем взбалтывании с гольевым порошком продолжается поглощение примесей (нетаннидов).

Вытяжки коры эвкалипта и корней тарана и чухры содержат много пектиновых веществ. Н. А. Шухнина показала, что из аналитических растворов этих вытяжек танниды сорбируются гольевым порошком много медленнее. Полное обездубливание, которое характеризуется отсутствием реакции с желатиной, в этом случае достигается лишь после взаимодействия с гольевым порошком в течение 1—2 час. Обездубливание ускоряется при уменьшении концентрации таннидов в аналитическом растворе, а также при повышении температуры [90].

Непосредственно перед внесением в анализируемый раствор таннидов гольевой порошок для уменьшения его растворимо-

сти в воде и увеличения сорбции растительных дубильных веществ обрабатывается небольшим количеством хромовокалиевых квасцов.

Как уже было отмечено, измельченный коллаген, помимо танинов, сорбирует многие нетанинные примеси.

Например, при взбалтывании гольевого порошка с раствором галловой кислоты в условиях стандартного метода анализа 50% этого соединения сорбируется коллагеном [89].

Если для обездубливания применяется фильтрование аналитического раствора через цилиндр, наполненный гольевым порошком, как это рекомендуется в одном из вариантов методики анализа, нетанинные примеси сорбируются сильнее, чем при определении танинов стандартным способом взбалтывания [88].

В. С. Садиков показал, что вещества, сопутствующие танидам, влияют на сорбцию этих последних гольевым порошком [91].

В присутствии галловой кислоты поглощение коллагеном танинов усиливается [91, 92]. Прибавление к раствору растительных дубильных веществ глюкозы производит обратное действие. Например, в смеси экстракта квебрахо и глюкозы по расчету содержалось 50% танинов. Фактически из этого раствора гольевой порошок сорбировал только 24,6% сухого остатка. Из такой же смеси с удвоенным содержанием глюкозы гольевой порошок извлек только 3,5% растворенного вещества вместо ожидаемых 33%.

Подкисление и подщелачивание точно так же влияют на поглощение гольевым порошком составных частей аналитического раствора, содержащего таниды. Это показано на рис. 123 [89]. При определении танидов по стандартному методу расчет количества вещества, сорбированного гольевым порошком, производится по изменению концентрации растворимого вещества. При этом не учитывается то, что в воду гидратации коллагена анализируемый раствор не диффундирует. На долю воды, гидратирующей гольевой порошок, приходится около 2% всего количества H_2O , присутствующего в системе [9].

Данные, которые приведены выше, показывают, что отделение танинов от сопутствующих им примесей при анализе по стандартному методу до некоторой степени является условным, так как гольевой порошок вместе с растительными дубильными веществами всегда сорбирует большее или меньшее количество нетанинов.

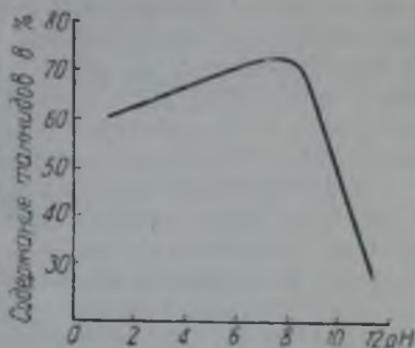


Рис. 123. Влияние pH на поглощение танинов квебрахо гольевым порошком в условиях анализа по методу взбалтывания

Их можно удалить из продукта взаимодействия гольевого порошка с таннидами путем промывки водой. Однако при этом извлекается также некоторое количество сорбированных растительных дубильных веществ.

Способ определения количества таннидов по привесу гольевого порошка, использованного для обездубливания и затем промытого, по имени предложивших его химиков называется методом Вильсона и Керн [89]. При анализе по этому способу промывка продукта взаимодействия измельченного коллагена и веществ, сорбированных из аналитического раствора таннидов, производится до исчезновения в промывной воде темного окрашивания с солями трехвалентного железа. Эта реакция указывает на присутствие в растворе таннидов или родственных им фенолов.

Характеристика содержания растительных дубильных веществ в растворе путем анализа по методу Вильсона и Керн не дает правильных результатов, так как в процессе промывки из гольевого порошка извлекаются не только нетанниды, но и часть сорбированных растительных дубильных веществ. Однако сопоставление содержания таннидов, определенного по стандартному методу взбалтывания и полученного в результате анализа по способу Вильсона и Керн, дает представление о том, какая часть веществ, сорбированных коллагеном в условиях анализа растительных дубильных веществ, более прочно фиксируется белком. Такие данные были получены в многочисленных работах Г. А. Арбузова и других исследователей [74, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99].

Ниже приводятся типичные цифры, характеризующие соотношение между результатами определения таннидов по способу Вильсона и Керн и стандартным методом взбалтывания вытяжек из различных дубильных материалов [93, 97].

	Отношение результатов анализа по способу Вильсона и Керн к данным, полученным при определении таннидов стандартным методом взбалтывания. в %
Экстракт древесины квебрахо (несульфитированный)	70—75
То же, после сульфитирования	53
Свежая вытяжка ивовой коры неупаренная (плотность 1,028)	97
То же, после закисания в течение 10 суток	70
Экстракт ивовой коры жидкий	63—73
То же, твердый	43
Экстракт дубовой древесины	40—47
" еловой коры несульфитированный	35—40
То же, после сульфитирования	23—39

Эти цифры показывают, что количество веществ, которые вымываются водой из гольевого порошка, использованного для обездубливания раствора таннидов при анализе по методу Вильсона и

Керн, зависит от вида дубильного материала, а также от воздействий, которым подвергалась вытяжка или экстракт. В результате брожения вытяжки, ее упаривания и сушки, а также при сульфитовании, количество таннидов, прочно фиксируемых гольевым порошком при анализе по стандартному методу взбалтывания, уменьшается.

10. ИЗОТЕРМА СОРБЦИИ ТАННИДОВ

Сорбционное равновесие в системе: танниды + collagen \rightleftharpoons выдубленная кожа, в условиях анализа по стандартному методу настолько сдвинуто в направлении образования продукта взаимодействия, что практически растительное дубильное вещество в растворе после обездубливания обнаружить не удается.

Если в такой системе присутствует не 6,4% таннидов от веса белка, как при анализе, а свыше 20—45%, раствор после достижения сорбционного равновесия образует осадок с желатиной, т. е. содержит непоглощенные растительные дубильные вещества. Избыток гольевого порошка, необходимый для их полного поглощения, зависит от природы таннидов [89].

На рис. 124 показано, что время, необходимое для завершения поглощения гольевым порошком таннидов, с увеличением их количества по отношению к белку возрастает [100]. При избытке растительных дубильных веществ в растворе сорбция таннидов измельченным коллагеном замедляется через 1 сутки от начала взаимодействия, однако полностью не прекращается даже через 120 час. обработки.

Еще медленнее протекают сорбционные процессы, если дублению подвергается не гольевой порошок, а препараты неизмельченной дермы. При обработке раствором таннидов голья постепенное увеличение количества сорбированных таннидов наблюдается в течение многих месяцев и даже ряда лет дубления.

Поэтому данные, характеризующие сорбцию коллагеном таннидов при избытке этих последних в растворе, обычно относят не к строго равновесному состоянию системы, а к состоянию, в достаточной степени приближающемуся к равновесному. С этой точки

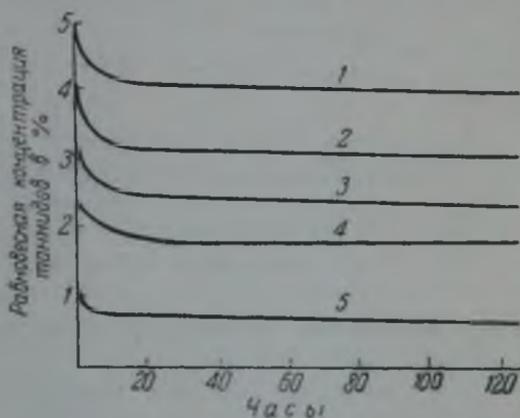


Рис. 124. Кинетика сорбции таннидов квебрахо гольевым порошком при pH 4,8 и дозировке таннидов на 1 г коллагена:

1 — 6,17 г; 2 — 5,25 г; 3 — 4,32 г; 4 — 3,38 г
5 — 1,85 г

зрения, при изучении взаимодействия танинов с коллагеном гольевой порошок имеет преимущество перед дермой, не подвергнутой измельчению.

Количество растительных дубильных веществ, сорбированных коллагеном, можно определить по изменению концентрации танинов в растворе, использованном для обработки, или путем анализа продукта взаимодействия, в котором, помимо сорбированных танинов, всегда присутствует неко-

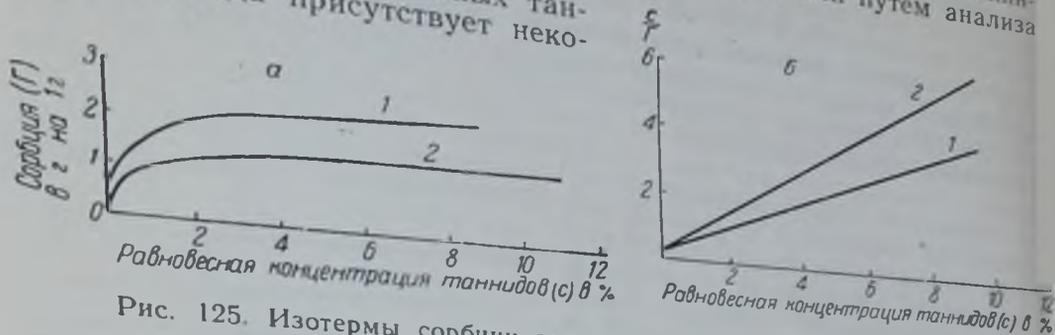


Рис. 125. Изотермы сорбции гольевым порошком танинов квебрахо:
1 — при pH 3,3; 2 — при pH 4,8; а — $\Gamma = f(c)$; б — $\frac{c}{\Gamma} = f(c)$

торое количество пропитывающего раствора или веществ, которые остаются после его испарения.

При изучении сорбции танинов путем анализа выдубленной кожи количество таких веществ, механически увлеченных из раствора, должно быть учтено.

На точность анализа сорбированных танинов путем исследования состава кожи отрицательно влияет отсутствие прямого способа определения связанных с белком растительных дубильных веществ. Их количество рассчитывается по разности между весом абсолютно сухой кожи и суммой других ее составных частей [101]. Поэтому можно считать, что характеристика сорбции танинов по изменению их концентрации в жидкости заслуживает внимания.

Изменение количества растительного дубильного вещества древесины квебрахо, сорбированного предварительно обводненным гольевым порошком, в зависимости от равновесной концентрации танинов в растворе изображено на рис. 125 [100].

Эта кривая имеет характер типичной изотермы сорбции (см. главу II). Для ее описания можно использовать уравнение:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{ca}{1 + ca} \quad (II, 12)$$

где: Γ — количество сорбированного дубителя; c — равновесная концентрация; Γ_{∞} — константа, характеризующая максимальную сорбцию; a — константа сорбционной активности танинов по отношению к гольевому порошку.

Преобразуя формулу (II, 12), получаем:

$$\frac{c}{r} = \frac{1}{r_{\infty} a} + \frac{c}{r_{\infty}}. \quad (\text{XI, 5})$$

Это уравнение показывает, что соотношение между равновесными концентрациями сорбируемого вещества во внешнем растворе и в структуре сорбента должно изменяться по закону прямой линии.

На рис. 125, б нанесена линия, которая получается при анализе с помощью уравнения (XI, 5) изотермы сорбции гольевым порошком таннидов квебрахо. При повышении равновесной концентрации прямолинейная зависимость

$$\frac{c}{r} = f(c),$$

вытекающая из уравнения (XI, 5), нарушается. Эти отклонения свидетельствуют о наличии побочных процессов, осложняющих сорбционное взаимодействие [102]. Несмотря на эти осложнения, сопоставление изотерм сорбции гольевым порошком различных таннидов можно использовать для приближенной характеристики их сродства к коллагену. Этот вопрос рассматривается в главе XIII.

Кривая на рис. 125 показывает, что максимальное количество таннидов, которое может связать гольевой порошок при большом их избытке в растворе и повышенной концентрации, превышает 200 г на каждые 100 г белка. Если принять молекулярный вес дубителя равным 2000, нетрудно подсчитать, что в этих условиях белок сорбирует около 10% молекул растительного дубильного вещества от числа аминокислотных остатков в структуре коллагена.

В большей части исследований взаимодействия гольевого порошка с таннидами такая высокая равновесная концентрация не достигается. Поэтому чаще всего анализу и изучению подвергаются препараты измельченной дермы, содержащие не более 50—100 г сорбированных таннидов на 100 г белка.

11. СОРБЦИЯ И ФИКСАЦИЯ ТАННИДОВ КОЛЛАГЕНОМ В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И В ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Различные жидкости, которые можно использовать в качестве растворителей, относятся к одной из следующих групп [103]:

- а) жидкость, обладающая способностью и связывать и отщеплять протоны, т. е. ионы водорода (вода);
- б) протонодонорные растворители, отщепляющие протоны, например уксусная и муравьиная кислоты; в очень незначительной степени этой способностью обладают спирты;
- в) протоноакцепторные растворители, связывающие ионы водорода, например ацетон, сложные и простые эфиры, аммиак и т. д.;

г) апротонные растворители, не реагирующие с ионами водорода; к их числу относятся различные неполярные жидкости, например бензол, толуол, гексан и др.

Взаимодействие между коллагеном и таннидами происходит только в том случае, если жидкость, в которой они растворены, обладает способностью интенсивно отщеплять протоны, т. е. в водной среде при отсутствии в системе щелочи или в безводных органических кислотах.

При высоких значениях рН, когда водная среда обладает протоноакцепторными функциями, танниды белком почти не сорбируются и дубящего действия вообще не производят. Этот вопрос рассматривается в следующей главе.

Как показал Г. Г. Поварнин, в среде безводного этилового спирта или ацетона коллаген растительных дубильных веществ не сорбирует [104]. В опытах, результаты которых приводятся ниже, гольевой порошок был тщательно высушен и дополнительно обезвожен абсолютированным этиловым спиртом. Измельченный препарат экстракта квебрахо и таннин, использованные для обработки, также были полностью обезвожены и растворены в безводном этиловом алкоголе. Сорбция растительных дубильных веществ определялась по привесу сухого гольевого порошка. Параллельно аналогичные опыты дубления были проведены в водной среде. Получены следующие результаты [90].

В среде абсолютированного этилового алкоголя гольевой порошок сорбировал 1,80% таннина и 1,12% дубящего вещества квебрахо, а из водного раствора соответственно 68,5 и 52,5%. Доказано также, что при полном отсутствии воды в системе танниды квебрахо из ацетонового раствора и танниды мимозы из этилацетата коллагеном совершенно не сорбируются [68, 100]. Эти опыты отличаются от ряда других тем, что вода была полностью удалена из системы. Если такая предосторожность не соблюдается, коллаген сорбирует из органических жидкостей несколько большее количество растительных дубильных веществ, но все же несравненно меньше, чем из воды [93]. Уменьшение связывания таннидов происходит и в том случае, если для их растворения используется смесь воды и органических жидкостей [68, 105, 106]. Об этом свидетельствуют, например, результаты следующего опыта [106]:

Воздушносухой гольевой порошок обрабатывался той же жидкостью, которая затем применялась в опытах дубления. Для обработки 2 г гольевого порошка были использованы 2 г абсолютно сухого экстракта в 50 см³ жидкости. Дубление продолжалось 6 час. Сорбция таннидов определялась по изменению концентрации раствора. Их фиксация характеризовалась по привесу высушенного продукта взаимодействия после его 20-кратной промывки, которая была произведена непосредственно после дубления в той же жидкости, которая была использована для растворения таннидов. Полученные результаты приводятся в табл. 154.

Сорбция и фиксация танинов гольевым порошком из воды, из органических жидкостей и их смесей с водой

Органическая жидкость	Количество воды в растворе в %	Диэлектрическая постоянная растворителя	На 100 г коллагена содержится танинов													
			квебрахо несульфитиров.		квебрахо сульфитиров.		мимозы		каштана		сумаха		валонии		еловой коры	
			сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.	сор-бир.	фик-сир.
Метиловый спирт	0	32,0	6,8	4,8	5,7	3,3	6,5	3,8	8,7	5,4	128	5,9	9,7	5,4	—	—
	50	68,8	28,6	25,6	35,8	22,5	32,4	28,6	42,2	38,1	31,6	20,2	39,3	33,0	—	—
	100	80,4	95,0	77,0	65,8	50,6	75,3	63,8	90,0	80,6	60,5	43,6	67,7	50,8	—	—
Этиловый спирт	0	25,0	4,1	0,8	2,3	0,7	3,3	0,8	5,0	1,2	3,6	1,3	—	—	5,4	1,2
	50	66,0	25,1	20,4	31,9	19,3	26,4	21,2	33,1	26,0	26,4	16,4	—	—	37,6	10,0
	100	80,4	91,7	79,4	67,0	43,5	77,8	64,4	76,2	58,6	71,5	56,2	—	—	50,9	22,6
Ацетон	0	21,0	4,5	0,6	—	—	2,5	0,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	50	66,0	22,3	6,8	—	—	19,7	14,7	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	80,4	99,2	58,2	—	—	79,7	65,3	—	—	—	—	—	—	—	—
Амиловый спирт	0	16,7	4,9	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	100	80,4	87,4	76,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Сорбция и фиксация танинов в среде органических жидкостей

В опытах, результаты которых приведены в табл. 154, во всех случаях соотношение между количеством коллагена и сухим остатком дубильного экстракта оставалось одинаковым.

Кривые на рис. 126 характеризуют сорбцию гольевым порошком таннидов мимозы в зависимости от их равновесной концентрации в растворе [105]. В качестве растворителя в этих опытах использованы различные водно-ацетоновые смеси.

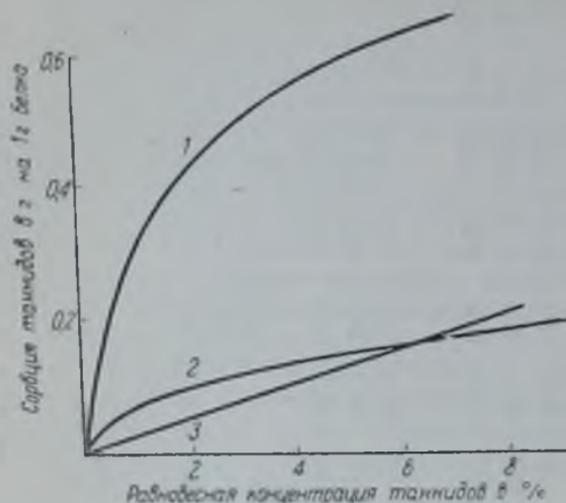


Рис. 126. Сорбция коллагеном таннидов мимозы из водно-ацетоновых смесей, содержащих ацетона:

1 — 25%; 2 — 50%; 3 — 75%

При концентрации ацетона 75% изотерма сорбции превращается в кривую распределения по закону Шиллова — Нернста. Это свидетельствует о том, что в этих условиях коллаген сорбционным сродством к таннидам коры мимозы не обладает. С уменьшением количества ацетона в системе взаимодействие между белком и дубящим веществом усиливается. Серия кривых на рис. 126 свидетель-

ствует о том, что по формам изотерм сорбции таннидов гольевым порошком можно судить об их сорбционной активности. Кривые на рис. 126 так же, как и цифры табл. 154, показывают, что повышение количества воды в системе способствует связыванию таннидов. В то же время из жидкостей, которые обладают способностью отщеплять протоны даже в отсутствии воды, коллаген сорбирует значительное количество таннидов. Установлено, например, что 100 г безводного препарата голья поглощают 99 г таннидов мимозы, растворенных в 100 г ледяной уксусной кислоты, и 15 г того же дубильного вещества из раствора в муравьиной кислоте [68].

Некоторые исследователи предполагают, что сорбция таннидов волокнистым белком дермы зависит от полярности растворителя [106].

Описанными выше опытами это не подтверждается. Если бы такая связь существовала, сорбция коллагеном растительных дубильных веществ из уксусной кислоты (диэлектрическая постоянная 61,1) была бы того же порядка, как из этилацетата (диэлектрическая постоянная 6,0). В действительности, из уксусной кислоты поглощается примерно столько же растительного дубильного веще-

ства, как из воды (диэлектрическая постоянная 80,4), а из безводного этилацетата таниды коллагеном почти не сорбируются.

12. УДАЛЕНИЕ ТАНИДОВ ИЗ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ С КОЛЛАГЕНОМ ПРИ ПОМОЩИ ВОДЫ

Не все молекулы растительных дубильных веществ, сорбированные коллагеном из водного раствора, фиксированы в его структуре одинаково прочно.

Как уже было отмечено выше, жидкость, пропитывающая препарат коллагена, после его обработки танидами всегда содержит растворимые в воде вещества, которые должны быть извлечены или учтены при анализе.

Наиболее совершенным методом удаления из кожи таких механически захваченных веществ является прессование под давлением около 1000 кг/см^2 . В результате такой обработки из коллагена удаляется вся жидкость, кроме гидратационной воды, которая не обладает растворяющей способностью [69, 100, 107, 108]. Г. А. Арбузов и некоторые другие исследователи извлекают раствор танидов, пропитывающий выдубленный гольевой порошок, путем кратковременной промывки дистиллированной водой непосредственно после завершения дубления [93, 105].

При такой обработке не может быть уверенности в полном удалении всех веществ, механически увлеченных из раствора, или наоборот — в извлечении некоторого количества веществ, сорбированных белком.

Определение количества веществ, пропитывающих кожу, может быть также произведено путем расчетов, примеры которых приводятся ниже. Допустим, что в момент завершения дубления содержание сухого остатка в жидкости, окружающей 5 г коллагена и пропитывающей его микроструктуру, было 50 г/л: общее количество воды в препарате 6 г. Вес растворенного в ней сухого вещества (x) можно определить из следующей пропорции:

$$50 : 950 = x : 6.$$

Следовательно, содержание растворимых веществ, пропитывающих образец кожи, 0,316 г, т. е. 6,33% от веса белка.

Если данных о концентрации равновесного дубящего раствора не имеется, определение количества веществ, пропитывающих структуру выдубленной дермы, но не связанных с коллагеном, можно произвести путем вымачивания препарата в воде [68].

Допустим, например, что навеска сухого продукта взаимодействия гольевого порошка и танидов, содержащая 5 г белка, обрабатывается 80 см³ воды. Приблизительно через 8 час. между выдубленным порошком и окружающей жидкостью устанавливается равновесие. От раствора, содержащего растворившиеся составные части

кожи, пипеткой отбирается 50 см³ жидкости, которая затем выпаривается и высушивается. Примем, что сухой остаток равен 0,3 г. Это значит, что вся жидкость, в которой производилась обработка, содержит:

$$\frac{0,3 \cdot 80}{50} = 0,48 \text{ г,}$$

т. е. 9,6% от веса белка.

Вещества, механически увлеченные из раствора танидов вместе с жидкостью, пропитывающей коллаген, обычно именуется «легко вымываемыми». Вполне понятно, что количество их зависит от конечной концентрации раствора танидов, использованного для дубления. Это подтверждается данными, которые приводятся в табл. 155 [68]. Цифры этой таблицы в то же время показывают, что расчет количества веществ, легко вымываемых из кожи по равновесной концентрации дубящего раствора, приводит примерно к таким же результатам, как и анализ по описанному выше методу.

Таблица 155

Влияние концентрации дубящего раствора на количество веществ, легко вымываемых из кожи, обработанной экстрактом коры мимозы (рН 4,5)

Метод определения	Количество легко вымываемых веществ в % от веса белка при конц. сухого остатка в г/л					
	20	40	60	100	130	150
Экстрагирование водой	3,0	4,3	6,1	8,6	11,1	12,8
Расчет по конечной концентрации дубящего раствора	2,2	4,3	5,8	9,4	12,5	14,7

Описанный выше метод определения легко вымываемых веществ отличается от способа, который применяется для определения содержания веществ, «вымываемых водой» в процессе общепринятого материаловедного анализа кожи (109).

Для этой цели при обработке 5 г измельченной кожи используется 500 см³ воды. В таких условиях экстрагируются не только легко вымываемые вещества, но и часть сорбированных танидов, значительная часть которых при обработке водой также может быть извлечена из кожи.

Функциональные группы структуры коллагена, которые являются сорбционными центрами его взаимодействия с танидами, очень разнообразны. Прочность связей, возникающих между растительными дубильными веществами и отдельными типами сорбционных центров белка (например, группами основного характера боковых цепей белка, группами —СО—NH— и др.), неодинакова. Энергия взаимодействия коллагена и танидов зависит, кроме того, от особенностей химического строения различных дубильных веществ и их фракций.

Прочность связи между волокнистым белком дермы и сорбированными танидами обычно характеризуется путем исследования их десорбции водой, водными растворами щелочей или некоторых органических соединений, а также органическими растворителями.

Десорбция танидов при обработке кожи водой обычно производится или путем экстрагирования в токе воды или настаиванием в ряде последовательно сменяемых объемов жидкости.

К первой группе относятся способы десорбции танидов водой, рекомендуемые Г. А. Арбузовым, а также рядом других исследователей [93, 106].

Десорбция растительных дубильных веществ, связанных с коллагеном, путем экстрагирования в токе воды, родственна промывке гольевого порошка, обработанного танидами, при их анализе по методу Вильсона и Керн.

Десорбция производится обычно при комнатной температуре.

Через экстрактор, содержащий измельченную кожу, в час обычно пропускается 200—250 см³ воды. Промывка считается завершенной, когда препарат в течение одного часа настаивания с водой не выделяет веществ, осаждающих желатину и вызывающих потемнение раствора трехвалентных солей железа. Такая степень десорбции достигается обычно через несколько суток промывания образца водой [110]. Кинетика десорбции танидов при обработке кожи непрерывным током воды изображена на рис. 127 [110]. Кривые на этом рисунке показывают, что скорость экстрагирования танидов зависит от степени измельчения кожи.

Если продолжить выщелачивание препарата и после исчезновения реакции раствора с желатиной и солями железа, можно обнаружить, что десорбция танидов продолжается. Так, например, измельченный препарат кожи, выдубленной танидами плода миробалана, содержащий 104 г дубящих веществ на 100 г белка, после экстрагирования до исчезновения в промывной воде реакции на таниды сохранил 52,1 г дубящих веществ на то же количество белка. В результате дальнейшей месячной обработки в токе воды в препарате осталось только 17,1% танидов от веса коллагена [9].

Вещества, экстрагируемые из кожи при ее длительной обработке водой, обладают всеми свойствами типичных танидов. Их можно использовать для дубления коллагена. Об этом свидетельствуют, например, результаты следующего опыта [9].

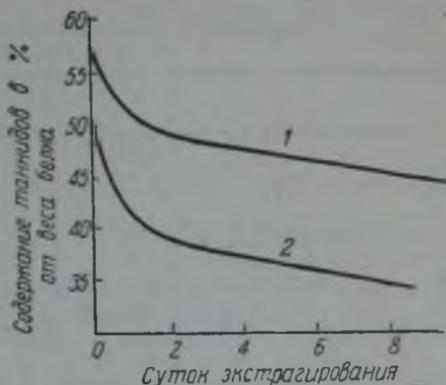


Рис. 127. Кинетика десорбции танидов при непрерывном экстрагировании водой кусочков кожи (1) и размолотого препарата (2)

Образец кожи, весивший в абсолютно сухом состоянии 0,869 г, был погружен в сосуд, содержащий 50 см³ воды и 0,832 г голья (считая на абсолютно сухой вес белка).

Танниды, экстрагированные водой из кожи, тут же сорбировались непродубленным коллагеном. Данные анализа обоих образцов содержатся в табл. 156.

Таблица 156

Результаты совместной обработки водой кусков голья и выдубленной кожи

Продолжительность и температура обработки	Количество танинов в г на 100 г белка		Разность
	в коже	в голье	
1 мес. при 13°	58,8	30,7	28,1
2 " " 16°	59,8	30,1	29,7
1 " " 13° и 14 суток при 29°	53,0	33,1	19,9
2 " " 13° и 3 мес. при 29°	54,1	35,9	18,2

Опыт, результаты которого приведены в табл. 156, имеет очень большое значение. Он свидетельствует о том, что даже длительное перераспределение танинов между выдубленной кожей и гольем в водной среде не завершается выравниванием количества дубящих веществ, сорбированных обоими образцами. Часть танинов прочно фиксируется выдубленной кожей и при помощи воды из нее не удаляется. С повышением температуры количество танинов, экстрагируемых водой из кожи и сорбируемых гольем, возрастает.

Наряду с экстрагированием кожи при непрерывном течении воды для десорбции танинов может быть использована обработка препарата рядом последовательно сменяемых объемов воды [68]. Обычно для получения настоя 10 г кожи обрабатывают 100 см³ воды так же, как при определении легко вымываемых (несвязанных) веществ. В первые часы взаимодействия экстрагируемой кожи с водой часть сорбированных танинов переходит в раствор. Через 24 часа настаивания при 20° можно обнаружить, что между образцом и жидкостью установилось равновесие. В этот момент вытяжка удаляется и анализируется, а образец заливается новой порцией воды.

На рис. 128 показано изменение содержания танинов в последовательных порциях настоя [68]. Характерной особенностью кривых, изображенных на этом рисунке, является наличие изломов, свидетельствующих о том, что на каких-то стадиях десорбции танинов скорость этого процесса уменьшается скачкообразно. Наличие критических точек на кривых прерывистой десорбции подтверждено рядом исследователей [106, 110].

Такие нарушения плавного характера кривых экстрагирования свидетельствуют о том, что существует несколько типов взаимодей-

ствия между сорбционными центрами структуры коллагена и молекулами растительных дубильных веществ. Прочность связи между белком и сорбированными танидами, характерная для каждого из этих типов, различна.

Количество фиксированных танидов, которое сохраняется в коже после второй (от точки пересечения осей координат) критической точки на кривых, аналогичных изображенным на рис. 128, примерно соответствует содержанию дубящего вещества в препаратах, подвергнутых промывке в токе воды по принципу Вильсона и Керн. Эта часть сорбированных танидов обычно именуется прочно связанной. Растительные дубильные вещества, удаляемые из кожи до второго излома на кривой прерывистого экстрагирования за вычетом легко вымываемых, именуется слабо связанными. Этим же термином можно обозначить разность между количеством танидов, которые извлекаются из кожи при экстрагировании по методу Вильсона и Керна, и весом легко вымываемых веществ.

При рассмотрении закономерностей взаимодействия коллагена и танидов критическая точка на кривой прерывистой промывки кожи, ближайшая к центру пересечения осей координат, чаще всего во внимание не принимается [68].

Если производить определение сорбции и прочной фиксации танидов в сравнимых условиях, можно заметить, что их количество зависит от вида дубильного материала. Это показано в табл. 157 [III].

Таблица 157

Сорбция и фиксация танидов коллагеном, обработанным в течение 24 час. избытком дубящих веществ (в % от веса белка)

Дубильный экстракт	Сорбция	Фиксация
Дубовой древесины	81—87	44—50
Древесины каштана	80—88	46—56
" квебрахо	90—100	50—70
" сульфитированный	60	40
Коры ели	78—90	50—62
" (экстрагирование с сульфитом)	57	31
" мимозы	95—100	55—63
Валонии	80—87	40—30
Листьев сумаха	80—90	46—51

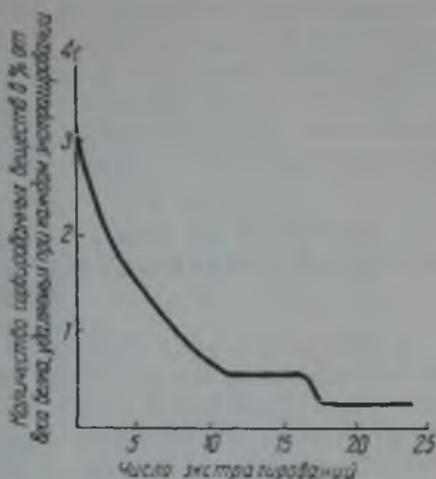


Рис. 128. Десорбция из кожи танидов путем многократной обработки свежими порциями воды

Эти данные подтверждают, что цифры, характеризующие количество прочно связанных танинов в продукте их взаимодействия с гольевым порошком, изменяются примерно в такой же последовательности, как и соотношение между содержанием дубящих, определенным по методу Вильсона и Керн, и результатами анализа по стандартному методу взбалтывания.

Помимо вида танинов, их сорбция и фиксация коллагеном зависят от очень большого числа других факторов. Этот вопрос рассматривается в следующей главе.

13. УДАЛЕНИЕ ИЗ КОЖИ ПРОЧНО СВЯЗАННЫХ ТАНИНОВ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ИЛИ ИХ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Таниды, прочно фиксированные коллагеном, иногда называют необратимо связанными [93]. Этот термин нельзя считать правильным. Как уже было отмечено выше, в результате длительного экстрагирования водой значительная часть растительных дубильных веществ, прочно связанных с коллагеном, снова переходит в раствор. Это свидетельствует о возможности дальнейшей их дифференциации путем постепенного удаления из выдубленной кожи.

Помимо длительного экстрагирования водой, для отщепления большего или меньшего количества танидов, прочно фиксированных с коллагеном, можно использовать органические соединения, которые сорбируются теми же функциональными группами структуры белка, как и растительные дубильные вещества, а также фенольными гидроксилами в молекулах этих последних.

Такие органические вещества при их избытке в системе будут способствовать переходу танидов в раствор.

Белки адсорбируют очень многие органические соединения. Как показал С. Е. Бреслер, значительным сродством к функциональным группам белка обладает мочевины [112]. Как отмечено выше, это же вещество реагирует и с танидами. Поэтому при обработке кожи концентрированным водным раствором мочевины значительная часть прочно связанных танидов переходит в раствор [65]. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта.

Куски кожи непосредственно после дубления различными танидами были тщательно промыты водой до удаления слабо связанной фракции. Затем те же образцы были обработаны в течение 14 суток при комнатной температуре раствором мочевины концентрации 8 моль/л, промыты водой и снова подвергнуты экстрагированию. Полученные результаты приводятся в табл. 158.

В такой же последовательности по количеству извлеченных танидов, как и в результате обработки мочевиной, располагаются кожи после экстрагирования уксусной кислотой 3 М [65]. Молекулы CH_3COOH , так же как $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, реагируют и с коллагеном, и с танидами.

Десорбция танидов из кожи мочевиной

Танид, использованный для дубления	Количество прочно связанных танидов в г на 100 г белка			% прочно связанных танидов, извлеченных из кожи мочевиной
	в исходной коже	после первого экстрагирования мочевиной	после второго экстрагирования мочевиной	
Коры мимозы	47	23	22	54
Древесины квебрахо сульфитированный	51	22	21	59
Дубовой древесины	57	24	20	65
Еловой коры	69	24	20	70
Гамбира	32	8	9	73
Листьев сумаха	23	6	7	76
Миробалана (рН 5)	59	20	14	81
Валонен	53	3	Кожа разрушена	95

И мочевиная и уксусная кислота относятся к соединениям первой группы [69]. При их взаимодействии с белками всегда преобладают адсорбционные процессы, которые приводят к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в структуре коллагена, снижению температуры сваривания и увеличению набухания. При обработке коллагена высококонцентрированными растворами неэлектролитов второй группы, например этиловым или метиловым спиртом, а также ацетоном, в системе преобладают процессы обезвоживания, для которых характерно уменьшение степени набухания волокнистого белка дермы и повышение температуры сваривания [69].

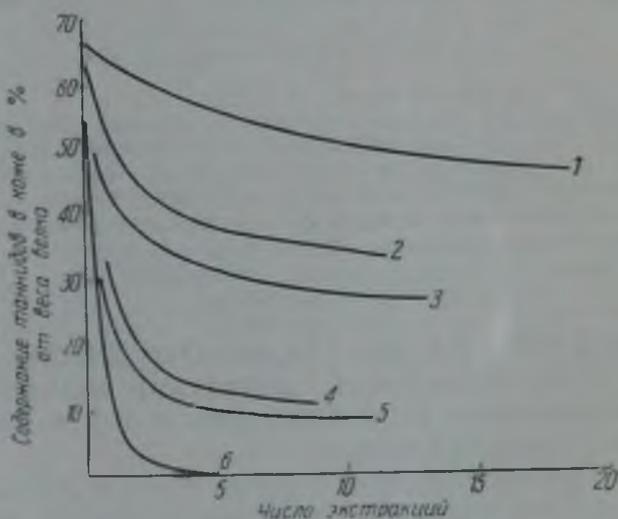


Рис. 129. Десорбция танидов из кожи, выдубленной экстрактом мимозы, при обработке ее водой (1) и водными растворами, содержащими 50% метилового спирта (2), изопропилового спирта (3), метилцеллосольва (4), ацетона (5) и диоксана (6)

Тем не менее и эти соединения, так же как мочевиная или недиссоциированная уксусная кислота, адсорбируются коллагеном в результате образования водородных связей с функциональными груп-

пами его структуры, содержащими кислород и азот. Об этом свидетельствует то, что обработка более разбавленными растворами неэлектролитов второй группы вызывает снижение температуры сваривания коллагена. Одним из следствий адсорбции функциональными группами коллагена простейших спиртов, ацетона и ряда органических и других соединений второй группы является вытеснение из структуры коллагена, обработанного растительными дубильными веществами, большего или меньшего количества фиксированных танинов. Это явление впервые было обнаружено Г. Г. Поварниным, который предложил использовать экстрагирование кожи этиловым и метиловым алкоголями для определения количества прочно фиксированных дубящих веществ [113].

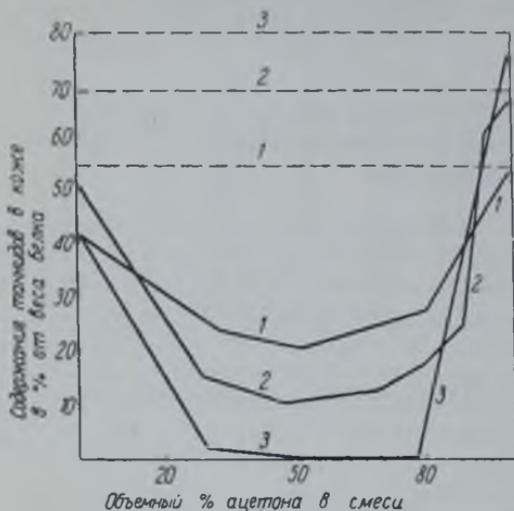


Рис. 130. Влияние содержания ацетона в водно-ацетоновых смесях на десорбцию из кожи дубящих веществ экстракта древесины каштана (1), коры мимозы (2) и танина (3) (пунктиром показано содержание танинов в коже до экстрагирования, сплошными линиями — после обработки)

Особенно сильное отщепление связанных танинов при обработке кожи неэлектролитами второй группы происходит в условиях, когда эти соединения не вызывают обезвоживания белка, т. е. при наличии в системе достаточного количества воды [105]. На рис. 129 показано изменение содержания танинов в коже, выдубленной экстрактом мимозы, после многократного прерывистого экстрагирования водой и рядом водных растворов органических жидкостей.

При отсутствии в системе воды наибольшее отщепление фиксированных танинов вызывает метанол, а также монометиловый эфир этиленгликоля, действие которого на рис. 129 не показано. Остальные органические соединения второй группы в отсутствие воды извлекают из кожи лишь очень незначительное количество дубящих веществ.

Наиболее сильное отщепление связанных танинов производят смеси, состоящие из 50% воды и 50% органической жидкости (по объему).

К значительному усилению десорбции танинов, фиксированных коллагеном, приводит даже добавление к воде таких мало растворимых в ней соединений, как этилацетат и бутанол [68].

Особенно сильное отщепление связанных танинов при обработке кожи неэлектролитами второй группы происходит в условиях, когда эти соединения не вызывают обезвоживания белка, т. е. при наличии в системе достаточного количества

На рис. 130 изображены кривые, характеризующие десорбцию танинов водой, ацетоном и их смесями из кож, обработанных различными растительными дубильными веществами [105].

Из препарата, выдубленного танидом, при помощи смеси воды с ацетоном можно извлечь практически все дубящее вещество.

Водно-ацетоновые вытяжки из кожи, предварительно промытой водой, содержат растительное дубильное вещество, свободное от обычных примесей. Этот метод используется в настоящее время для получения очищенных препаратов танидов, предназначенных для исследования их строения (глава IX).

Кривые на рис. 129 показывают, что различные органические жидкости в смеси с водой отщепляют от продукта взаимодействия коллагена с танидами неодинаковое количество этих последних.

Специфическое действие отдельных сравниваемых неэлектролитов зависит не только от степени их адсорбции коллагеном, но также и от других причин. Данные табл. 159 свидетельствуют о том, что ни различие в полярности, ни способность к растворению растительных дубильных веществ у смесей, используемых для отщепления связанных танидов от продуктов их взаимодействия с коллагеном, нельзя рассматривать как преобладающий фактор, от которого зависит интенсивность десорбции [105].

Таблица 159

Способность к растворению танидов и диэлектрическая постоянная водных растворов органических жидкостей, используемых для десорбции растительных дубильных веществ из продукта их взаимодействия с коллагеном

Состав смеси	Количество танидов мимозы, удаленных при первом экстрагировании, в г на 100 г белка	Количество танидов мимозы, экстрагированных из кожи, в % от их общего содержания	Диэлектрическая постоянная	Поверхностное натяжение в эрг/см^2	Танидов мимозы, нерастворимых в данной смеси, в % от навески дубителя
Вода — метанол (50% объема)	18,5	51,9	68,8	33,7	95,5
Вода — этанол (50% объема)	26,3	59,9	66,0	28,3	97,2
Вода — ацетон (50% объема)	53,2	86,7	66,0	30,4	95,7
Вода — изопропанол (50% объема)	25,8	59,9	62,7	—	95,6
Вода — третичный бутанол (50% объема)	20,5	62,0	59,2	—	97,0
Вода — диоксан (50% объема)	56,0	90,6	—	—	95,2

14. УДАЛЕНИЕ ИЗ КОЖИ ПРОЧНО СВЯЗАННЫХ ТАНИНДОВ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ РАЗБАВЛЕННЫМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

Еще более интенсивная десорбция танинов, чем при обработке водно-ацетоновыми или водно-спиртовыми смесями, происходит при вымывании продукта взаимодействия коллагена и растительных дубильных веществ растворами щелочей или карбоната натрия.

При высоких значениях pH вода обладает протоноакцепторными функциями. Поэтому в щелочной среде атомы водорода фенольных гидроксильных групп в молекулах танинов отщепляются и не могут участвовать в образовании водородных связей. Кроме того, в этих условиях подавляется диссоциация белковых групп основного характера и они перестают притягивать частицы танинов, несущих отрицательный заряд.

При обработке концентрированными растворами сильных щелочей кожи, выдубленной танидами, не только происходит их отщепление, но и растворяется некоторая часть белка. Поэтому для десорбции танинов обычно используются растворы углекислого натрия концентрации 0,1 N или 0,05 N (0,27 и 0,53% Na_2CO_3 от веса жидкости).

Через несколько суток после погружения в такую содовую ванну измельченной кожи, обработанной растительными дубильными веществами, между жидкостью и препаратом устанавливается равновесие [114]. Количество танинов, не отщепленное щелочью, после такой однократной обработки зависит от вида экстракта, использованного при дублении, и увеличивается в результате высушивания кожи до ее экстрагирования.

После однократного настаивания кожи в растворе соды, так же как и в воде, в ней остается значительное количество танинов, экстрагируемых при многократной обработке в той же среде.

Данные о количестве растительных дубильных веществ, сохраняющих связь с коллагеном после многократного выщелачивания содой, приводятся в табл. 160. Цифры этой таблицы подтверждают, что путем обработки щелочью можно удалить из кожи значительно больше связанных танинов, чем при обработке таких же образцов водно-ацетоновым раствором в аналогичных условиях.

Цифры табл. 160 свидетельствуют об отсутствии соответствия между результатами экстрагирования кожи растворами соды и ацетона. Так, например, препарат, выдубленный экстрактом древесного каштана и подвергнутый многократной обработке щелочью, танинов почти не содержит. После экстрагирования раствором ацетона в нем остается фиксированного дубителя больше, чем во всех других образцах, фигурирующих в табл. 160 [105].

В то же время кожа, выдубленная экстрактом коры мимозы, которая содержит особенно много танинов, не отщепляемых

Таблица 160

Сопоставление результатов прерывистого экстрагирования
кожи водными растворами соды и ацетона

Кожа, выдубленная экстрактом	Количество танинов в г на 100 г белка		
	в исходной коже	после десорбции	
		Na ₂ CO ₃ , 0,5%	ацетоном 50 %
Древесины каштана	55,0	0,30	21,84
Коры эвкалипта	66,3	2,76	11,04
Древесины квебрахо	58,7	0,18	10,66
Чашечек валонеи	44,6	2,36	19,04
Коры мимозы	64,6	3,20	7,24

щелочью, в результате повторного прерывистого выщелачивания раствором ацетона теряет танинов больше, чем образцы, обработанные всеми другими исследованными экстрактами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из наиболее характерных особенностей растительных дубильных веществ является их сорбционная активность, которая проявляется не только при взаимодействии с самыми различными веществами, но и в поверхностных слоях на границе с воздухом.

Адсорбционное равновесие на поверхности соприкосновения раствора растительных дубильных веществ и воздуха устанавливается очень медленно. В этой системе медленное уменьшение поверхностного натяжения жидкости, измеренное методом капиллярного поднятия, можно обнаружить в течение нескольких месяцев. С помощью ультрамикроскопического исследования поверхностного слоя в растворах танинов установлено постепенное образование студнеобразной пленки.

Аналогичные пленки, обладающие некоторой механической прочностью, возникают и на поверхности раздела раствора танинов с жидкостями и твердыми телами. Этим объясняется то, что танины стабилизируют эмульсии и суспензии.

Часть растительного дубильного вещества, сорбированная в поверхностных слоях различных твердых тел, фиксируется очень прочно и не удаляется при вымывании. Прочность фиксации особенно увеличивается после высушивания продукта взаимодействия. В поверхностном слое, в результате окислительных процессов, происходят также и химические изменения сорбированных танинов.

Растительные дубильные вещества обладают значительной сорбционной активностью к соединениям, сорбционные центры которых содержат кислород, например к углю, активированному при нагревании в присутствии воздуха, углеводам и др. Все они сорбируют значительное количество таннидов (уголь — до 80% от своего веса, крахмал и трагант — 130—165%).

Продукты взаимодействия вискозы с таннидами после высушивания набухают в воде в меньшей степени, чем вискоза, не подвергнутая такой обработке.

Характерная для таннидов склонность к сорбционному взаимодействию с самыми разнообразными веществами особенно сильно проявляется в том случае, если в структуре соединений, реагирующих с растительными дубильными веществами, имеются атомы трехвалентного азота.

Установлено образование соединений между таннидами и многочисленными аминами, амидами и аминокислотами. Многие из этих соединений обладают пониженной растворимостью в воде.

Растительные дубильные вещества фиксируются также соединениями, содержащими группу $—CO—NH—$, например полиамидами, продуктами конденсации мочевины и формальдегида, и веществами, родственными дикетопиперазину. Осаждение глобулярных белков и желатины путем обработки раствора таннидами является одной из наиболее типичных реакций растительных дубильных веществ.

Особенно большое значение при изучении процесса дубления имеет определение желатинового числа, т. е. количества таннидов, которые осаждают 100 г желатины.

Величина желатинового числа зависит в основном от особенностей строения самих таннидов. Сопутствующие им сахаристые вещества и соли имеют меньшее значение.

При сопоставлении желатиновых чисел различных фракций одного и того же растительного дубильного вещества можно обнаружить, что этот показатель пропорционален молекулярному весу таннидов и в некоторых случаях может быть с успехом использован для его вычисления.

При фракционированном осаждении таннидов желатиной из раствора прежде всего выделяются фракции дубителя, имеющие наибольший молекулярный вес, а затем все более мелкие частицы. Эти последние даже вытесняются из осадка более крупными молекулами растительного дубильного вещества.

Число молекул таннидов, фиксируемых желатиной, соизмеримо с количеством основных групп (т. е. остатков лизина, оксализина, аргинина и гистидина) в структуре этой последней.

Не все растительные дубильные вещества, фиксированные желатиной, связаны с ней одинаково прочно. Часть таннидов можно удалить путем промывки осадка водой и еще большее количество

путем обработки этиловым спиртом. После высушивания осадка прочность соединения танида с белком увеличивается.

Растительные дубильные вещества диффундируют в студни желатины, содержащие не более 1,8—2,8% белка. На поверхности более концентрированных гелей, а также зелей термолизованной желатины в результате взаимодействия с танидами возникает непроницаемая для них пленка. Эта мембрана проницаема для воды, большей части солей, а также для многих кислотных и основных красителей. Прямые красители через нее не диффундируют.

Концентрация желатинового студня, при которой прекращается образование полупроницаемой мембраны и таниды приобретают способность к диффузии в структуру геля, зависит от вида растительного дубильного вещества. Чем выше желатиновое число танидов, тем ниже концентрация студня, при которой наблюдается появление полупроницаемой мембраны. Особенно высоким желатиновым числом, а также повышенной способностью к образованию мембраны на поверхности студня отличаются таниды еловой коры.

Изучение взаимодействия между коллагеном и растительными дубильными веществами сильно затруднено тем, что они очень медленно проникают в микроструктуру дермы, главным образом в результате сорбции белковыми молекулами на путях диффузии.

Для устранения осложнений, возникающих в связи с медленным проникновением танидов в микроструктуру дермы, для исследования закономерностей сорбции и фиксации танидов коллагеном целесообразно использовать гольевой порошок. Этот препарат применяется также для количественного определения танидов. При анализе растительных дубильных веществ в систему вносится очень большой избыток гольевого порошка. Поэтому сорбция всех танидов в этих условиях обычно завершается через 10 мин. взаимодействия. Вместе с растительными дубильными веществами гольевой порошок сорбирует и некоторое количество сопутствующих им примесей. Наличие в системе значительных количеств этих последних в некоторых случаях препятствует поглощению танидов измельченным препаратом коллагена.

Часть растительных дубильных веществ, сорбированных гольевым порошком в условиях анализа, а также поглощенные им нетаниды можно удалить из продукта взаимодействия путем промывки водой.

Соотношение между количеством танидов, сохраняющих связь с коллагеном после промывки, и общим количеством веществ, сорбированных гольевым порошком в условиях анализа, зависит от вида растительного дубильного вещества.

Если количество танидов в системе превышает 20—45% (в зависимости от вида экстракта) от веса белка, между сорбированным и растворимым дубильным веществом устанавливается приближенное равновесие, которое в опытах с гольевым порошком достигается через несколько суток взаимодействия.

При значительном избытке таннидов в растворе гольевой порошок сорбирует несколько более 200 г дубящего вещества на 100 г белка, т. е. примерно одну молекулу на 10 аминокислотных остатков в структуре коллагена.

Для описания сорбционного равновесия между таннидами и коллагеном можно использовать выражение, аналогичное уравнению сорбционной изотермы по Лангмюру. При этом, однако, всегда следует учитывать, что взаимодействие белков с растительными дубильными веществами осложняется многими вторичными процессами. Неудивительно поэтому, что при повышении равновесной концентрации таннидов в растворе форма сорбционной кривой несколько искажается.

Танниды сорбируются коллагеном только в средах, обладающих протонодонорными функциями. Из спирта или ацетона растительные дубильные вещества коллагеном не сорбируются.

При обработке продукта взаимодействия коллагена с растительными дубильными веществами водой часть таннидов из кожи извлекается. Между жидкостью и кожей довольно быстро устанавливается равновесие, которое может быть сдвинуто в сторону дальнейшего извлечения дубящих веществ из дермы путем смены воды. Промывка может быть прерывистой (при экстрагировании таннидов последовательно сменяемыми объемами воды) или непрерывной (в токе жидкости).

На кривой прерывистого экстрагирования таннидов имеется два излома (критические точки), свидетельствующие о том, что существует несколько типов связывания молекул растительных дубильных веществ в структуре кожи.

Прочность связи между белком и сорбированными таннидами, характерная для каждого из этих типов, различна.

Танниды, присутствующие в выдубленной коже, обычно подразделяются на три группы: а) легко вымываемые; б) слабо связанные; в) прочно связанные.

Количество легко вымываемых таннидов зависит от конечной концентрации дубящего раствора. Для определения количества слабо связанных таннидов экстрагирование водой производится либо до исчезновения в промывной жидкости реакции с желатиной и солями трехвалентного железа, либо до второй (от центра пересечения осей координат) критической точки на кривой прерывистого выщелачивания. Оба эти метода разграничения слабо связанных и прочно фиксированных таннидов дают примерно совпадающие результаты.

Часть таннидов, прочно связанных с коллагеном, можно извлечь из кожи путем обработки водными растворами мочевины и уксусной кислоты, а также рядом органических жидкостей.

Экстрагированию таннидов, сорбированных коллагеном, сильно способствует набухание кожи. Поэтому в среде безводных органических жидкостей, не вызывающих набухания коллагена, из кожи

всегда извлекается много меньше дубящих веществ, чем после обработки смесями этих растворителей с водой.

Путем обработки растворами соды продукта взаимодействия коллагена и танинов из него можно извлечь больше связанных веществ, чем при экстрагировании в среде органических жидкостей или их смесей с водой.

Использованная литература к главе XI

1. Михайлов А. Н., Коллоидная химия танинов, Гизлегпром, 1935.
2. Пасынский А. Г., Сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
3. Hougovitz F., Chemistry and Biology of Proteins, 1950.
4. Ребиндер П. А., Поспелова К. А., Конспект лекций по коллоидной химии, изд. МГУ, 1950.
5. Жигач К. Ф., Ребиндер П. А., «Журнал физической химии», т. 13—94, 1939.
6. Путилова И. Н., Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Госхимиздат, 1952.
7. Колякова Г. Е., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. III, 1934, стр. 382.
8. Михайлов А. Н., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. II, 1932, стр. 67.
9. Cheshire A., JSLTC, 1938, стр. 432; 1941, стр. 1; 1943, стр. 123 и 145.
10. Талмуд Д. Л., «Журнал физической химии», т. V—1062, 1934.
11. Талмуд Д. Л., Z. Phys. Ch. (A), т. 156—237, 1931.
12. Ребиндер П. А. и Поспелова К. А., Вступительная статья в книге Клейтон В., «Эмульсии», Иноиздат, 1950.
13. Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н., «Журнал физической химии», т. II—768, 1931.
14. Пчелин А. А., Сборник работ ЦНИКП, № 9, стр. 150, 1936.
15. Лютин Л. В., «Журнал физической химии», т. VI—302, 1933.
16. Дубинин М. М., Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.
17. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., «Акта физико-химика», т. 4—647, 1936.
18. Parks L., Wagnes C., JALCA, 1943, стр. 332.
19. Shuttlesworth S., JALCA, 1952, стр. 603.
20. Шилов Н. А., Z. Phys. Ch., т. 150—31, 1930.
21. Лепинь Л. К., «Успехи химии», т. 9—533, 1940.
22. Песков Н. П., Соколов С. И., Сборник «Дубильные материалы СССР», II—246, 1932.
23. Stiasny E., Coll., 1924, стр. 23; Vagda Jahresberichte, 1930, стр. 47.
24. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия танинов, ЦНИКП, 1940.
25. Лютин Л. В., «Журнал физической химии», т. VI—373, 1933.
26. Халапсица Е. В., Сборник «Исследования по физико-химии технических суспензий», под ред. П. А. Ребиндера, Госхимтехиздат, 1933.
27. Лютин Л. В., Коллоидно-химические основы применения глинистых растворов в буровой технике, Госгеолиздат, 1941.
28. Лютин Л. В., Стабилизация минеральных суспензий, Госгеолиздат, 1947.
29. Ребиндер П. А., Липец М. Е., Римская М. М., Таубман А. В., Физико-химия флотационных процессов, 1933.
30. Эйгелес М. А., Исследования по флотации неметаллических ископаемых, Госгеолиздат, 1940.
31. Серб-Сербина Н. И. и Дубинский В. Г., «Журнал физической химии», т. V—1186, 1934.

32. Григорьев Н. Д., «Журнал прикладной химии», т. 4—985, 1931.
33. Ермоленко Н. Ф., Журомская Н. М., «Журнал прикладной химии», т. X—2008, 1937.
34. Бялецкая М., Труды института строительных материалов (ВИСМ), 1932, вып. 6, стр. 45.
35. Ребиндер П. А., «Диспергирование», Большая советская энциклопедия, 2-е изд., т. 14, 1952.
36. Ребиндер П. А., Жигач К. Ф., Шрайнер Л. А., Понижение твердости при бурении, изд. Академии наук СССР, 1944.
37. Ребиндер П. А., «Журнал технической физики», т. II—726, 1933.
38. Санин А., Koll. Z., т. X—82, 1912.
39. Жуков И. И., Коллоидная химия, ч. 1, изд. ЛГУ, 1949.
40. Воюцкий С. С., Рациональные методы очистки и сульфитирования растительных дубильных экстрактов, Гизлепром, 1937.
41. Коноваленко П. С., «Известия ЦНИКП», № 4, 1932, стр. 20.
42. Садов Ф. И., Викторов П. П., Корчагин М. В., Матецкий А. И., Химическая технология волокнистых материалов, Гизлепром, 1952.
43. Штраусберг Р. В., Розов З. С., Бюллетень НИТИ, № 2, 1932, стр. 12.
44. Зусман М. Н., Бюллетень НИТИ, № 2, 1932, стр. 21, № 12, стр. 39.
45. Чиликин М. М. и Чиликин М. Н., Бюллетень НИТИ, № 2, 1939, стр. 26.
46. Stocks H., JSLTC, 1925, стр. 315; 1926, стр. 409.
47. Freudenberg K., Tannin, Cellulose, Lignin, 1933; Coll. 1933, стр. 353.
48. Elöd E., Thompson F., Stiasny Festschrift, 1936, стр. 41 и 390.
49. Bungenberg de Jong H. G., Coll. Beih., т. 36—123, 1932; т. 39—105, 1933; Proc. Acad. Amsterdam, т. 41—646, 1938.
50. Морозов А. А. и Алексеенко В. И., «Журнал прикладной химии», т. VI—869, 1933.
51. Nierenstein M., JSLTC, 1943, стр. 48; 1945, стр. 48.
52. Haller W., Koll Z., т. 23—100, 1918.
53. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.
54. Rideal E., Schulman J., Cockbain E., Proc. Roy. Soc. (B), т. 122—29 и 46, 1937; Trans. Farad. Soc., т. 35—716 и 1266, 1939.
55. Кизель А. и Кирьянова Е., «Биохимия», т. VI—280, 1941.
56. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 2, 1950, стр. 25.
57. Роговин З. А., Химия и технология искусственного волокна, Гизлепром, 1952.
58. Пакшвер А. А., Манкаш Е. К., Сборник «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», изд. Академии наук СССР, 1952.
59. Batzer H., Makromol. Ch., т. 7—320 и 328, 1952; т. 8—183, 1952.
60. Grassmann W., Coll. 1937, стр. 530.
61. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», т. 51—40, 1920.
62. Bergmann M., Coll. 1926, стр. 488.
63. Садиков В. С., Курс биологической химии, КУБУЧ, 1935.
64. Ракузин М. А., Кожа как амфотерный и коллоидный протеин, изд. Кожевенного синдиката, 1923.
65. Gustavson K., Biochem. Z., т. 311—347, 1942; JALCA, 1947, стр. 13.
66. Опарин А. И. и Курсанов А. Л., Biochem. Z., т. 209—181, 1929.
67. Матвеева О. В., Михайлов А. Н., Научно-исследовательские труды ЦНИКП, № 19, 1951, стр. 26.
68. Page R., JALCA, 1928, стр. 495; 1931, стр. 143; 1932, стр. 432; 1933, стр. 93; Stiasny Festschrift, 1937, стр. 282; JSLTC, 1942, стр. 71; 1944, стр. 156; 1947, стр. 338.
69. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлепром, 1949.
70. Toth G., Coll., 1939, стр. 439.
71. Соколов С. И., Крейндель Э. Л., Гуткина Е. Л., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932, стр. 378.

72. Соколов С. И., Сборник «Физико-химия коллагена, таннидов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941.
73. Песков Н. П., Золотарева З. В., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. III—310, 1934.
74. Михайлов А. Н., Берлин М. И., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. III—343, 1934.
75. Арбузов Г. А., Сборник работ ЦНИКП, № 8, 1936, стр. 732.
76. Möller W., Koll. Z., т. 19—205, 1916.
77. Вальден П., Z. f. Phys. Ch., т. 10—699, 1892.
78. Тамманн Г., Z. f. Phys. Ch., т. 10—254, 1892.
79. Павлович П. И., Дубильные экстракты, изд. Северо-Кавказского Госкомбината, 1928.
80. Рубинштейн Д. Л., Физическая химия, изд. Академии наук СССР, 1940.
81. Костин Н. П., Общая технология кожи, ч. I, 2-е изд., Гизлегпром, 1939.
82. Пчелин В. А., Сборник «Совещание по белку», изд. Академии наук СССР, 1948, стр. 83.
83. Langmuir I., JACS, т. 60—2803, 1938.
84. Пчелин В. А., Поверхностные свойства белковых веществ, Гизлегпром, 1951.
85. Залькинд Ю. С. и Егоркин Н. И., «Вестник Всероссийского общества кожевенных заводчиков», 1916, стр. 160.
86. Садиков В. С., Труды ГИПХ, 1927, стр. 64 и 102; Coll. 1927, стр. 36.
87. Татарская Р. Н., «Вестник кожевенной промышленности», № 10, 1928, стр. 508; № 11—12, стр. 607; Coll. 1928, стр. 463.
88. Всесоюзный Единый метод исследования в кожевенном производстве (ВЕМ), Анализ дубильных материалов и экстрактов, Гизлегпром, 1939.
89. Вильсон Д. А., Химия кожевенного производства, ч. 1, Гизлегпром, 1932.
90. Chamberg R., JSLTC, 1925, стр. 57; Bull. AFCIC, 1950, стр. 1 и 71.
91. Садиков В. С., Biochem. Z., т. 210—296, 1929.
92. Шименович С. Б., «За овладение техникой в кожевенном производстве», № 1, 1931, стр. 32.
93. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
94. Воюцкий С. С., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 3, 1934, стр. 28.
95. Красухин М. Н., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 4, 1936, стр. 139.
96. Леванидов Л. Я., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 4, 1936, стр. 127.
97. Якимов П. А. и Коялович К. Б., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932, стр. 322.
98. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., Сборник работ ЦНИКП, № 6, 1934, стр. 114.
99. Михайлов А. Н., Зобина Е. А., Красникова Н. С., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932, стр. 347.
100. Lollar R., JALCA, 1943, стр. 51; 1944, стр. 7; 1946, стр. 281.
101. ГОСТ 938-45, Кожевенные фабрикаты, правила приемки и испытания.
102. Басс И. Б., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТ-кожобувмех, 1947.
103. Ремик А., Электронные представления в органической химии, Иноиздат, 1950.
104. Поварнин Г. Г., Coll., 1914, стр. 633 и 659.
105. Merrill H. B., JALCA, 1947, стр. 536; 1948, стр. 481; 1949, стр. 54.
106. Sgatter F., Coll., 1934, стр. 45 и 609; 1935, стр. 420; 1936, стр. 66; 1939, стр. 453.
107. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 83.

108. Laughlin G., Theis E., Chemistry of Leather Manufacture, 1945.
 109. Бродецкий Н. Б. и Хренников Н. С., Справочная книга для лабораторий кожевенного производства, Гизлегпром, 1950.
 110. Foreman G. и Thompson I., JSLTC, 1940, стр. 408.
 111. Stather F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 1951.
 112. Бреслер С. Е., «Биохимия», т. XIV—181, 1949.
 113. Поварнин Г. Г., «Вестник кожсindikата», № 8—9, 1922, стр. № 6—8, 1923, стр. 29; № 1, 1924, стр. 104; № 7—8, стр. 245.
 114. Marriott R., JSLTC, 1932, стр. 16.
-

ГЛАВА XII

ХАРАКТЕРИСТИКА ДУБЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТАННИДОВ

1. ДИФфуЗИЯ ТАННИДОВ В МИКРОСТРУКТУРУ ДЕРМЫ

Скорость проникновения растительных дубильных веществ в голье очень незначительна.

Если обработке таннидами в водной среде подвергается неподвижный полуфабрикат, для полного прокраса голья толщиной в 5 мм требуется не менее 15 суток [1].

В момент завершения прокраса средние слои дермы содержат значительно меньше таннидов, чем наружные [2]. Чтобы достигнуть достаточно равномерного распределения дубящих веществ по слоям неподвижного полуфабриката, требуется значительно больше времени, чем для прокраса [3].

Как уже было отмечено в главе II, Б. М. Штыкан в результате опытов, проведенных на ленинградских кожевенных заводах, установил, что в начальный период дубления разбавленными растворами таннидов для характеристики скорости их диффузии в голье можно применить уравнение [4]:

$$a \sqrt{2D't}, \quad (II, 6)$$

где: a — толщина слоя голья (в см), прореагировавшего с таннидами за время t (в сутках); D' — коэффициент диффузии в голье [2].

Формула (II, 6) может быть использована для характеристики проникновения таннидов в дерму только в том случае, если дублению подвергаются сравнимые образцы голья. Чем плотнее их микроструктура, тем медленнее проникают в нее танниды. Сосочковый слой дермы отличается более рыхлым строением, чем сетчатый [3].

Поэтому танниды диффундируют в голье со стороны поверхности, с которой был удален эпидермис, быстрее, чем с противоположной [2]. Удаление из полуфабриката глобулярных (межуточных) белков путем зольения способствует ускорению диффузии таннидов [5].

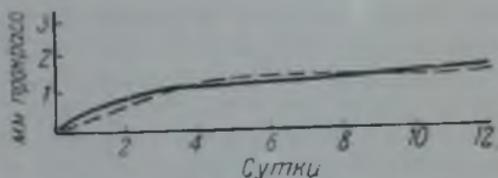


Рис. 131. Прокрас голья разбавленным раствором таннидов ивовой коры; пунктирная линия — экспериментальные данные, сплошная линия — глубина прокраса, рассчитанная по формуле (II, 6)

Кривые на рис. 131 показывают, что значения, вычисленные по формуле (II, 6), характеризующие проникновение в сравнимые образцы голяя различных таннидов в начальный период их взаимодействия, хорошо согласуются с экспериментальными данными. При увеличении продолжительности дубления коэффициент D' постепенно падает [6].

Значения коэффициентов диффузии в нейтральное голье различных таннидов при концентрации 4,5% приводятся в табл. 161 [7].

Таблица 161

Коэффициенты диффузии в нейтральное голье и желатиновые числа различных таннидов (рН естественный)

Вид дубителя	D' в $\text{см}^2/\text{сутки}$	Желатиновое число
Экстракт еловой коры	0,0048	426
древесины дуба	0,0101	230
квебрахо, несulfитированный	0,0101	210
Квебрахо sulfитированный	0,0185	172
Мимоза	0,0161	156
Валонья	0,0195	136
Гамбир	0,0248	132

Цифры табл. 161 подтверждают, что между скоростью диффузии в микроструктуру дермы различных таннидов и их сорбцией желатиной имеется обратная зависимость.

Желатиновое число характеризует сорбционную емкость изолированных молекул коллагена по отношению к таннидам. В структуре коллагена между молекулами диффундирующих таннидов и молекулярными цепями коллагена, ограничивающими пути диффузии, возможен такой же контакт, как между частицами дубителя и белка в зольях желатины. Поэтому повышенное желатиновое число того или другого растительного дубильного вещества свидетельствует о том, что оно сорбируется на путях диффузии в структуру коллагена в больших количествах, чем танниды, для которых характерен более низкий желатиновый показатель. Таким образом, усиление сорбции таннидов коллагеном замедляет их диффузию в голье. Следовательно, ослабление связывания частиц растительного дубильного вещества белком дермы должно способствовать ускорению прокраса.

Сквозной прокрас неподвижного голяя из кожного покрова быка экстрактом квебрахо, растворенным в воде, продолжается не менее 2 недель. Если использовать для обработки раствор квебрахо в ацетоне или метилом спирте, равномерное распределение таннидов в толще дермы завершается в 2 суток [8]. Как показано в предыдущей главе, танниды, растворенные в ацетоне, коллагеном

почти не сорбируются. Поэтому такой полуфабрикат еще нельзя называть выдубленной кожей.

Если непосредственно после пропитки дермы ацетоновым раствором танидов подвергнуть ее интенсивной промывке водой при разминании (например, в барабане), большая часть дубящих веществ легко извлекается.

Чтобы растительные дубильные вещества связались с коллагеном, необходимо вытеснить ацетон водой. Это достигается погружением полуфабриката в воду или пикельную смесь на несколько суток. Если полуфабрикат в этой стадии обработки не подвергается разминанию, выдубленные таким образом кожи содержат примерно столько же сорбированных танидов, как и обработанные без применения органических растворителей.

В соответствии с общими закономерностями процесса диффузии повышение температуры и концентрации раствора танидов увеличивает скорость их проникновения в голье. Это показано на рис. 132 [3].

Аналогичный эффект приводит повышение рН раствора растительных дубильных веществ [9].

Работы ряда советских исследователей показывают, что прокрас дермы ускоряется в результате сульфитирования танидов [10]. Это подтверждают также данные, которые приведены в табл. 161.

Существует предположение, что обогащение раствора растительных дубильных веществ не-

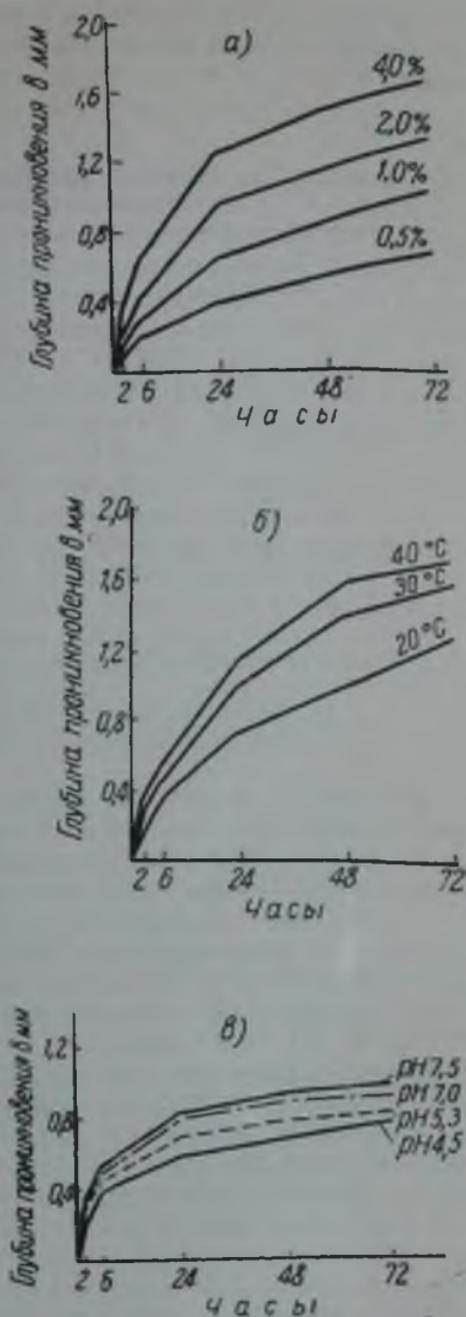


Рис. 132. Влияние концентрации (а), температуры (б) и активной кислотности (в) дубящего раствора на скорость прокраса голья танидами

таннидами уменьшает продолжительность сквозного прокраса полуфабриката [11]. Данные, которые приведены в табл. 162, показывают, что эта точка зрения экспериментально не подтверждается [3].

Таблица 162

Зависимость скорости прокраса полуфабриката от содержания таннидов в дубящем растворе

Дубильный экстракт	Содержание таннидов в % от таннидов	D^1 в см ³ /сутки
Еловой коры	70	0,0054
	140	0,0054
	210	0,0072
	280	0,0050
Дубовой древесины	47	0,0193
	94	0,0188
	141	0,0180
	188	0,0170
Квебрахо сульфитированный	9	0,0352
	18	0,0352
	27	0,0352
	36	0,0365

Исходя из отмеченной выше обратной зависимости между скоростью диффузии таннидов в голье и значениями желатинового числа, можно ожидать, что фракции растительных дубильных веществ, содержащие более крупные молекулы, будут прокрашивать голье медленнее, чем растворы более мелких частиц того же экстракта. Это предположение полностью подтверждается экспериментальными данными. Например, скорость диффузии в голье таннидов дубового экстракта возрастает в результате предварительного удаления из раствора наименее устойчивой фракции растительного дубильного вещества. Результаты этого опыта, заимствованные из работы Л. Я. Леванидова, приводятся ниже [12].

Глубина покрашенной зоны в процентах от толщины голья через 8 суток дубления раствором дубового экстракта, не содержащего фракции таннидов, легко выпадающих в осадок, — 56%. Тот же показатель для полуфабриката, обработанного в растворе дубового экстракта в присутствии упомянутой выше фракции — 41%.

Если поместить голье, обладающее достаточно плотной микроструктурой в дисперсию той части таннидов дубовой древесины, которые легче всего выпадают в осадок, можно обнаружить, что независимо от продолжительности дубления средние слои дермы вообще не прокрашиваются — происходит задуб [13].

Это явление наблюдается не только при обработке голья фракциями того же экстракта, имеющими низкую агрегативную устойчивость, но и во всех других случаях, когда для дубления используются таниды, обладающие очень высоким желатиновым числом [1].

Разрез полуфабриката в процессе нормальной диффузии танидов и после образования задуба сильно различается. В этом последнем случае по краям непродубленного слоя в толще дермы можно заметить характерные темные полосы, образовавшиеся вследствие избыточного отложения танидов на путях диффузии. Чаще задуб наблюдается при обработке голья, обладающего плотной микроструктурой, растворами экстракта еловой коры. Как показывают цифры табл. 161, для этого дубителя характерно особенно высокое желатиновое число, т. е. повышенная сорбция танидов в зонах их соприкосновения с молекулами белка.

Если голье находится в состоянии кислотного нажора, замедление прокраса и даже образование задуба наблюдается не только при использовании дубящих веществ еловой коры, но и других танидов. Эти осложнения отпадают в результате устранения кислотного набухания полуфабриката, что достигается добавлением дубящий раствор при pH 3 0,2 г-экв нейтральных солей [14].

2. ДОСТУПНОСТЬ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ДЛЯ МОЛЕКУЛ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Осложнения, возникающие при обработке дермы растительными дубильными веществами, обусловлены не только замедленной диффузией, но и тем, что при дублении танидами коллагена количество функциональных групп белка, участвующих в сорбционном взаимодействии, всегда меньше, чем при осаждении частиц из свежеприготовленных зелей желатины. В таких растворах в основном содержатся изолированные белковые молекулы [15]. Поэтому все функциональные группы частиц желатины, имеющие сродство к танидам, могут с ними реагировать.

При старении зелей желатины происходит ассоциация белковых молекул. При этом возникают частицы, которые можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа [16]. К функциональным группам белка, расположенным во внутренней зоне этих ассоциированных частиц, молекулы растительных дубильных веществ приблизиться уже не могут. Поэтому в результате старения зелей желатины количество танидов, фиксируемых белком, снижается (глава XI). После разрушения ассоциированных белковых частиц путем повышения температуры раствора желатиновое число снова приобретает исходное значение.

Моделью элемента белковой структуры, во внутренние зоны которой таниды не проникают, может служить шарик достаточно концентрированного желатинового студня, погруженный в раствор

растительного дубильного вещества. Как описано в предыдущей главе, в результате реакции с танидами функциональных групп белка, расположенных на поверхности студня, образуются мембраны, непроницаемые для частиц дубителя. Таким образом, распределение танидов в структурированных золях и в студнях желатины существенно отличается от распределения простейших электролитов, формальдегида и других веществ, которые соприкасаются и реагируют со всеми функциональными группами белка в результате беспрепятственной диффузии в межмолекулярных промежутках [15].

Многочисленные работы советских исследователей показали, что и в тонкой структуре кожи, выдубленной танидами, всегда остаются зоны, белковые молекулы которых с частицами растительных дубильных веществ не соприкасаются [1, 2, 17, 18]. Размеры этих зон зависят от природных особенностей структуры коллагена, от воздействий, которым они подвергались при получении голья, а также от условий дубления и вида растительного дубильного вещества. Отсутствие полной проницаемости всех межмолекулярных промежутков в тонкой структуре коллагена для частиц танидов особенно наглядно показали Н. П. Песков и С. И. Соколов в результате исследования сорбции гольевым порошком

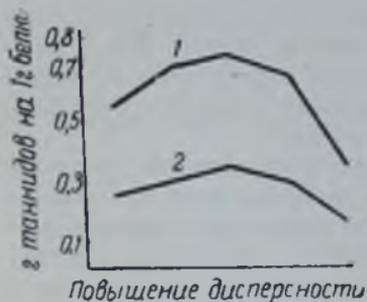


Рис. 133. Влияние размеров частиц в растворах фракций танидов квебрахо на их сорбцию (1) и фиксацию (2) гольевым порошком

фракций растительного дубильного вещества квебрахо, содержащих частицы разного молекулярного веса [19].

В предыдущей главе было отмечено, что с увеличением молекулярного веса частиц дубителя желатиновое число танидов возрастает. Если бы молекулы дубильного вещества квебрахо в результате диффузии в гольевой порошок могли приблизиться ко всем функциональным группам структуры коллагена, имеющим к ним сорбционное сродство, можно было бы по аналогии с желатиной ожидать, что максимальный привес обнаружит препарат, обработанный фракцией дубителя с наибольшим молекулярным весом.

В действительности, с увеличением размера частиц танидов зоны структуры коллагена, в которые они не проникают, постепенно расширяются. Поэтому вес гольевого порошка после сорбции самых крупных молекул танида квебрахо увеличивается в меньшей степени, чем после обработки фракциями растительного дубильного вещества квебрахо, содержащими частицы среднего молекулярного веса. Это показано на рис. 133.

Аналогичные результаты Н. П. Песков и С. И. Соколов получили при исследовании сорбции фракций танида квебрахо углем, активированным азотной кислотой по методу М. М. Дубинина [20].

Эти данные приводятся в табл. 163.

Таблица 163

Сорбция активированным углем фракций танида квебрахо, обладающих различным молекулярным весом

Фракции	Сорбция танинов в 2'2 сорбента	Количество танинов, сохраняющих связь с углем после промывки
I (самые крупные частицы)	0,109	0,061
II	0,142	0,093
III	0,234	0,033
IV (самые мелкие частицы)	0,166	0,018

Уголь, использованный Н. П. Песковым и С. И. Соколовым, был очень мелкопористым. Если бы размеры ультрапор угля в одинаковой степени допускали проникновение в них всех частиц танинов, независимо от их молекулярного веса, можно было бы ожидать наибольшей сорбции низкодисперсной фракции. В действительности, более крупные частицы растительных дубильных веществ в более узкие поры проникнуть не могут. Поэтому максимальное связывание танинов углем, так же как и коллагеном, достигается при обработке фракциями танинов, содержащими частицы среднего молекулярного веса.

Неполная доступность тонкой структуры коллагена для растительных дубильных веществ и особенно для наиболее крупных молекул неразрывно связана с их сорбцией на путях диффузии, с образованием полупроницаемых мембран на поверхности студня желатины и с явлениями задуба в микроструктуре голья.

В зоны тонкой структуры коллагена, на периферии которых произошло связывание более крупных молекул растительного дубильного вещества, частицы танинов с меньшим молекулярным весом не проникают. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [21].

Раствор экстракта коры мимозы был разделен путем диализа на фракции различной преобладающей степени дисперсности. Растворы этих фракций применялись для дубления гольевого порошка. При этом выяснилось, что совершенно различные результаты получаются в тех случаях, когда гольевой порошок сперва обрабатывается танидами фракции, содержащей мелкие частицы, а затем крупные, и наоборот. В первом случае коллаген сорбирует больше танинов, чем во втором.

Явление задуба микроструктуры дермы при диффузии в нее танинов свидетельствует также о пониженной доступности тонкой структуры коллагена для молекул растительных дубильных веществ.

Эта связь особенно отчетливо обнаруживается при изучении дубящих свойств таннидов еловой коры. Как уже было отмечено, их диффузия в плотное голье обычно приводит к появлению задуба. Если обрабатывать таннидами еловой коры гольевой порошок или, например, рыхлую дерму кожного покрова теленка, никакого задуба микроструктуры обнаружить не удастся, но повышенная неравномерность распределения молекул растительного дубильного вещества в тонкой структуре коллагена сохраняется.

Если бы эта последняя была доступна для таннидов еловой коры в такой же степени, как и для других таннидов, можно было бы ожидать, что дубильное вещество ели будет сорбироваться гольем в количествах, превышающих более чем в 2 раза поглощение таннидов древесины квебрахо, дуба и т. д. Их желатиновое число наповину меньше. В действительности танниды еловой коры сорбируются гольем примерно в таких же количествах, как и другие растительные дубильные вещества. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные, полученные в результате обработки различными таннидами голья опойка (дубление проводилось в одинаковых условиях) [3].

Т а н н и д ы	Количество г таннидов, сорбированных 100 г белка
Еловой коры	60,2
Древесины квебрахо	64,0
То же после сульфитирования	50,1
Древесины дуба	59,1
Гамбира	30,4
Листьев сумаха	58,1

Чем меньше доступность тонкой структуры коллагена для равномерного распределения таннидов, тем большее количество молекулярных цепей белка не соприкасается с частицами дубителя. Поэтому гольевой порошок, выдубленный таннидами ели, набухает в HCl на 246%, а аналогичный препарат, обработанный ивовым экстрактом, увеличивается в весе после подкисления лишь на 134% [22].

Путем осаждения спиртом из раствора таннидов еловой коры можно выделить часть дубильного вещества, присутствие которой вызывает образование задуба [14]. В результате неравномерного распределения в тонкой структуре коллагена танниды этой фракции сорбируются гольевым порошком в значительно меньшем количестве, чем дубильные вещества, диффундирующие в голье без осложнений.

Вес таннидов (в г), сорбированных 100 г белка из раствора фракции таннидов еловой коры.

Вызывающей появление задуба голья	52,3
Диффундирующей в дерму без появления задуба	83,1—129,6

Рассмотренные данные подтверждают возможность неравномерного распределения растительных дубильных веществ в тонкой

структуре коллагена, но они еще недостаточны для решения вопроса о том, существуют ли такие условия, при которых хотя бы некоторые растительные дубильные вещества или отдельные их фракции беспрепятственно диффундировали между всеми молекулярными цепями обводненного белка дермы. Повидимому, при обработке коллагена таннидами, в отличие от дубления формальдегидом, равномерное распределение частиц дубящего вещества невозможно.

Молекулы таннидов имеют большие размеры. Поэтому в случае «предельного дубления» коллагена можно было бы ожидать такого же полного изменения расстояний между молекулярными цепями волокнистого белка дермы, приводящего к искажению рентгенограммы коллагена, какое, по данным С. И. Соколова, происходит при взаимодействии таннидов с частицами золя желатины [23].

Результаты рентгенографического исследования показывают, что после обработки таннидами значительных изменений в тонкой структуре коллагена не происходит (глава II).

В некоторых случаях обработка волокнистого белка дермы растительными дубильными веществами приводит к изменению знака собственного двойного лучепреломления пучков [14]. Это явление не связано с равномерностью распределения таннидов в тонкой структуре коллагена.

Аналогичный эффект производят растворы простейших фенолов [15].

Аномальное собственное двойное лучепреломление обработанных таннидами пучков коллагена после их промывки водой исчезает. Это подтверждает, что обнаруженное явление обусловлено присутствием фенолов, сопутствующих растительным дубильным веществам [2, 24].

3. ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ И ФИКСАЦИИ ТАННИДОВ ОТ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ КОЛЛАГЕНА И ВОЗДЕЙСТВИЯ, КОТОРЫМ ОН ПОДВЕРГАЛСЯ ПЕРЕД ДУБЛЕНИЕМ

В рассмотренных выше случаях взаимодействия растительных дубильных веществ с коллагеном преобладающей причиной, от которой зависело изменение количества сорбированных таннидов, была неодинаковая доступность для них тонкой структуры волокнистого белка дермы. В этих условиях количество сорбционных центров коллагена, участвующих во взаимодействии с растительными дубильными веществами, определяется в основном их пространственным расположением, т. е. тем, насколько молекулы таннидов могут приблизиться к соответствующим функциональным группам структуры белка.

Допустим, что эти пространственные препятствия исчезнут. В результате такого, практически неосуществимого упрощения системы, количество сорбированных таннидов увеличится.

Однако их общее поглощение все же не может достигнуть значений, характерных для продукта реакции растительных дубильных веществ с желатиной, свежеприготовленные растворы которой содержат отдельные белковые молекулы.

В структуре коллагена аналогичные молекулярные цепи связаны друг с другом. В образовании этих внутримолекулярных связей участвуют те же функциональные группы белка, которые взаимодействуют с фенольными гидроксильными группами молекул таннидов, т. е. пептидные группы и другие атомные группировки, содержащие азот или кислород [15].

Таким образом, большая или меньшая часть сорбционного средства функциональных групп коллагена, содержащих кислород или азот, израсходована на образование связей между молекулярными цепями самого белка и поэтому в присоединении таннидов не участвует. Количество таких заблокированных центров сорбционного взаимодействия по отношению к общему числу реагирующих с таннидами функциональных групп изолированных молекул белка зависит от обработок, которым подвергался коллаген до дубления, а также от степени его набухания. Поэтому очень часто трудно дифференцировать влияние на сорбцию таннидов доступности тонкой структуры коллагена и количества сорбционных центров, не обладающих реакционной способностью в результате взаимодействия между смежными молекулами белка.

В воздушносухое, ороговелое голье танниды вообще не проникают. В этих условиях они фиксируются только в поверхностных слоях дермы. Для распределения растительных дубильных веществ в толще полуфабриката необходимо произвести его обводнение. При взаимодействии коллагена с водой увеличивается расстояние между элементами его структуры (т. е. ее доступность для распределения дубителя) и в то же время частично нарушается взаимодействие между смежными молекулярными цепями белка, что приводит к увеличению числа сорбционных центров, участвующих в присоединении таннидов.

Белки шерсти и шелка, которые набухают в воде много меньше, чем коллаген, сорбируют незначительное количество растительного дубильного вещества только на внешней поверхности волокна.

Фиброин шелка, диспергированный в водной среде, присоединяет большое количество таннидов.

Доступность тонкой структуры коллагена для распределения в ней таннидов увеличивается по мере набухания дермы. Вместе с тем растет и количество сорбционных центров, не участвующих во взаимодействии между смежными молекулами белка.

Увеличение степени набухания коллагена обычно приводит к росту сорбции таннидов. Обводнению волокнистого белка дермы способствует его измельчение.

Поэтому гольевой порошок сорбирует больше таннидов, чем

исходное голье, не подвергнутое размалыванию. Связывание растительных дубильных веществ возрастает также при увеличении гонкости помола коллагена. Это показано в табл. 164 [2].

Таблица 164

Сорбция таннидов порошком разной степени измельчения

Танниды	Количество г таннидов, сорбированных 100 г гольевого порошка	
	обычного измельчения	пылевидного
Квебрахо, сульфитированные	49,5	68,2
Экстракта дубовой древесины	50,3	70,2
• еловой коры	45,9	70,7

Частицы сухого гольевого порошка имеют значительно большую внешнюю поверхность, чем куски высушенного, ороговелого голья. Поэтому измельченная дерма, даже если она не подвергалась предварительной размочке, сорбирует значительное количество таннидов, но все же заметно меньше, чем гольевой порошок, предварительно размоченный в воде. Об этом свидетельствуют, например, следующие цифры, характеризующие взаимодействие таннидов дубового экстракта со 100 г гольевого порошка. Сухой порошок сорбировал 64,8 г таннидов и прочно связал 28,4 г. Обводненный порошок сорбировал 99,5 г и фиксировал 38,8 г.

При обработке таннидами сухого гольевого порошка взаимодействие осложнено набуханием, происходящим одновременно с дублением, препятствующим этому процессу. Поэтому результаты многочисленных исследований, в которых изучалась сорбция таннидов сухим гольевым порошком, нельзя считать характерными. Закономерности, обнаруженные при обработке таннидами сухого препарата измельченной дермы, при дублении порошка, предварительно набухшего в воде, часто не подтверждаются. В частности, концентрационная кривая сорбции таннидов сухим измельченным коллагеном проходит через максимум и далее при повышении концентрации раствора падает [25].

На кривых сорбции растительных дубильных веществ предварительно обводненным гольевым порошком этот «горб» отсутствует.

Помимо механического измельчения, увеличение степени набухания коллагена в воде, а также частичное нарушение связей между смежными молекулярными цепями белка может быть достигнуто, например, путем обработки мочевиной, роданатами, хлористым кальцием и некоторыми другими соединениями или ионами [15].

Особенно сильное уменьшение количеств межмолекулярных связей в структуре коллагена происходит в результате сваривания [15].

С. А. Павлов и другие исследователи показали, что упомянутые выше воздействия на коллаген вызывают увеличение сорбции таннидов [26, 27]. Некоторые результаты этих опытов приводятся в табл. 165 [27].

Таблица 165

Влияние разрушения связей между смежными молекулами в структуре коллагена на сорбцию таннидов

Коллаген в виде	Обработка препарата перед дублением	Количество г таннидов мимозы, сорбированных 100 г белка
Гольевого порошка	В воде (контроль)	52
" "	KCNS — 1 моль/л	81
" "	CaCl ₂ — 1 моль/л	78
" "	Сваривание при температуре 70°	84
Голья	В воде (контроль)	46
" "	" мочеvine 8 молей/л (37°)	80
" "	" уксусной кислоте 3 моля/л	69

Повышение связывания таннидов в результате обработки коллагена роданатом, хлористым кальцием, мочевиной и уксусной кислотой, а также после сваривания, обусловлено и увеличением количества сорбционных центров белка и в то же время ростом доступности его структуры для молекул растительного дубильного вещества.

Цифры, которые приводятся в табл. 166, показывают, что к увеличению сорбции таннидов коллагеном, так же как и упомянутые выше воздействия, приводит обработка голья щелочами при золенни, вызывающая частичное нарушение молекулярного взаимодействия в структуре волокнистого белка дермы и способствующая его набуханию [21, 28].

Цифры табл. 166 подтверждают, что после рыхления голья и гольевого порошка щелочами, соляной кислотой и хлористым кальцием наблюдается увеличение сорбции таннидов. После обработки этими соединениями неизмельченного голья растет только количество слабо связанных таннидов, в то время как вес прочно фиксированного дубителя даже несколько уменьшается или остается неизменным.

После обработки указанными выше веществами препарата коллагена, подвергнутого предварительному механическому раздроблению, сорбция таннидов увеличивается, как в результате роста количества дубящих веществ, прочно фиксированных, так и слабо связанных с белком.

Эти данные показывают, что соотношение между количеством растительных дубильных веществ, удаленных из кожи путем длительной промывки водой и сохраняющих связь с коллагеном после такой обработки, зависит от доступности тонкой структуры белка для распределения дубящих.

Таблица 166

Влияние воздействий, которым подвергался коллаген перед дублением, на сорбцию и фиксацию танидов мимозы

Обработка коллагена перед дублением	Количество танидов в г на 100 г белка		
	общая сорбция	прочное связывание	слабое связывание
Голье			
Без обработки химикатами	66,0	34,6	31,4
Золение СаО:			
14 суток	78,0	33,1	44,9
2 мес.	77,4	29,4	48,0
3 мес.	87,5	36,3	51,2
Обработка NaOH 0,1 N:			
14 суток	75,4	32,6	42,8
2 мес.	76,5	34,0	42,5
Обработка HCl 0,1 N:			
14 суток	76,2	28,7	47,5
2 мес.	77,2	31,0	46,2
Обработка CaCl ₂ 1 N:			
14 суток	73,2	29,0	44,2
2 мес.	73,6	29,6	44,0
Гольевой порошок			
Не обработанный химикатами перед дублением	88,2	38,8	59,4
Обработка NaOH 0,1 N:			
2 суток	138,5	45,7	92,8
14	149,3	51,9	97,4
Обработка HCl 0,1 N:			
2 суток	116,1	35,4	80,7
14	131,6	55,1	75,5

В неизмельченном голье сорбция происходит быстрее, чем фиксация, для осуществления которой молекулы дубящего вещества должны приблизиться к функциональным группам структуры белка, имеющим к ним наибольшее сорбционное сродство.

Усиленное разрыхление структуры коллагена путем механического размалывания или, например, в результате трехмесячного золения облегчает такое перераспределение сорбированных танидов, которое приводит к увеличению прочности их фиксации коллагеном.

4. ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ И ФИКСАЦИЮ ТАНИДОВ КОЛЛАГЕНОМ

Помимо доступности тонкой структуры коллагена для частиц танидов на их сорбцию и фиксацию влияет целый ряд других факторов: концентрация дубящего раствора, продолжительность и

температура обработки, соотношение между количеством коллагена и таннидов, активная кислотность среды и др.

В табл. 167 приводятся данные, которые характеризуют влияние на сорбцию и фиксацию таннидов дубовой древесины концентрации раствора и продолжительности дубления [29].

Таблица 167

Влияние концентрации таннидов и продолжительности дубления на сорбцию и фиксацию таннидов дубовой древесины в % от веса белка

Концентрация таннидов в %	Продолжительность дубления в сутках							
	1		3		21		42	
	сорбц.	фикс.	сорбц.	фикс.	сорбц.	фикс.	сорбц.	фикс.
0,7	60,2	40,6	64,2	46,3	70,2	53,4	72,4	54,7
1,35	68,0	41,6	72,6	47,5	75,2	52,8	76,8	54,8
2,70	78,0	45,5	79,2	45,8	80,8	48,8	82,6	54,8

Цифры табл. 167 свидетельствуют о том, что содержание прочно связанных таннидов приближается к максимальной их фиксации при меньшей начальной концентрации раствора, чем общее количество сорбированных веществ. Однако нет оснований полагать, как это делает Р. Пейдж, что количество прочно связанных таннидов вообще не зависит от их концентрации [21].

При увеличении продолжительности дубления возрастает и общий вес сорбированных веществ и содержание в коже фиксированных таннидов.

При очень длительном дублении постоянство количества слабо связанных таннидов достигается быстрее, чем максимальная фиксация. Практически эта последняя медленно нарастает в течение многих месяцев и даже лет дубления. Это показано на рис. 134 и 135 [21].

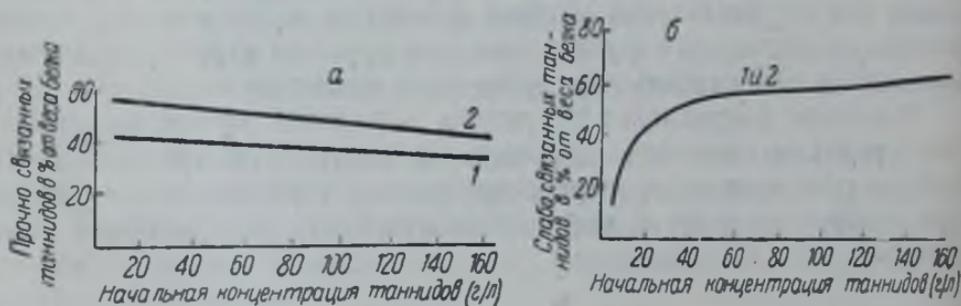


Рис. 134. Влияние концентрации раствора таннидов мимозы на их количество прочно (а) и слабо (б) связанное коллагеном после 6 час. (1) и 168 час. (2) дубления

Такое медленное приближение к равновесному состоянию в значительной степени обусловлено побочными процессами и, в част-

ности, дальнейшей конденсацией растительных дубильных веществ в растворе. В предыдущей главе было уже отмечено, что более крупные молекулы таннидов могут вытеснять из соединения с белком мелкие частицы дубителя. Повидимому, такой процесс замены мелких молекул крупными происходит при длительном дублении коллагена. Это подтверждается тем, что в результате обработки голяя в одном и том же растворе таннидов количество фиксированных дубящих веществ растет медленнее, чем при смене жидкости [21]. В этом последнем случае в систему вносятся все новые и новые порции частиц, обладающих значительным молекулярным весом. Поэтому процесс вытеснения мелких молекул протекает значительно интенсивнее.

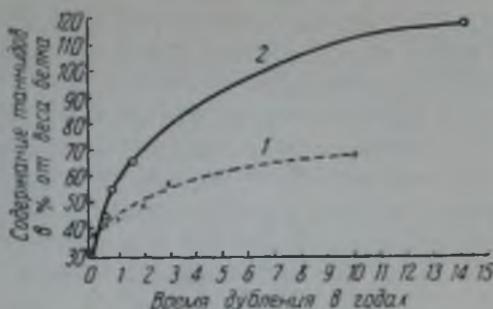


Рис. 135. Кинетика сорбции таннидов при дублении в одном первоначальном растворе (1) таннидов мимозы и при его многократной замене таннидными вытяжками такой же концентрации (2)

Кривые, изображающие изменение количества таннидов, фиксированных голяем в зависимости от продолжительности дубления в одном и том же растворе и в условиях смены дубящей жидкости, приведены на рис. 135 [21].

На этом рисунке показано, что в течение 15 лет дубления коллаген фиксировал 120 г таннидов на 100 г белка. Если принять, что молекулярный вес частиц фиксированного дубителя равен 2000, нетрудно подсчитать, что каждые 100 аминокислотных остатков структуры коллагена фиксируют около 5,6 молекулы таннидов.

Увеличенное количество частиц таннидов, обладающих повышенной сорбционной активностью, имеет возможность взаимодействовать с коллагеном не только в случае его обработки несколькими сменами дубящего раствора, но и в том случае, если голяе вносится

Таблица 168

Влияние избытка таннидов в растворе экстракта дубовой древесины на сорбцию и фиксацию таннидов (в % от веса белка) после дубления в течение 42 суток

Таннидов в % от веса голяя	Содержание в коже	
	сорбированных веществ	фиксированных таннидов
85	64,0	42,8
170	83,3	57,1
255	91,4	58,7
340	88,5	63,7

в сосуд, содержащий значительный избыток растительных дубильных веществ. Как показано в табл. 168, это приводит к увеличению фиксации танидов [29].

Повышение температуры дубящего раствора различным образом влияет на содержание в коже прочно фиксированных и слабо связанных танидов.

Нагревание способствует процессам, которые приводят к упрочению связи между коллагеном и частицами растительных дубильных веществ. В то же время сорбционное равновесие между раствором и кожей в соответствии с общими закономерностями явлений адсорбции сдвигается в направлении уменьшения количества танидов, слабо связанных с белком. Это показано в табл. 169 [29].

Таблица 169

Влияние температуры на сорбцию и фиксацию танидов экстракта дубовой древесины (в % от веса белка)

Температура в °	Продолжительность дубления			
	5 суток		42 суток	
	сорбц.	фикс.	сорбц.	фикс.
5	81,9	43,3	84,6	43,6
20	77,7	48,8	85,2	52,3
35	77,2	60,1	83,8	65,6

Если нагрев кожи даже при отсутствии испарения влаги и доступа кислорода производится после завершения дубления, это приводит к постепенному превращению слабосвязанных танидов в фиксированные [21].

Влияние совокупности факторов, от которых зависят сорбция и фиксация танидов коллагеном, особенно отчетливо проявляется при исследовании влияния на процесс взаимодействия активной кислотности дубящего раствора.

В главе XI были приведены данные, свидетельствующие о том, что при понижении значений рН сорбция танидов желатиной несколько увеличивается; подщелачивание раствора производит обратное действие.

Если бы все белковые молекулы структуры коллагена были в одинаковой степени доступны для частиц растительных дубильных веществ, можно было бы ожидать, что кривая, изображающая изменение сорбции и фиксации танидов гольем или гольевым порошком в зависимости от рН, будет иметь такой же характер, как и в случае желатины.

Кривые на рис. 136 свидетельствуют о том, что в тех случаях, когда дубление препаратов дермы происходит при комнатной температуре и продолжается не более 15 суток, связывание танидов коллагеном при различных значениях рН изменяется по такому же

закону, как и степень набухания белка, т. е. доступность его тонкой структуры для равномерного распределения дубящих веществ в данном случае имеет решающее значение.

В одноосновных сильных кислотах (например, в HCl) коллаген набухает значительно сильнее, чем в двухосновных (например, в H_2SO_4) [15]. Поэтому в присутствии соляной кислоты сорбция танидов увеличивается в большей степени, чем в присутствии серной [30].

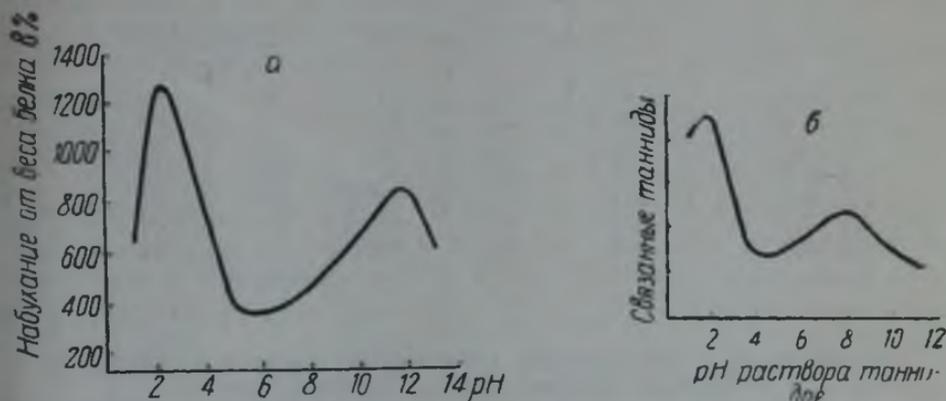


Рис. 136. Влияние рН на степень набухания коллагена (а) и на сорбцию в его структуре танидов (б)

Обработка танидами препятствует набуханию белков дермы в кислой и щелочной среде. Поэтому влияние рН на связывание танидов коллагеном, изображенное на рис. 136, проявляется только в том случае, когда изменение активной кислотности происходит до дубления или в начальный его период.

Если подкисление или подщелачивание системы производится в более поздней стадии взаимодействия коллагена и танидов, когда степень набухания белка уже фиксирована, количество сорбированного дубящего вещества не изменяется. Эти данные приводятся в табл. 170 [31].

При повышении температуры и увеличении продолжительности взаимодействия коллагена и танидов роль пространственных затруднений, препятствующих равномерному распределению дубящих веществ в структуре белка, уменьшается. Это проявляется в том, что минимум на кривых зависимости сорбции и фиксации танидов от активной кислотности раствора сглаживается или вообще исчезает.

Особенно сильно влияет повышение температуры взаимодействия. Об этом свидетельствуют, например, цифры, которые приводятся в табл. 171 [21].

Аналогичное исчезновение минимума фиксации танидов при значениях рН, соответствующих изоточке коллагена, происходит

Таблица 170

Влияние подкисления раствора экстракта мимозы до дубления и через 2 суток после начала обработки на сорбцию и фиксацию таннидов гольевым порошком (общая продолжительность дубления 3 суток)

рН	Количество таннидов в г на 100 г белка					
	подкисление до дубления			подкисление через 2 суток после начала дубления		
	сорбир.	фиксир.	сл. связи.	сорбир.	фиксир.	сл. связи.
4,7—4,8	93	40	53	93	40	53
4,5—4,6	94	39	55	90	36	54
3,9—4,0	99	43	56	90	36	54
3,7—3,8	108	56	52	91	37	54
3,3—3,4	139	77	62	93	37	56
3,1—3,2	158	88	70	92	38	54
2,9—3,0	171	97	74	96	41	55

Таблица 171

Влияние рН и температуры дубления на сорбцию и фиксацию гольевым порошком таннидов коры мимозы

Температура в °	Количество таннидов в г на 100 г белка								
	сорбированных			фиксированных			слабо связанных		
	рН 3	рН 5	рН 8	рН 3	рН 5	рН 8	рН 3	рН 5	рН 8
15	77,8	70,9	73,6	36,8	32,4	33,6	41,0	38,5	40,0
35	82,7	77,2	70,2	47,7	45,8	43,1	35,0	31,4	27,1

при увеличении продолжительности дубления, а также в результате нагревания продукта взаимодействия в процессе его высушивания [32, 35].

Дополнительное набухание коллагена в кислой среде может быть устранено или ослаблено путем добавления в систему нейтральных солей [15]. Кривые рис. 137 свидетельствуют о том, что ослабление кислотного напора голья путем добавления к раствору таннина хлористого натрия приводит к уменьшению сорбции белком растительного дубильного вещества [34].

В присутствии таннидов сокращение набухания коллагена в нейтральной среде вызывают не только соли третьей группы (например, сульфат натрия), но и такие электролиты, как хлористый кальций, которые обычно являются диспергаторами белка. Поэтому добавление к раствору растительных дубильных веществ хлористого кальция вызывает уменьшение сорбции таннидов.

Аналогичный эффект производит добавление к раствору таннидов сульфатов натрия и аммония [14, 34].

Концентрация неорганических солей в коже, обработанной растительными дубильными веществами, обычно выше, чем в окружающей жидкости [34]. Это свидетельствует о том, что некоторое количество нейтральных электролитов, присутствующих в системе, адсорбируется полуфабрикатом. Нейтральные соли влияют не только на сорбцию и фиксацию коллагеном таннидов, но и на процесс их диффузии в голье, а также на свойства выдубленной кожи [34].

В результате добавления к дубящему раствору хлористого натрия скорость прокраса полуфабриката заметно возрастает. Вместе с тем увеличивается деформируемость (мягкость) выдубленной кожи [14].

На отношение между количествами фиксированных и слабо связанных таннидов, содержащихся в продукте дубления, влияют не только условия этой обработки, но и последующие воздействия, например пролежка во влажном состоянии и сушка.

Влияние пролежки без доступа воздуха показано в табл. 172 [29].

Таблица 172

Влияние трехнедельной пролежки влажной кожи, выдубленной экстрактом древесины каштана, на сорбцию и фиксацию таннидов (в % от веса белка)

Продолжительность дубления в сутках	Количество сорбированного вещества	Количество фиксированных таннидов	
		до пролежки	после пролежки
1	71,8	41,0	47,7
5	74,4	46,1	49,8
21	77,6	48,2	54,1

Еще сильнее влияет сушка кожи. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные [35].

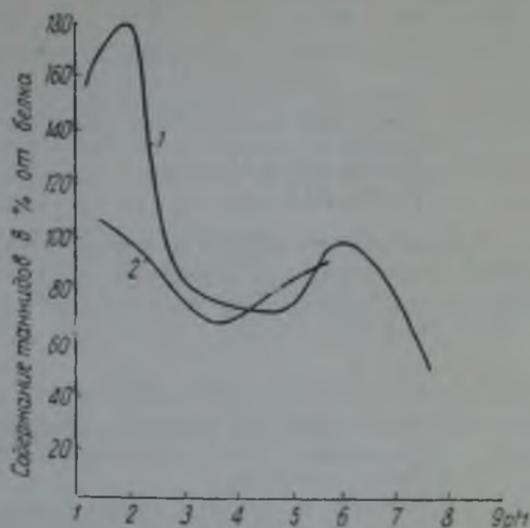


Рис. 137. Влияние pH на сорбцию таннина гольевым порошком из водного раствора (1) и из раствора в NaCl (0,5 г-экв в 1 л) (2)

Гольевой порошок был обработан раствором елового экстракта. Часть препарата была подвергнута промывке непосредственно после дубления, а остальной продубленный гольевой порошок до экстрагирования водой высушивался в разных условиях. При этом были получены следующие результаты:

Обработка препарата до промывки	Количество прочно связанных таннидов в г на 100 г белка
Дубление без последующей сушки	13,6
Сушка при комнатной температуре 6 суток	57,6
То же, 70 суток	61,3
Сушка при 35° 6 суток	64,7
То же, 70 суток	63,8

Аналогичным образом влияют пролежка и высушивание коллагена, выдубленного таннидами, на его отношение к экстрагированию водно-ацетоновой смесью. Это показано ниже [36]:

Условия дубления	Количество таннидов, извлекаемых из кожи водно-ацетоновой смесью, в %
При комнатной температуре без сушки, 4 суток	91,2
То же, 33 суток	85,7
При 40° без сушки 4 суток	85,6
Влажная пролежка при комнатной температуре без сушки 386 дней	74,4
Дубление 4 суток при комнатной температуре, сушка на воздухе	88,9

Количество растительного дубильного вещества — экстракта коры мимозы, сохраняющего связь с коллагеном после экстрагирования водно-ацетоновой смесью, почти не зависит от общего количества таннидов, сорбированных коллагеном из водного раствора. Об этом свидетельствуют следующие данные [36]:

Количество таннидов мимозы в г, сорбированных 100 г коллагена в процессе дубления	Количество таннидов в г на 100 г белка в препарате, подвергнутом многократной обработке водно-ацетоновой смесью
22,4	4,4
64,6	7,2
68,0	7,4
89,4 ¹	7,6

5. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛАГЕНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ ТАННИДАМИ

Как было показано в главе X, частицы таннидов несут отрицательный заряд, исчезающий только при сильном подкислении раствора. Группы основного характера в структуре коллагена заряжены

¹ Этот препарат был выдублен водным раствором таннидов мимозы, которые были ранее извлечены из кожи путем экстрагирования смесью воды и ацетона.

положительно даже при значениях рН значительно выше изоточки. Так, например, заряд амино-группы остатка лизина подавляется в интервале рН 7—9,5, а гуанидиновой группы аргинина — при рН 11—13 [15].

Обработка коллагена таннидами обычно протекает в слабокислой среде, т. е. в условиях, когда в реагирующих веществах имеются противоположно заряженные центры взаимодействия.

Совершенно естественно также, что в процессе дубления между ними должно возникнуть электростатическое взаимодействие. Вместе с тем, в результате блокировки групп структуры коллагена, имеющих основной характер, электрохимические свойства выдубленной кожи должны быть иными, чем у исходного белка.

Одним из следствий уменьшения количества свободных функциональных групп белка, несущих положительный заряд, является сдвиг его изоэлектрической точки в сторону более низких значений рН.

Для случая взаимодействия коллагена с дубильными веществами экстракта дубовой древесины ожидаемый эффект перемещения изоточки был обнаружен С. И. Соколовым, Р. И. Фельдман и другими авторами [37, 38].

Так как в сорбционном взаимодействии растительных дубильных веществ с коллагеном участвуют те же функциональные группы белка, которые реагируют с кислотами, можно ожидать, что введение таннидов в систему белок—НСI приведет к вытеснению части связанной кислоты. Точно так же в результате подкисления кожи, выдубленной таннидами, часть этих последних должна быть замещена анионами.

О вытеснении растительными дубильными веществами кислоты, связанной с коллагеном, свидетельствует снижение рН внутренних слоев дермы после завершения ее прокраса растительными дубильными веществами. Это явление было обнаружено Г. А. Арбузовым [39]. Для определения рН внутренних слоев дермы он использовал конусообразный сурьмяный электрод, заостренный конец которого приводится в соприкосновение со свежим разрезом полуфабриката. Этот метод измерения дает достаточно точные и воспроизводимые результаты [15, 40].

При погружении голья в раствор таннидов быстрее всего в толщу дермы диффундируют нетанниды, содержащиеся в жидкости, в том числе и органические кислоты. Исходя из теории Доннана, можно ожидать, что рН внутренних слоев дермы всегда будет выше, чем рН окружающей среды [15].

Такое распределение ионов кислоты, сопутствующей таннидам, можно обнаружить до того момента, пока эти последние не проникли в средние слои голья и не вытеснили анионы, связанные с группами основного характера. В результате такого замещения рН средних слоев дермы на некоторое время приобретает более низкие значения, чем показатель активности ионов водорода в окружаю-

щем растворе. Некоторые результаты опытов Г. А. Арбузова при-
 ведены в табл. 173.

Таблица 173

Распределение ионов водорода между раствором экстракта
 ивовой коры и дермой после диффузии в нее
 кислых таннидов и растительных дубильных веществ

рН	Момент измерения	
	после проникновения кислот, сопутствующих таннидам (5 суток обработки)	после проникновения таннидов (15 суток обработки)
Раствора таннидов	4,27	4,37
Среднего слоя дермы	4,53	4,15
Раствора таннидов	5,32	5,38
Среднего слоя дермы	5,48	5,12
Раствора таннидов	5,82	5,75
Среднего слоя дермы	6,0	5,65

О возможности обратного процесса, т. е. о нарушении связи
 между коллагеном и таннидами вследствие подкисления рас-
 твора, свидетельствуют результаты следующего опыта [27].

Голье из кожного покрова теленка было выдублено при рН
 3,3—5,6 (в зависимости от вида экстракта) и промыто для удале-
 ния слабо связанных таннидов. Этот препарат после высушивания
 был внесен на 48 час. в раствор HCl 0,1 N. В результате этой обра-
 ботки произошло вытеснение части прочно фиксированных тан-
 нидов.

При этом получены следующие данные:

Кожа, выдубленная таннидами	Количество прочно фиксиро- ванного дубителя, отщепленно- го в результате обработки HCl, в %
Квебрахо (сульфитированными)	15
Мимозы	23
Миробалана	32
Еловой коры	19

Отщепление таннидов, фиксированных коллагеном, после обра-
 ботки кожи кислотой возможно только в том случае, если устойчи-
 вость продукта вещества по отношению к эстрагированию водой
 обусловлена только электростатическим притяжением. Молекуль-
 растительного дубильного вещества, взаимодействие которых с бел-
 ком, помимо электростатического взаимодействия, осуществляется
 одновременно иным способом, после обработки кожи кислотой и
 нее не экстрагируются.

И данные относительно влияния дубления таннидами на изоляцию коллагена, и результаты исследования десорбции кислоты из белка при помощи обработки растительными дубильными веществами, так же как и отщепление части фиксированных таннидов при подкислении кожи, свидетельствуют о том, что в процессе взаимодействия участвуют функциональные группы структуры дермы, имеющие основной характер. Их блокировка должна повлиять также на форму кривой потенциометрического титрования коллагена и на его кислотную емкость.

О влиянии дубления таннидами на распределение водородных ионов между раствором кислоты и коллагеном свидетельствуют данные следующего опыта [25].

Навески гольевого порошка с различным содержанием прочно фиксированных таннидов были обработаны серной кислотой при соотношении: 0,5 м-экв H_2SO_4 0,01 N на 1 г белка; pH раствора кислоты 2,05. Ниже приводятся равновесные значения pH, полученные через 24 часа настаивания:

Содержание таннидов в порошке (в г на 100 г белка)	pH раствора
0	3,39
7,86	3,14
10,45	3,07
12,61	2,86
17,47	2,72

Эти данные подтверждают, что блокировка таннидами групп основного характера в условиях, когда количество H_2SO_4 недостаточно для насыщения кислотной емкости белка, препятствует сорбции коллагеном ионов растворимого электролита.

Г. А. Арбузов описывает результаты опытов целого ряда исследователей, изучавших влияние дубления таннидами на взаимодействие коллагена с сильными кислотами в условиях избытка этих последних [17].

В этих работах обычно не учитывались осложнения, обусловленные тем, что способностью соединяться с ионами кислоты обладает не только белок, но и танниды. Не принималось также во внимание частичное нарушение их связи с основными группами структуры коллагена, которое происходит при подкислении системы.

Кислотная емкость белков дермы часто характеризуется путем ацидометрического определения начальной и равновесной концентрации кислоты в растворе, окружающем исследуемый препарат коллагена [15]. Если для анализа используется сильная кислота и не принимается во внимание ее адсорбция таннидами, создается впечатление, что обработка коллагена растительными дубильными веществами не влияет на кислотную емкость белка.

Результаты опытов А. Г. Пасынского, А. В. Поповой и Г. А. Арбузова показывают, что в действительности при взаимодействии таннидов с белками способность этих последних связывать кислоту

уменьшается [17, 41]. В работе А. Г. Пасынского и А. В. Поповой в качестве объекта исследования была использована желатина, которая обрабатывалась таннином и экстрактом дубовой древесины. Титрование производилось HCl . Для характеристики поглощения кислоты была определена разность:

$$\Delta J = (A + B) - B,$$

где: ΔJ — уменьшение связывания кислоты компонентами системы в результате их взаимодействия: A — адсорбции HCl желатиной, B — растительным дубильным веществом, B — продуктом дубления.

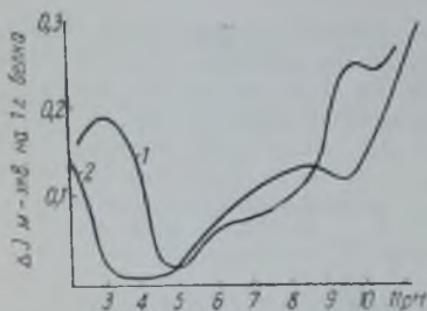


Рис. 138. Отклонение от аддитивности кривых потенциометрического титрования продукта взаимодействия желатины и таннина (1), желатины и дубового экстракта (2)

Полученные результаты изображены на рис. 138. По кривым на этом рисунке можно подсчитать, что максимальное снижение адсорбции соляной кислоты достигает максимально 0,07—0,1 м-экв на 1 г белка. Коллаген и желатина до дубления связывают около 1 м-экв кислоты на 1 г. Таким образом, снижение кислотной емкости по отношению к сильной кислоте, обнаруженное А. Г. Пасынским и А. В. Поповой, незначительно.

Как показал Г. А. Арбузов, это объясняется тем, что сильная кислота образует солеобразное

соединение с белковыми группами основного характера. При этом их электростатическое взаимодействие с молекулами таннидов нарушается.

При введении в систему слабых кислот, например уксусной, этого не происходит. Поэтому при определении поглощения уксусной кислоты кожей, обработанной растительными дубильными веществами, Г. А. Арбузов обнаружил очень сильную блокировку групп основного характера. В аналогичном опыте с HCl снижения кислотной емкости не произошло. Эти данные приводятся в табл. 174 [17].

Даже в том случае, если часть групп структуры белка, несущих положительный заряд, не доступна для непосредственного сближения с молекулами таннидов, они все же являются центрами электростатического притяжения молекул дубителя, которое проявляется на расстоянии, превышающем 100 Å.

Кожи, выдубленные таннидами, так же как и нерастворимые в воде продукты конденсации растительных дубильных веществ с формальдегидом, обладают способностью к обмену катионов, т. е. являются нонитами.

Таблица 174

Изменение кислотной емкости гольевого порошка в результате обработки экстрактом дубовой древесины

Объект исследования	Кислотная емкость в м-эки на 1 г по отношению к кислотам	
	уксусной	соляной
Гольевой порошок без дубления	0,98	1,12
Гольевой порошок, обработанный экстрактом дубовой древесины рН 4,5	0,55	1,11

Для вытеснения из коллагена, выдубленного танидами, сорбированных ионов водорода можно использовать обработку растворами нейтральных солей.

Эту реакцию ионного обмена можно изобразить следующей схемой:



В этом уравнении R — частицы танидов, сорбированные коллагеном.

Этот способ применяется при определении содержания кислоты в коже по значениям рН ее вытяжки, которая обычно готовится путем обработки анализируемого препарата в водном растворе KCl [42].

Значение рН солевой вытяжки из кожи танидного дубления всегда ниже, чем водной.

6. ВЛИЯНИЕ ДУБЛЕНИЯ ТАНИДАМИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ФЕРМЕНТАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛАГЕНА

Термостойкость коллагена, обработанного танидами, зависит от влажности в момент нагрева, продолжительности воздействия повышенной температуры, а также от вида растительного дубильного вещества и условий дубления.

Как показал Г. И. Кутянин, безводный коллаген, обработанный танидами, в отсутствие кислорода сваривается при температуре выше 200° [43].

С повышением влажности дермы термостойкость таких кож постепенно уменьшается. В табл. 175 приводятся данные Н. И. Егоркина, характеризующие изменение предела прочности при растяжении и разрывного удлинения в результате нагрева образцов кожи с различным влагосодержанием в течение 12 мин. при 130° [44].

**Влияние влажности образцов кожи, выдубленной таннидами,
на изменение ее механических свойств после нагрева
в течение 12 мин. при 130**

Характеристика образцов	Влажность в момент нагрева в %	Предел прочности при растяжении в кг/мм ²	Удлинение в момент разрыва в %
Кожа до нагрева	—	2,45	18,9
Кожа после нагрева	4,3	2,66	17,4
То же	7,2	2,77	16,9
•	10,0	2,34	16,1
•	13,6	1,57	13,5

Г. Г. Поварнин и Ф. А. Сапегин подвергали сухую кожу таннидного дубления нагреву в течение 6 суток при различной температуре [45]. Как показано на рис. 139, шестисуточный сухой нагрев при температуре выше 60° вызывает снижение прочности кожи.

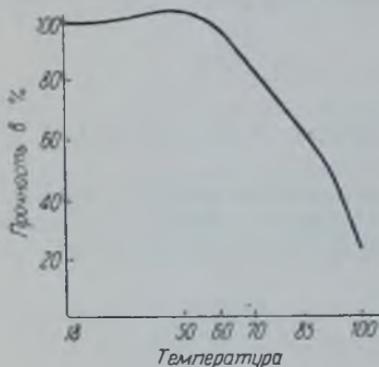


Рис. 139. Влияние сухого нагрева в течение 6 суток на прочность кожи, выдубленной таннидами

В результате обводнения термостойкость дермы, обработанной таннидами, так же как и термостойкость коллагена, не подвергнутого дублению, сильно снижается.

В табл. 176 приводятся значения температуры сваривания и водостойкости кожи, выдубленной разными таннидами [46]. Определение водостойкости произведено по методу Поварнина-Фариона.

Цифры табл. 176 подтверждают, что неравномерное распределение в тонкой структуре коллагена, характерное для таннидов еловой коры, проявляется также в том, что обработанная им кожа имеет меньшую термостойкость, чем после обработки другими растительными дубильными веществами.

На отношение к нагреву в присутствии воды продукта взаимодействия коллагена и таннидов влияют также особенности их химического строения и условия дубления. Данные табл. 176 свидетельствуют о том, что гидролизующие танниды повышают термостойкость коллагена в меньшей степени, чем конденсированные.

В табл. 177 приводятся цифры, характеризующие влияние на термостойкость дермы продолжительности и температуры дубления таннидами [2].

Таблица 176

Влияние дубления различными танидами на температуру сваривания и водостойкость кожи

Характеристика образцов	Температура сваривания в °	Водостойкость в %
Голье	0—10	60—65
Кожи, выдубленные танидами:		
еловой коры	68,3	68,2
дубовой древесины	75,0	80,0
коры мангрове	75,9	82,9
коры ивы	76,3	80,6
древесины квебрахо	85,5	83,7
танином	70,3	72,4

Таблица 177

Влияние на температуру сваривания дермы продолжительности и температуры дубления танидами при конц. 40 г/л

Продолжительность дубления в сутках	Температура сваривания после обработки в растворах экстрактов							Примечание
	еловой коры при		древесины квебрахо при		древесины дуба при			
	25°	30°	25°	30°	20°	25°	35°	
1	—	—	—	—	70,5	—	78,7	Каждая цифра — средняя из 12 измерений
2	—	—	—	—	72,5	—	80,1	
3	66,8	—	84,2	—	73,2	73,6	80,8	
4	—	—	—	—	73,4	—	80,5	
6	70,6	73,5	85,1	84,3	—	75,4	—	
9	71,4	—	84,3	—	—	75,4	—	
10	—	—	—	—	74,7	—	83,2	
12	72,8	73,7	83,5	83,9	—	75,4	—	
17	73,6	—	84,1	—	—	75,6	—	
20	—	—	—	—	75,1	—	—	
30	—	—	—	—	74,7	—	83,6	
35	72,6	45,3	82,3	79,1	—	75,4	—	
65	—	—	—	—	74,7	—	81,5	

Цифры табл. 177 показывают, что при повышении температуры дубления танидами термостойкость обработанной ими кожи постепенно возрастает. Повидимому, это объясняется увеличением равномерности распределения молекул танидов в тонкой структуре белка, т. е. сокращением зон, недоступных для частиц растительного дубильного вещества. Если обработка производится при комнатной температуре, проникновение молекул танидов в тонкую структуру коллагена и повышение температуры сваривания про-

должаются и в процессе сушки. Если дубление проводится при повышенной температуре, сушка на температуру сваривания не влияет. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта. Сравнимые образцы дермы овцы были выдублены раствором экстракта дуба в течение трех суток при 17 и 37°. Температура сваривания определялась непосредственно после дубления, а также после сушки и увлажнения. Обезвоживание производилось при той же температуре, что и дубление. Чтобы избежать удаления вымываемых веществ при размочке образцов, эта операция проводилась путем окунания. Результаты опыта приводятся в табл. 178 [2].

Таблица 178

Влияние сушки на температуру сваривания кожи, выдубленной экстрактом дубовой древесины

Момент определения	Температура сваривания после дубления и сушки при	
	17°	37°
До сушки	71,1 ± 0,2	80,5 ± 0,2
После сушки и увлажнения	73,6 ± 0,2	80,9 ± 0,2

В растворах вытяжек растительных дубильных материалов, кроме таннидов, обычно присутствуют органические кислоты типа уксусной. Их диспергирующим действием можно объяснить незначительное понижение температуры сваривания дермы, которое обычно наблюдается в случае очень длительного дубления. Данные, которые приводятся в табл. 179, показывают, что после нейтрализации кислот, присутствующих в системе, температура сваривания кожи увеличивается [2]. Для дубления был использован раствор экстракта дубовой древесины (концентрация 40 г таннидов в 1 л). Обработка дермы овцы производилась 3 суток при температуре 37°.

Таблица 179

Зависимость температуры сваривания дермы от pH дубящего раствора

pH дубящего раствора	2,5	3,0	3,6	5,2	7,8
Температура в °	61,1	78,7	79,5	80,6	66,3

Как уже было отмечено, в щелочной среде эффект дубления исчезает.

В результате снижения концентрации диспергирующих кислот при разбавлении раствора таннидов, используемого для дубления кожи, ее температура сваривания несколько увеличивается. Об этом свидетельствуют данные, которые приводятся в табл. 180 [2]. Для

обработки был применен экстракт дубовой древесины. Дубление дермы овчины продолжалось в течение 3 суток при 37°.

Таблица 180

Зависимость температуры сваривания дермы овчины от концентрации танинов в дубящем растворе

Концентрация танинов в г/л	10	40	150
Температура сваривания в °	79,4 ± 0,2	79,3 ± 0,2	78,3 ± 0,2

Образцы кожи, использованные для определения термостойкости в опытах, результаты которых были рассмотрены выше, во всех случаях содержали более 40% фиксированных танинов от веса белка. Если содержание в коже связанных дубящих веществ падает ниже этой величины, температура сваривания постепенно снижается вследствие неполного дубления даже в тех случаях, когда таниды распределены равномерно во всей толще дермы.

Это показано на рис. 140 [27]. Увеличение содержания связанных танидов сверх указанного выше количества к дальнейшему повышению температуры сваривания не приводит.

В процессе определения температуры сваривания образцы подвергаются действию повышенной температуры только в течение нескольких минут. Если нагрев производится более продолжительное время, признаки термического разрушения обводненной кожи, выдубленной танидами, обнаруживаются при более низкой температуре. Об этом свидетельствуют, например, данные относительно изменения предела прочности при растяжении, а также удлинения при разрыве сравнимых образцов кожи, подвергнутых нагреву в обводненном состоянии, в атмосфере, насыщенной водяными парами. Прогретье образцы подвергались механическим испытаниям без предварительного высушивания. Полученные данные приводятся в табл. 181 [47, 48].

Принцип определения термостойкости, использованный в опытах, результаты которых приводятся в табл. 181, принят также в методике определения гигротермической устойчивости [42]. Этим термином обозначается способность обводненной кожи сохранять прочность после нагрева при 70° в течение 4 час. Результаты испытания выражаются в виде процентного отношения разрывной прочности

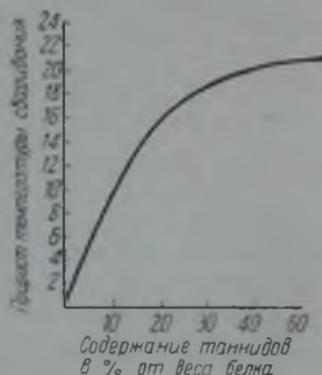


Рис. 140. Влияние на температуру сваривания кожи содержания танинов

Таблица 181

Влияние продолжительности дубления и температуры нагрева в обводненном состоянии на механические свойства влажной кожи, выдубленной экстрактом дубовой древесины

Экстракт, использованный для дубления	Продолжи- тельность дубления в сутках	Потеря разрывной прочности и удлинения влажных образцов (в %) после нагрева при температуре							
		40°		50°		60°		70°	
		прочн.	удл.	прочн.	удл.	прочн.	удл.	прочн.	удл.
Квебрахо . . .	1	0	0	12,8	11,0	20,1	25,8	87,8	90,0
	3	1,5	0	68,2	67,0	63,0	60,5	100	—
	6	0	8,5	69,7	67,0	100	—	—	—
	12	0	16,0	82,0	79,8	—	—	—	—
Дубовой дре- весины . . .	1	1,5	0	47,7	42,0	67,0	63,7	100	—
	3	2,4	0	100	—	—	—	—	—
	6	3,4	16,6	—	—	—	—	—	—
	12	16,8	23,1	—	—	—	—	—	—

влажных образцов кожи после гигротермической обработки к тому же показателю сравнимых образцов, не подвергнутых нагреву.

Цифры табл. 181 свидетельствуют о том, что кожа, выдубленная экстрактом из древесины квебрахо, обладает более высокой гигротермической устойчивостью, чем образцы, обработанные вытяжкой из древесины дуба.

На постепенную потерю прочности при длительном нагреве обводненных кож, выдубленных таннидами, влияет не только их сваривание, но и гидролиз белка, которому способствуют кислоты, содержащиеся в виде примеси в растворах растительных дубильных веществ. Поэтому полного соответствия между гигротермической устойчивостью кожи, выдубленной таннидами, и ее температурой сваривания может и не быть.

Максимальная гигротермическая устойчивость достигается в тех случаях, когда жидкость, пропитывающая кожу, имеет рН примерно 5 [47, 48]. Снижение показателя гигротермической устойчивости обычно свидетельствует о присутствии в коже нежелательного избытка кислоты.

В результате длительного нагрева выдубленных таннидами кож при температуре, превышающей точку сваривания образца, например при 100°, часть таннидов и белкового вещества дермы растворяется, а нерастворимый остаток теряет волокнистую структуру и превращается в клейкую массу, которая после высыхания твердеет и приобретает хрупкость. Ее излом имеет стекловидную поверхность.

Количество белкового вещества, сохраняющегося в нерастворимой массе после 10-часового кипячения воды, в которую погружена навеска кожи, используется в качестве показателя водостойкости

при анализе по методу Поварнина-Фариона. Цифры табл. 176 (стр. 553) показывают, что данные, которые получаются при исследовании по этому способу, согласуются с результатами определения температуры сваривания.

Г. А. Арбузов обнаружил, что в процессе кипячения кожи возникают очень устойчивые соединения между продуктом деструкции коллагена и танидами. Несмотря на то, что количество нерастворимого остатка постепенно уменьшается, его состав остается неизменным [17]. Это показано в табл. 182.

Таблица 182

Влияние длительности обработки кожи кипящей водой на состав нерастворимого остатка

Характеристика препарата	Кожа 1		Кожа 2	
	количество нерастворенного вещества в % от веса кожи	количество танидов в 2 на 100 г белка в коже и в нерастворенном веществе	количество нерастворенного вещества в % от веса кожи	количество танидов в 2 на 100 г белка в коже и в нерастворенном веществе
Исходная кожа	0	114	0	66,0
Остаток после нагрева в течение:				
1 час.	79,1	78	86,9	48,6
2 "	77,1	80	86,9	50,6
3 "	75,6	80	84	49,3
4 "	75,6	81	82,9	49,5
5 "	75,3	80	81,6	50,5
6 "	74,5	82	80,2	50,9

Помимо содержания сорбированных танидов в коже, на состав остатка после обработки кипящей водой влияют вид растительного дубильного вещества и pH в начальной стадии дубления. Об этом свидетельствуют следующие данные, также заимствованные из работы Г. А. Арбузова [17].

Танид, использованный для дубления гольевого порошка	Количество танидов в 2 на 100 г белка в остатке после обработки кипящей водой в течение 4 час.
Танин	46,1
(дубление гольевого порошка после кислотного нажора)	67,2
Мимозы	46,4
(дубление гольевого порошка после кислотного нажора)	80,2
Валоней	52,6
(дубление гольевого порошка после кислотного нажора)	69,3
Ивы	48,0
Квебрахо (сульфитированный)	49,4
Каштана	59,8
Дуба	60,2
Миробалана	62,2

Повидимому, образующиеся продукты взаимодействия аналогичны осадкам, выпадающим из подогретых растворов желатины при их обработке таннидами.

Как уже было отмечено, гидролиз коллагена протеолитическими ферментами в результате таннидного дубления ослабляется (гл. I). Это подтверждено двумя сериями опытов обработки кожи трипсином [27, 49].

Характеристика препарата	Количество гидролизованного белка в %
I	
Дерма, выдубленная:	
таннидами квебрахо	6
сульфитированными таннидами квебрахо	11
Образцы кож, выдубленных в заводских условиях	1—4
II	
Дерма, выдубленная таннидами квебрахо:	
pH 3,75	1
pH 4,85	1
pH 6,0	1
Дерма, выдубленная таннидами каштана:	
pH 3,75	45
pH 4,85	55
pH 6,00	70
Дерма, выдубленная таннидами мимозы:	
pH 3,75	7
pH 4,85	10
pH 6,0	10

Результаты обеих серий опытов между собой несравнимы, однако они дают возможность сделать ряд важных выводов. Они показывают, что дерма, выдубленная конденсированными таннидами древесины квебрахо или коры мимозы, обладает значительной устойчивостью к действию трипсина. В результате сульфитирования, а также подщелачивания растворимость кожи в присутствии ферментов поджелудочной железы увеличивается. Таким образом, сульфитирование таннидов влияет на ферментативную устойчивость дермы, обработанной растительными дубильными веществами так же, как и на ее сваривание. В то же время подщелачивание влияет на термическую и ферментативную устойчивость в противоположных направлениях (термостойкость растет, ферментативная устойчивость падает).

Танниды гидролизуемого типа, к которым относится дубильное вещество древесины каштана, защищают коллаген от действия протеолитических ферментов значительно слабее, чем конденсированные танниды.

ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМА ДЕРМЫ, ВЫДУБЛЕННОЙ ТАННИДАМИ

Танниды широко используются при выработке кожи. Это объясняется тем, что они способствуют формированию объема дермы сильнее, чем другие дубящие вещества. Различные танниды изменяют способность дермы съеживаться при высушивании в неодинаковой степени. Это подтверждают цифры, которые приводятся в табл. 183 [3].

Таблица 183

Влияние обработки различными таннидами на суммарный удельный вес и толщину дермы опойка

Название дубители	Содержание таннидов в коже в % на 100 г белка	Суммарный удельный вес	Толщина кожи в мм
Экстракт:			
квебрахо	64,0	0,64	1,5
квебрахо сульфитированный	50,1	0,83	1,4
еловой коры	60,2	0,99	1,0
коры мимозы	57,4	0,65	1,5
дубовой древесины	59,1	0,69	1,5
галоней	50,6	0,70	1,4
Сумах	58,1	0,59	1,4
Гамбир	30,4	0,64	1,2

Следовательно, меньший удельный вес кожи свидетельствует об ее повышенной пористости, т. е. об усилении формирования объема.

Цифры табл. 183 показывают, что танниды еловой коры, специфические особенности которых были отмечены ранее, способствуют формированию объема дермы в меньшей степени, чем остальные растительные дубильные вещества.

Среди других таннидов особенно сильное формирующее действие производят дубильные вещества листьев сумаха, древесины квебрахо, а также гамбира, несмотря на то, что эти последние связываются с коллагеном в меньшем количестве, чем все другие танниды.

Сопоставление значения суммарного удельного веса образцов, выдубленных вытяжкой из древесины квебрахо и тем же экстрактом после сульфитирования, показывает, что эта обработка приводит к уменьшению формирующего действия таннидов. Помимо вида растительного дубильного вещества, на формирование объема дермы влияют также условия обработки.

Данные о влиянии продолжительности и температуры взаимодействия, а также концентрации и активной кислотности раствора экстракта дубовой древесины на формирование объема дермы приводятся в табл. 184.

В качестве показателя формирующего действия таннидов в этих опытах использовано соотношение между объемом высушенной кожи и обводненного нейтрального голяя, использованного для ее получения.

Таблица 184

Влияние различных факторов на формирование объема кожи, выдубленной экстрактом древесины дуба (во всех опытах дозировка таннидов 50% от веса голяя)

Изучаемый фактор		Объем высушенной кожи в % от объема голяя			Условия дубления
наименование	показатель	дерма яловки (пола)	дерма яловки (огузок)	дерма овчины	
Концентрация дубящего раствора в г/л T . . .	16	85,4	84,4	—	Продолжительность — 5 суток, рН — 3,8; температура 18°
	30	89,4	93,4	112,2	
	60	12,7	94,1	—	
	120	90,2	97,3	104,7	
Продолжительность дубления в сутках	2	—	—	103,6	Конц. таннидов 30 г/л; рН 3,8; температура 18°
	5	89,4	93,1	112,2	
	10	89,2	95,1	106,7	
	30	90,3	95,7	110,7	
рН раствора	3,0	89,8	92,4	—	Конц. таннидов 30 г/л продолжительность дубления 5 суток; температура 18°
	3,8	89,4	93,1	112,2	
	6,0	80,44	75,1	101,2	
Температура в °	18	—	93,1	—	Конц. таннидов 30 г/л продолжительность 5 суток; рН—3,8
	36	—	94,2	—	
Показатели для исходного голяя	—	21,6	36,2	25,1	—

Цифры табл. 184 показывают, что концентрация и температура дубящего раствора, так же как и продолжительность дубления таннидами дубовой древесины, мало влияют на формирование объема дермы.

Уменьшение активной кислотности раствора приводит к усилению усадки объема при высушивании кожи, т. е. к ослаблению формирующего действия таннидов. Однако даже при рН 6 съезживание обводненной дермы, обработанной растительными дубильными веществами, при удалении из нее воды резко отличается от съезживания, которое происходит при сушке голяя, не подвергнутого дублению.

8. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КОЖИ ПОСЛЕ ПРОМЫВКИ ВОДОЙ И РАЗДУБЛИВАНИЯ

В сообщении дерме свойств, характерных для продукта взаимодействия коллагена и танидов, участвуют не только прочно фиксированные молекулы дубящего вещества, но и частицы, связь которых с белком нарушается в результате промывки кожи водой. Присутствие в дерме слабо связанных танидов способствует формированию объема кожи. Изменение объема сухой кожи, выдубленной танидами, в результате удаления из нее слабо связанных дубящих веществ показано в табл. 185.

Таблица 185

Влияние промывки на формирование объема дермы овчины, выдубленной экстрактом древесины дуба

Концентрация в г/л	рН	Отношение объема воздушносухой кожи к объему исходного обводненного голья в %		Условия дубления
		без промывки	после промывки в течение 7 суток	
30	3,8	112,2	94,7	Дозировка танидов 50% от веса голья; продолжительность дубления 5 суток; температура 18°
30	6,00	101,20	88,6	
120	3,8	104,7	90,2	
Исходное	голье	25,1	—	

Важным следствием удаления слабо связанных танидов, помимо уменьшения формирования объема дермы, является сильное снижение устойчивости к гидролизу в присутствии трипсина [49].

Таким образом, можно констатировать, что таниды, которые можно удалить из кожи путем длительной обработки водой, участвуют в акте дубления, повышая формирование объема и ферментативную устойчивость дермы.

Вместе с растительными дубильными веществами при промывании кожи водой из нее извлекаются связанные кислоты, а также простейшие фенолы, которые всегда сопутствуют танидам. И кислоты, и простейшие фенолы снижают температуру сваривания коллагена [15]. После их удаления при экстрагировании водой кожи, выдубленной танидами, ее термостойкость повышается. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные [47, 48]:

Характеристика образца	Гигротермическая устойчи- вость (остаточная прочность обводненных образцов в %)
Без промывки	69,6
Промывка 2 суток	83,6
" 12 " 	88,5
" 25 " 	88,5

Повышение температуры сваривания кожи, выдубленной таннидами, после ее промывки водой достигает 5—8° [21, 50, 51, 52].

Некоторые исследователи считают, что увеличение термостойкости кожи, выдубленной таннидами, которое происходит после ее промывки водой, объясняется удалением слабо связанных таннидов, которые якобы производят диспергирующее действие [21, 27]. Если бы эта точка зрения была правильной, промывка дермы после дубления должна была бы способствовать формированию ее объема и повышению ферментативной устойчивости. В действительности наблюдаются как раз противоположные явления. Это свидетельствует о том, что слабо связанные танниды, наряду с прочно фиксированными, до некоторой степени сообщают коллагену свойства, характерные для выдубленной кожи.

Танниды, которые остаются в дерме после ее раздубливания смесями воды и ацетона, а также щелочью, не предохраняют коллаген от ороговения при высыхании. Раздубленные образцы набухают в 0,1 *N* растворе соляной кислоты, как голье. Это подтверждают следующие цифры [53].

	Увеличение веса в %
Голье после набухания в HCl	200—210
Обводненная кожа, выдубленная таннидами после набухания в HCl	0—30
Раздубленная кожа после набухания в HCl	187—218

Из различных свойств, которые коллаген приобретает в результате обработки таннидами, после раздубливания водно-ацетоновыми смесями или щелочью, сохраняется, по видимому, только одно — отсутствие способности к загниванию при 37° и повышенной влажности [53].

Так как при раздубливании кожи водно-ацетоновыми смесями танниды, фиксированные при помощи ковалентных связей, не извлекаются, очевидно, что этот тип взаимодействия особого значения при обработке коллагена растительными дубильными веществами не имеет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Танниды диффундируют в толщу дермы очень медленно. Это объясняется тем, что на путях диффузии сорбируется значительное количество растительных дубильных веществ. В результате ослабления интенсивности сорбционных процессов, например путем сульфитирования таннидов, скорость прокраса голья возрастает. В соответствии с общими закономерностями процесса диффузии повышение температуры и концентрации раствора таннидов увеличивают скорость их проникновения в голье. Аналогичным образом действует повышение pH раствора.

Увеличение количества растворимых примесей (нетаннидов) к ускорению при диффузии таннидов в дерму не приводит.

Явление задуба, т. е. прекращение диффузии растительных дубильных веществ в голье, является результатом фиксации на путях проникновения избыточного количества танидов.

В тонкой структуре коллагена, обработанного растительными дубильными веществами, всегда остаются зоны, белковые молекулы которых с танидами не соприкасаются. Размеры этих зон зависят от природных особенностей структуры коллагена, от воздействий, которым дерма подвергается в процессе получения голье, а также от условий дубления и вида растительного дубильного вещества.

В зоны тонкой структуры коллагена, на периферии которых произошла сорбция более крупных молекул растительного дубильного вещества, частицы танидов с меньшим молекулярным весом не проникают.

Доступность тонкой структуры коллагена для распределения в ней танидов, а также число полярных групп белка, участвующих во взаимодействии, увеличиваются по мере набухания дермы. Поэтому вместе со степенью набухания коллагена возрастает и количество сорбируемых танидов.

При увеличении продолжительности дубления количество прочно фиксированных танидов возрастает, а количество слабо связанных дубящих веществ изменяется в меньшей степени. Нагревание системы способствует упрочнению связи между коллагеном и танидами. В то же время сорбционное равновесие сдвигается в направлении уменьшения количества танидов, слабо связанных с белком.

Если дубление коллагена танидами происходит при комнатной температуре и продолжается не более 15 суток, сорбция дубящих веществ при различных значениях рН изменяется по такому же закону, как и степень набухания, и характеризуется минимумом, расположенным в зонах активной кислотности, соответствующих изоточке белка. При повышении температуры и увеличении продолжительности дубления этот минимум на кривых сорбции и фиксации танидов сглаживается или вообще исчезает. Если подкисление или подщелачивание системы производится после фиксации хотя бы части танидов, т. е. после закрепления степени набухания, количество сорбированного дубящего вещества уже не изменяется.

В присутствии нейтральных солей сорбция и фиксация коллагеном растительных дубящих веществ обычно уменьшаются. Вместе с тем ускоряется их диффузия в толщу дермы.

В результате взаимодействия танидов с группами структуры белка, имеющими основной характер, значение рН, соответствующее изоточке коллагена, снижается.

При избытке в системе танидов они вытесняют ионы сильных кислот, связанных с основными группами коллагена. Обратное явление наблюдается, если в реакционной смеси содержится большое количество сильной кислоты. Ее анионы замещают молекулы танидов, связанные с белковыми группами основного характера путем электростатического притяжения.

После обработки растительными дубильными веществами температура сваривания коллагена повышается. Изменение термостойкости дермы зависит от вида таннидов, использованных для дубления, а также от его условий.

Увеличению термостойкости способствует повышение рН дубящего раствора и температуры взаимодействия. Для достижения максимальной температуры сваривания, характерной для кожи, обработанной тем или иным растительным дубильным веществом, необходимо, чтобы количество фиксированных таннидов превышало 40% от веса белка.

В результате длительного нагрева при 100° кож, выдубленных таннидами, часть белкового вещества и дубящих соединений переходит в раствор. Нерастворимый остаток теряет волокнистую структуру. Несмотря на то, что его количество при кипячении постепенно уменьшается, процентное содержание в нем белка остается постоянным.

Продукт взаимодействия коллагена и конденсированных таннидов обладает большей устойчивостью к действию трипсина, чем кожа, обработанная гидролизуемыми дубящими веществами.

Взаимодействие дермы с таннидами способствует формированию ее объема сильнее, чем обработка другими дубящими веществами. Различные танниды влияют на съеживаемость дермы при высыхании в неодинаковой степени. При повышении рН дубящего раствора формирование объема кожи уменьшается. Концентрация таннидов, температура и продолжительность взаимодействия влияют на формирование объема дермы не так сильно, как упомянутые выше факторы.

Вследствие удаления слабо связанных таннидов путем промывки кожи водой формирование ее объема, а также ферментативная устойчивость уменьшаются. Одновременно происходит повышение температуры сваривания, которое можно объяснить извлечением нетаннидных примесей, например простейших фенолов и жирных кислот, сорбированных коллагеном и диспергирующих его структуру.

После раздубливания кожи водно-ацетоновыми смесями или щелочью в ней остается незначительное количество особенно прочно связанных таннидов. Такие раздубленные препараты не загнивают, но роговеют при высушивании и набухают в кислоте так же, как голье. Это свидетельствует о том, что образование при дублении ковалентных связей между молекулами белка и частицами таннидов особого значения не имеет.

Использованная литература к главе XII

1. Михайлов А. Н., Коллоидная химия таннидов, Гизлегпром, 1935.
2. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия таннидов, ЦНИКП, 1940.
3. Stather F., Coll., 1932, стр. 9 и 316; 1934, стр. 45, 495, 609; 1935, стр. 420; 1936, стр. 66; 1939, стр. 453.

4. Штыкан Б. М., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 4, 1937, стр. 54; Koll. Beih., 45—1, 1936.
5. Каверзнева Е. Д. и Москова Ю. С., Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1935; № 9, 1936.
6. Резник Л. Я., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932.
7. Manegold E., Koll. Z., т. 82—269, 1938.
8. Roddy W., JALCA, 1943, стр. 184.
9. Павлович П. И., Дубильные экстракты, издание Северо-Кавказского Госкожкомбината, 1928.
10. Воюцкий С. С., Рациональные методы очистки и сульфитирования растительных дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1937.
11. Арбузов С. В. и Басс И. Б., «Легкая промышленность», № 9, 1945, стр. 12.
12. Леванидов Л. Я., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 165.
13. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.
14. Küntzel A., Coll. 1925, стр. 623; 1926, стр. 123; 1929, стр. 207; 1934, стр. 1; JALCA, 1948, стр. 163; Das Leder, 1950, стр. 14 и 42.
15. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
16. Липатов С. М., Физико-химия коллоидов, Госхимиздат, 1949.
17. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
18. Арбузов Г. А., Михайлов А. Н., Соколов С. И. «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1935, стр. 246.
19. Песков Н. П. и Соколов С. И., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932.
20. Дубинин М. М., «Журнал русского физико-химического общества», т. 60—859, 1928.
21. Page R., JALCA, 1928, стр. 495; 1931, стр. 143; 1932, стр. 432; 1933, стр. 93; Stiasny Festschrift, 1937, стр. 282; JSLTC, 1942, стр. 71; 1944, стр. 156; 1947, стр. 111 и 138.
22. Михайлов А. Н., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 3, 1934, стр. 334.
23. Соколов С. И., Сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», 1941.
24. Maggiott R., JSLTC, 1935, стр. 246.
25. Вильсон Д. А., Химия кожевенного производства, ч. II, Гизлегпром, 1935.
26. Павлов С. А., Труды Всесоюзного института кожевенной промышленности (ВИКП), 1938, вып. 1.
27. Gustavson K. H., Adv. in Protein Chemistry, т. V, 1949, стр. 353; JALCA, 1947, стр. 313; 1949, стр. 321; Das Leder, 1951, № 6, стр. 121; JSLTC, 1952, стр. 105, Handbuch der Gerbereichemie, т. II, 2, 1939.
28. Поварнин Г. Г. и Аксютенко А., «Вестник кожевенной промышленности», № 11—12, 1928, стр. 595.
29. Müller O. A., Das Leder, 1951, стр. 257.
30. Machon H., Coll., 1930, стр. 49.
31. Round T., JSLTC, 1941, стр. 90.
32. Parker G., JSLTC, 1927, стр. 213.
33. Арбузов Г. А. и Михайлов А. Н., «Вестник кожевенно-обувной промышленности», № 2—3, 1929, стр. 127.
34. Valfe M., Progress in Leather Science (1920—1945), 1948.
35. Михайлов А. Н., Сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 2, 1932.
36. McGill H. B., JALCA, 1947, стр. 1948, стр. 481; 1949, стр. 54.
37. Соколов С. И. и Фельдман Р. И., «Коллоидный журнал», т. VIII—367, 1946.
38. Kossel J., J. Res. NBS, т. 43—29, 1949.
39. Арбузов Г. А., «Известия ЦНИКП», № 2, 1932, стр. 18; № 3, стр. 13.

40. Савинов Б. Г., Определение рН сурьмяным электродом, Укргизместпром. 1934.
41. Пасынский А. Г. и Попова А. В., Доклады Академии наук, т. 76—711, 1951.
42. ГОСТ 938—45, Кожевенные фабрикаты, правила приемки и методы испытаний, Стандартгиз, 1950.
43. Кутянин Г. И., Сборник «Белки в промышленности и сельском хозяйстве», изд. Академии наук СССР, 1952.
44. Егоркин Н. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 3, 1939, стр. 21.
45. Поварнин Г. Г. и Сапегин Ф. А., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 8, 1927, стр. 270.
46. Поварнин Г. Г. и Аггеев Н. П., «Вестник кожсиндиката», № 10, 1923, стр. 15.
47. Михайлов А. Н. и Бреслер С. М., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 6, 1938, стр. 18.
48. Михайлов А. Н., Бреслер С. М., Садовников Н. Л., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11, 1939, стр. 27.
49. LoHag M., JALCA, 1949, стр. 371.
50. Кутянин Г. И., «Легкая промышленность», № 12, 1948, стр. 12.
51. Гайдаров Л. П. и Пастухова С. В., «Легкая промышленность» № 10, 1949, стр. 23.
52. Кутянин Г. И., «Легкая промышленность», № 10, 1949, стр. 25.
53. Innes R. F., JSLTC, 1947, стр. 290.

ГЛАВА XIII

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОЛЛАГЕНА С ТАННИДАМИ И БОЛЕЕ ПРОСТЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ФЕНОЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

1. ПУТИ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ МЕЖДУ КОЛЛАГЕНОМ И ТАННИДАМИ

Для выяснения механизма реакции между коллагеном и танидами необходимо прежде всего установить:

1) с какими функциональными группами структуры белка должны связаться молекулы растительных дубильных веществ для того, чтобы голье приобрело свойства выдубленной кожи;

2) какого типа связи при этом возникают;

3) чем отличаются реакции коллагена с танидами и другими дубящими соединениями фенольного характера от взаимодействия с простейшими фенолами, которые диспергируют структуру белка, т. е. производят противоположное действие.

Как было показано ранее, в результате обработки продукта взаимодействия коллагена и танидов смесями воды с ацетоном в раствор переходит большая часть молекул дубящего вещества, фиксированного белком, а препарат, подвергнутый такому экстрагированию, теряет свойства выдубленной кожи.

Если бы в процессе дубления между танидами и коллагеном возникали прочные ковалентные связи, раздубливание кожи водно-ацетоновыми смесями было бы невозможно.

Следовательно, молекулы танидов, превращающие голье в выдубленную кожу, соединяются с коллагеном при помощи более слабых связей. В данном случае возможно: а) ионное взаимодействие между частицами дубителя, несущими отрицательный заряд, и положительно заряженными группами структуры белка; б) образование водородных связей; в) вандерваальсовское адсорбционное взаимодействие. Это последнее складывается из ориентационного, индукционного и дисперсионного эффектов [1].

Некоторые исследователи, например А. Чешайр, ссылаясь на сложность реакций образования ионных и водородных связей при танидном дублении, пытаются их вообще игнорировать, заменяя их изучение суммарно-статистической трактовкой в свете различных адсорбционных теорий [2, 3].

При этом игнорируется, что любые изменения состава системы коллаген — раствор дубителя, а также свойств выдубленной кожи являются следствием конкретных процессов взаимодействия между функциональными группами белка и дубящих частиц. В некоторых случаях возможность или значение взаимодействия путем образования ионных или водородных связей вообще отрицается без всякой мотивировки.

В литературе встречаются, например, такие формулировки: «при дублении основная роль принадлежит силам Вандерваальса»... «химические реакции разных типов для объяснения сущности дубильного процесса излишни» [3].

Непонятно, почему совершенно отрицается значение энергетически более выгодных и, следовательно, более вероятных процессов. Общеизвестно, что энергия взаимодействия при помощи сил Вандерваальса очень невелика. Поэтому нет никаких оснований считать, что при превращении голя в кожу решающее значение имеет этот вид взаимодействия.

Возможность ионной реакции между коллагеном и таннидами является следствием того, что эти последние имеют слабый кислотный характер, а в структуре белка есть группы, обладающие основными функциями.

Образование водородных связей при таннидном дублении подтверждается данными относительно взаимодействия растительных дубильных веществ с белками и другими соединениями, в структуре которых нет реакционноспособных ионизированных групп основного характера.

Как было показано в главе XI, ионные и водородные связи могут возникать между частицами таннидов и целым рядом функциональных групп белка.

Совершенно ясно, что присоединение молекул дубящего вещества к тем или иным группам структуры коллагена будет различным образом влиять на его свойства.

Для выяснения значения отдельных реакций можно использовать данные относительно взаимодействия таннидов с препаратами коллагена, различные функциональные группы которых изменены путем дезаминирования, метилирования, хромового или формальдегидного дубления и т. д.

Не меньшее значение, чем рассмотренный вопрос, имеет выяснение специфических особенностей структуры таннидов, от которых зависит их дубящее действие и их отличие от простейших фенолов, которые вызывают набухание белков.

Некоторые исследователи высказывали предположение, что танниды приобретают дубящую способность только в результате взаимодействия с кислородом, т. е. превращения в хиноны. Эти высказывания легче всего поддаются экспериментальной проверке. Далее в этой главе будет показано, что окислительные процессы при таннидном дублении возможны, однако взаимодействие белков

с растительными дубильными веществами протекает и в отсутствие кислорода.

Выяснение механизма реакции между коллагеном и танидами сильно затруднено сложностью их строения и неоднородностью. Поэтому особое значение приобретают исследования дубящих свойств синтетических соединений фенольного характера, имеющих более простое строение, чем таниды.

Очень плодотворным оказалось также сопоставление реакции дубления коллагена многоядерными фенолами с процессами взаимодействия между целлюлозой и прямыми органическими красителями.

2. ВЛИЯНИЕ ДЕЗАМИНИРОВАНИЯ И БЛОКИРОВКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ ДУБИЛЬНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Дубление танидами дезаминированного коллагена было изучено С. М. Бреслер и А. Н. Михайловым, а также рядом других исследователей [4, 5, 6].

Цифры, характеризующие влияние дезаминирования коллагена перед дублением на содержание в коже прочно фиксированных и слабо связанных танидов, приводятся в табл. 186 [5, 6].

Данные относительно влияния этой обработки голя на термостойкость кожи, выдубленной танидами, так же как и цифры, характеризующие их связывание коллагеном, не дают основания предполагать, что исчезновение амино-групп остатков лизина ослабляет эффект взаимодействия коллагена с растительными дубильными веществами. В ряде случаев температура сваривания, которую приобретает дезаминированный препарат после дубления, превышает температуру сваривания сравнимых образцов обычной кожи. В некоторых других опытах обнаружена обратная зависимость.

Как показали опыты С. М. Бреслер и автора этой книги, усадка объема при высушивании дермы, подвергнутой дублению танидами, в результате дезаминирования не изменяется [4].

Сопоставление скоростей гидролиза в растворах трипсина обычной кожи танидного дубления и препаратов, которые перед обработкой растительными дубильными веществами были подвергнуты дезаминированию, показывает, что эта обработка снижает ферментативную устойчивость [5]. Обнаруженное повышение растворимости такой кожи в присутствии трипсина в общем незначительно.

Много сильнее изменяются свойства кожи, выдубленной танидами, в том случае, если устранена возможность их взаимодействия с гуанидиновыми группами остатков аргинина.

Если для воздействия на белковые группы этого типа применяется гипохлорит, происходит общее нарушение структуры коллагена, значительная часть которого растворяется. Поэтому пониженная

Влияние дезаминирования коллагена на температуру сваривания продукта его взаимодействия с танидами и на содержание в нем прочно фиксированных и слабо связанных дубящих веществ

Наименование дубителя	рН дубящего раствора	Температура сваривания		г прочно-фиксированных танидов на 100 г белка		г слабо-связанных танидов на 100 г белка		г танидов, не извлекаемых Na_2CO_3 0,1N, на 100 г белка	
		коллаген	дезаминированный коллаген	коллаген	дезаминированный коллаген	коллаген	дезаминированный коллаген	коллаген	дезаминированный коллаген
Квебрахо	3,75	77	88	51,5	26,3	20,3	26,3	20,1	8,3
	4,85	86	88	31,8	31,7	26,1	26,4	18,5	10,9
	6,00	87	84	27,7	32,3	27,8	29,5	13,4	8,7
Мимоза	2,20	78	84	110	55	—	—	—	—
	4,16	86	83	58	50	—	—	—	—
	6,03	84	—	62	—	—	—	—	—
	5,87	—	81	—	55	—	—	—	—
	6,92	84	82	60	58	—	—	—	—
Танин	2,10	69	74	178	85	—	—	—	—
	4,08	81	76	69	65	—	—	—	—
	4,96	73	76	69	69	—	—	—	—
	5,93	78	72	90	90	—	—	—	—
	6,78	69	70	85	80	—	—	—	—
Миробалана	3,75	65	72	18,9	18,7	28,9	26,3	3,4	6,8
	4,85	69	72	19,1	16,4	22,5	25,2	0	8,8
	6,00	65	62	15,5	16,3	27,9	32,7	4,2	5,4

температура сваривания продукта реакции деаргинированного препарата с танидами недостаточно показательна [6].

Несравненно более важными являются данные относительно взаимодействия танидов с препаратами коллагена, в которых полностью отсутствуют реакционноспособные группы основного характера, т. е. одновременно и амино-группы остатков лизина, и гуанидиновые группы остатков аргинина.

Для устранения связывания растительными дубильными веществами упомянутых выше групп их можно блокировать путем обработки коллагена сульфоароматическими кислотами или полиметафосфорной кислотой.

Многоядерные сульфоароматические кислоты, реакция которых с коллагеном подробно рассматривается в следующей главе, обладают способностью к образованию недиссоциированных соединений с белковыми группами основного характера [7]. После обработки продуктов взаимодействия коллагена и сульфоароматических кислот

растительными дубильными веществами эти последние могут реагировать только с пептидными группами, а также с карбоксилами и гидроксилами структуры белка.

Как было показано в гл. XI, соединение таннидов с группами OH и COOH не отличается прочностью. В результате промывки водой такие продукты взаимодействия разрушаются. Поэтому можно считать, что танниды, сохраняющие после промывки водой связь с коллагеном, подвергнутым предварительной обработке многоядерными сульфоароматическими кислотами, фиксированы пептидными группами структуры белка.

Убедительным доказательством того, что при обработке дермы растительными дубильными веществами с ними реагируют пептидные группы коллагена, является то, что кожа, выдубленная таннидами, не образует характерно окрашенных биуретовых комплексов с солями меди в щелочной среде [8].

Сопоставляя данные о фиксации таннидов обычным гольевым порошком и измельченным препаратом коллагена с заблокированными группами основного характера, можно по их разности определить количество дубящих веществ, которое связывается с этими последними. Результаты таких опытов приводятся в табл. 187 [9].

Таблица 187

Фиксация таннидов препаратом коллагена с заблокированными группами основного характера

Дубящее вещество	pH	г таннидов на 100 г белка фиксированные	
		обычным гольевым порошком	гольевым порошком, обработанным сульфоароматической кислотой
Танина	3,0	76,2	56,1
Коры мимозы	4,8	62,0	42,9
Древесины квебрахо	5,6	63,1	43,3

Сопоставление данных табл. 186 и 187 показывает, что взаимодействие таннидов с амино-группами остатков лизина имеет меньшее значение, чем реакция с гуанидиновыми группами остатков аргинина.

Приведенные цифры опровергают широко распространенные представления относительно того, что все танниды, связанные с пептидной группой, могут быть удалены из кожи путем ее длительной промывки водой [10].

Как показывает табл. 187, прочные связи между молекулами растительных дубильных веществ и коллагеном возникают и в том случае, когда белковые группы основного характера заблокированы.

Возможность необратимой фиксации таннидов группами —СО—NH— показал также И. П. Страхов, подвергавший дублению таннидами синтетические полиамидные волокна, набухшие в смеси фенола с водой [11].

В то время как повышение термостойкости коллагена в результате таннидного дубления обусловлено участием в связывании таннидов остатков аргинина, на формирование объема кожи особенно сильно влияет фиксация дубящих частиц пептидными группами. Этот вывод подтверждается тем, что после таннидного дубления дермы, предварительно обработанной сульфоароматической кислотой, ее термостойкость почти не повышается. Об этом свидетельствуют данные табл. 188.

Таблица 188

Влияние обработки дермы сульфоароматической кислотой перед дублением таннидами на температуру сваривания и формирование объема кожи

Характеристика препарата	Температура сваривания в °	Отношение объема высушенного препарата к объему исходного голья, набухшего в воде, в %
Исходное голье	64	27
Кожа, выдубленная экстрактом дубовой древесины	80,5	96
Голье, обработанное сульфоароматической кислотой	63	55
Кожа, полученная путем дубления экстрактом дубовой древесины препарата дермы, обработанного сульфоароматической кислотой .	69	92

Предварительное устранение групп лизина температуры сваривания и формирования объема кожи, выдубленной таннидами, не снижает. Поэтому ясно, что уменьшение термостойкости кожи, обусловленное предварительной обработкой голья сульфоароматической кислотой, объясняется блокировкой гуанидиновых групп в остатках аргинина. Даже в тех случаях, когда они в реакции не участвуют, повышенное формирование объема дермы, характерное для кожи, выдубленной таннидами, почти полностью сохраняется. Это свидетельствует о том, что данный эффект обусловлен взаимодействием дубильных веществ с пептидными группами молекулярных цепей коллагена, которые не реагируют с сульфоароматической кислотой, использованной для блокировки групп основного характера.

Такой же результат может быть достигнут, если вместо сульфоароматических кислот для обработки дермы использовать полиметафосфорную кислоту.

В гл. V было уже отмечено, что это соединение реагирует с белковыми группами основного характера.

В отличие от многоядерных сульфоароматических кислот, примененных для описанных выше опытов, $(\text{HPO}_3)_n$ под действием воды постепенно деполимеризуется, отщепляется от белка и замещается частицами растительного дубильного вещества, использованного для последующей обработки. Поэтому связывание таннидов сильно замедляется, но в конечном итоге не уменьшается. Это показано на рис. 141 [12].

Так как уменьшение интенсивности взаимодействия между коллагеном и дубящими веществами облегчает их диффузию в голье, обработка дермы перед таннидным дублением растворами $(\text{HPO}_3)_n$ или многоядерными сульфоароматическими кислотами значительно ускоряет последующее распределение растительных дубящих веществ в толще полужабыка.

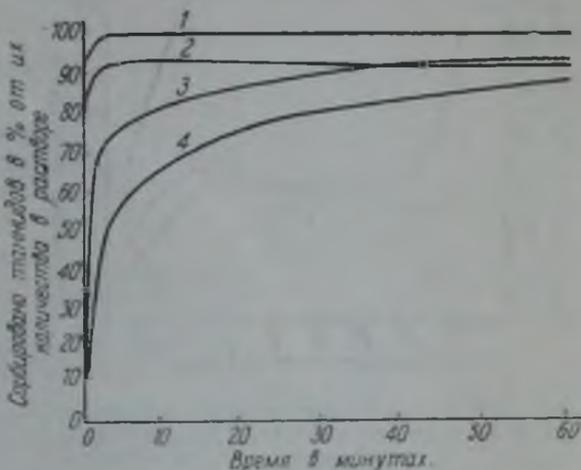


Рис. 141. Кинетика сорбции таннидов квебрахо из аналитического раствора гольевым порошком: хромированным (1), нехромированным (2), обработанным полиметафосфатом при pH 3,7 (3) и при pH 2,25 (4)

Выше было рассмотрено влияние, которое оказывает на взаимодействие коллагена и таннидов устранение их реакции с белковыми группами основного характера. Блокировка карбоксилос групп структуры коллагена производит иное действие. Карбоксильные группы остатков аспарагиновой и глютаминовой кислот не образуют с таннидами соединений, устойчивых к действию воды. Однако в результате образования внутренней соли групп COOH с белковыми группами основного характера карбоксилы препятствуют взаимодействию этих последних с растительными дубильными веществами.

Связывание формальдегидом белковых функциональных групп основного характера усиливает реакционную способность карбоксилос (гл. VI). Блокировка этих последних способствует реакции гуанидиновой группы остатка аргинина, а также аминогруппы лизина с растительными дубильными веществами. Поэтому в результате метилирования карбоксильных групп коллагена фиксация таннидов сильно увеличивается. Это показано на рис. 142 [6].

Помимо блокировки карбоксильных групп путем метилирования, связыванию растительных дубильных веществ в данном случае, по-

видимому, способствует частичная деструкция коллагена, которая происходит при его обработке диметилсульфатом. Об этом свидетельствует то, что наряду с повышенным содержанием таннидов метилированные препараты коллагена, подвергнутые дублению, отличаются очень низкой температурой сваривания [6].

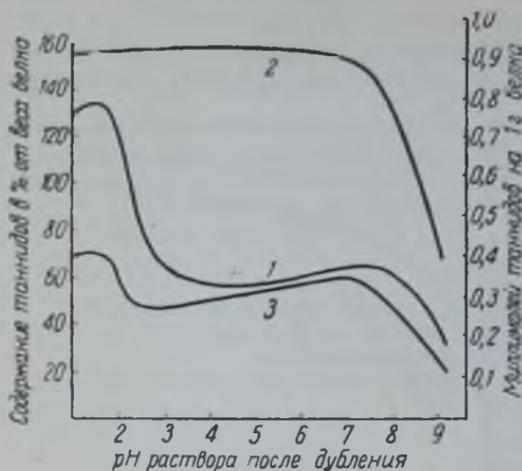


Рис. 142. Влияние равновесного значения pH раствора таннидов мимозы на их сорбцию коллагеном (1), метилированным коллагеном (2) и дезаминированным коллагеном (3)

мированием и алюминированием дермы или с обработкой формальдегидом. Особенно подробно изучено комбинированное дубление таннидами и основными солями хрома, исследованное П. Ф. Шипковым и К. Густавсоном [9, 13].

Установлено, что при хромировании дермы дубящими комплексами катионного характера, которые преимущественно реагируют с карбоксильными группами структуры белка, последующая фиксация таннидов коллагеном изменяется так же, как после его метилирования, т. е. возрастает. Во взаимодействии дермы с анионными хромовыми комплексами участвуют те же функциональные группы структуры коллагена, которые реагируют с таннидами. Поэтому при последовательной обработке коллагена анионными хромовыми комплексами и растительными дубильными веществами фиксация этих последних уменьшается.

Цифры, характеризующие влияние предварительного хромирования коллагена на фиксацию таннидов, приводятся в табл. 189 [9].

Эти данные показывают, что, помимо отмеченного выше изменения фиксации растительных дубильных веществ, при последующей обработке таннидами хромированного коллагена происходит изменение состава фиксированной хромовой соли. Это проявляется в вытеснении значительной части кислоты, обычно обнаруживаемой в дерме после хромирования. При обработке расти-

3. БЛОКИРОВКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНА ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ОБРАБОТКИ ТАННИДАМИ С ДУБЛЕНИЕМ СОЛЯМИ ХРОМА И АЛЮМИНИЯ, ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ХИНОНОМ

Эффект блокировки различных функциональных групп коллагена, помимо рассмотренных выше случаев, проявляется также при сочетании дубления таннидами с хро-

Таблица 189

Влияние предварительного хромирования гольевого порошка на связывание танидов

Объект исследования	Обработка порошка перед дублением танидами	г танидов на 100 г белка	г Cr_2O_3 на 100 г белка	Содержание кислоты в экв. на 100 экв. Cr	pH раствора танидов после дубления
Гольевой порошок, хромированный без додубки танидами	Хромсульфат, осн. 37%, конц. Cr_2O_3 11 г/л	0	10,6	59	—
	Хромхлорид, осн. 30%, конц. Cr_2O_3 10 г/л	0	5,0	52	—
	Анионный хромоксалат pH 5,1, конц. Cr_2O_3 12 г/л	0	6,0	—	—
Гольевой порошок, додубленный танидами коры гем-лока	В воде	58,4	0	—	4,52
	Дубление хромсульфатом, осн. 37%, конц. Cr_2O_3 11 г/л	71,8	9,2	24,4	2,96
	Дубление хромхлоридом осн. 30%, конц. Cr_2O_3 10 г/л	74,9	4,5	6,8	3,71
	Дубление хромоксалатом (анионным) pH 5,1, конц. Cr_2O_3 12 г/л	52,3	3,9	—	4,38
Гольевой порошок, додубленный танином	В воде	94,3	0	—	3,28
	Дубление хромсульфатом, осн. 37%, конц. Cr_2O_3 11 г/л	109,8	8,0	22,0	2,00
	Дубление хромхлоридом, осн. 30%, конц. Cr_2O_3 10 г/л	126,6	4,6	7,1	2,15
	Дубление анионным хромоксалатом pH 5,1, конц. Cr_2O_3 12 г/л	89,6	3,6	—	3,04

тельными дубильными веществами эта кислота переходит в раствор, окружающий кожу.

Отщепление кислоты объясняется тем, что таниды, а также сопутствующие им вещества обладают координационным средством к хрому. Поэтому в процессе танидного дубления анионы сильных кислот, координированные во внутренней сфере фиксированного хромового комплекса, из него вытесняются. Их место занимают функциональные группы молекул растительных дубильных веществ, фенолов, жирных кислот и др.

Помимо анионов сильных кислот, из внутренней сферы фиксированных коллагеном хромовых комплексов частично вытесняются и координированные белковые карбоксилы. Как показано в табл. 189,

это проявляется в отщеплении части хромовой соли, связанной с белком дермы в процессе хромирования. О частичном раздубливании хромовой кожи при ее обработке таннидами свидетельствует также снижение температуры сваривания, которое при этом происходит [14].

Температура сваривания хромированной дермы при ее додубливании таннидами снижается в меньшей степени в том случае, если полуфабрикат после хромового дублирования подвергается нейтрализации маскирующими солями, например сульфитом натрия [15], т. е. в результате предварительного образования анионных хромкомплексов.

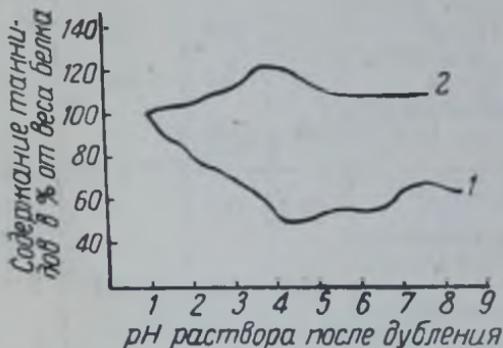


Рис. 143. Зависимость сорбции таннина нехромированным (1) и хромированным (2) гольевым порошком от равновесного значения pH дубящего раствора

в незначительной степени, кривая, изображающая связывание таннидов хромированным коллагеном при различной активной кислотности раствора, сглаживается (рис. 143) [9].

В связи с тем, что при обработке хромовой кожи таннидами они фиксируются не только функциональными группами белка, но и путем координации во внутренней сфере дубящего комплекса, прочность их связи с коллагеном возрастает.

Как показано в табл. 190, это проявляется в изменении соотношения между количеством слабо связанных и прочно фиксированных таннидов [9].

Таблица 190

Влияние хромирования гольевого порошка на прочность фиксации таннидов

Содержание окиси хрома в % от веса белка	г сорбированных таннидов на 100 г белка	г прочно связанных таннидов на 100 г белка	г слабо связанных таннидов мимозы на 100 г белка
0	111	40	71
4,3	120	59	61
7,8	132	88	44
10,7	146	108	38

Из табл. 190 видно также, что с увеличением содержания хрома в коже сорбция ею танидов усиливается.

Ранее были приведены данные, свидетельствующие о том, что в результате дезаминирования кожи, а также ее обработки формальдегидом и хиноном количество соединений хрома, фиксируемых коллагеном, уменьшается (см. гл. IV, VI и VIII). Это объясняется тем, что при хромовом дублении одновременно и сопряженно протекают две реакции. Карбоксильные группы структуры коллагена координируются в положительно заряженном хромовом комплексе, а сопутствующие ему анионы образуют солеобразное соединение с белковыми группами основного характера. Блокировка или разрушение этих последних в большей или меньшей степени уменьшает фиксацию хромовой соли, но не отражается на термостойкости кожи, в некоторых случаях даже способствует ее росту.

Этот эффект является следствием того, что белковые карбоксильные группы, образующие амфотерные ионы с группами основного характера, обладают меньшей реакционной способностью, чем изолированные ионы COO^- , возникающие в структуре коллагена после его дезаминирования, а также после обработки формальдегидом или хиноном.

В связи с тем, что при дублении коллагена танидами также происходит блокировка белковых групп основного характера, при последующем хромировании наблюдаются аналогичные явления, как и после дубления хиноном, формальдегидом или дезаминирования — связывание соединений хрома по сравнению с необработанным коллагеном снижается, а кожа все же приобретает повышенную термостойкость.

Это показано в табл. 191 [9].

Таблица 191

Влияние обработки голя танидами перед хромированием на термостойкость кожи и содержание в ней окиси хрома

Условия хромирования	г Cr_2O_3 на 100 г белка		Усадка после кипячения в течение 3 мин. в %	
	в хромированном голье	в коже, выдубленной танидами (32 г танидов на 100 г белка) и додубленной хромом	хромированное голье	кожа, выдубленная танидами (32 г танидов на 100 г белка) и додубленная хромом
Сульфатом хрома, осн. 33%, конц. 18 г/л Cr_2O_3 , продолжительность 3 часа	5,8	3,7	29,0	0
Хлоридом хрома, осн. 40%, конц. 32 г/л Cr_2O_3 , продолжительность 4 часа	11,7	10,2	37	0

Как показано в гл. IV, кожа, выдубленная хлоридом хрома, термостойкости при испытании «на кип» вообще не приобретает.

Цифры табл. 191 свидетельствуют о том, что образец кожи таннидного дубления, обработанный основным хромхлоридом, после трехминутного кипения не сваривается и сохраняет свои размеры.

Аналогичные результаты получаются при кипячении образцов, додубленных основным сульфатом хрома. Поэтому в тех случаях, когда кожа должна обладать высокой температурой сваривания, целесообразно производить ее хромирование после дубления таннидами [14, 16].

Повышенная термостойкость, которую приобретает кожа, обработанная растительными дубильными веществами, в результате последующего хромирования, помимо усиления реакционной способности белковых карбоксиллов, обусловленной блокировкой таннидами групп основного характера в структуре коллагена, объясняется появлением дополнительных «хром-таннидных» мостиков между смежными молекулярными цепями белка. Такие мостики образуются в результате координации в хромовом комплексе свободных фенольных гидроксильных частиц растительного дубильного вещества, связанного с коллагеном.

Наличие таких функциональных групп в коже, выдубленной таннидами, подтверждается тем, что даже после длительной промывки водой она темнеет при обработке солями трехвалентного железа.

В реакциях с хромовыми комплексами могут участвовать не только молекулы таннидов, прочно фиксированные белком, но и слабо связанные частицы, которые после хромирования из дермы водой уже не извлекаются. Поэтому дополнительное хромовое дубление кожи, обработанной таннидами, всегда приводит к увеличению количества растительного дубильного вещества, прочно фиксированного коллагеном, и уменьшению содержания слабо связанной фракции.

Еще сильнее проявляется отмеченный выше эффект при последующей обработке кожи таннидного дубления солями алюминия. Ион Al^{3+} обладает повышенным координационным сродством к соединениям, содержащим группы ОН, например к фенолам [17].

Поэтому последующее алюминирование повышает термостойкость кожи таннидного дубления сильнее, чем хромирование [14, 18, 19]. При содержании в такой коже 3—4% окиси алюминия ее температура сваривания достигает 115—117°.

В гл. V были приведены данные, свидетельствующие о том, что путем дубления основными солями алюминия голя, не подвергнутого обработке таннидами, температуру сваривания дермы не удастся повысить более чем до 80—85°.

Алюминирование кожи таннидного дубления вызывает также значительное уменьшение количества растительного дубильного вещества, извлекаемого при обработке водой.

При дублении коллагена формальдегидом, так же как и при обработке сульфоароматическими кислотами и (HPO_3) , происходит

блокировка белковых групп основного характера, в частности амино-групп остатков лизина. Поэтому формалирование голья приводит к уменьшению связывания танидов. В одном из опытов, поставленных для выяснения этого вопроса, гольевой порошок, не подвергнутый формалированию, при pH 7 фиксировал 52% танидов от веса белка. Аналогичный препарат коллагена после взаимодействия с HCHO связал только 40% дубящих веществ [9].

Несмотря на то, что в результате формалирования число центров структуры коллагена, реагирующих с танидами, уменьшается, температура сваривания дермы после комбинированного формалино-танидного дубления сильно повышается [20]. Так, температура сваривания дермы, выдубленной экстрактом квебрахо 85°, выдубленной формальдегидом 80°, а дермы формалированной и выдубленной экстрактом квебрахо 93°.

Обнаруженное явление, повидимому, можно объяснить тем, что после формальдегидного дубления в дерме всегда остается некоторое количество слабо связанного HCHO и продуктов его полимеризации [21]. При последующей обработке танидами эти молекулы формальдегида с ними реагируют. При этом так же, как и в результате последующего хромирования или алюминирования кожи, подвергнутой растительному дублению, всегда возникают дополнительные мостики между смежными молекулярными цепями структуры коллагена.

Значительно сильнее, чем формалирование голья перед его взаимодействием с растительными дубителями, образованию таких мостиков способствует обработка коллагена растворами HCHO одновременно или после дубления танидами. Это показано на рис. 144 [20]. В присутствии танидов количество формальдегида, фиксированного структурой дермы, увеличивается [9].

Все рассмотренные выше приемы комбинированного дубления с участием танидов, помимо теоретического значения, имеют также практическую ценность, так как образующаяся при этом кожа обладает рядом ценных свойств.

В отличие от сочетания танидного дубления с хромированием,

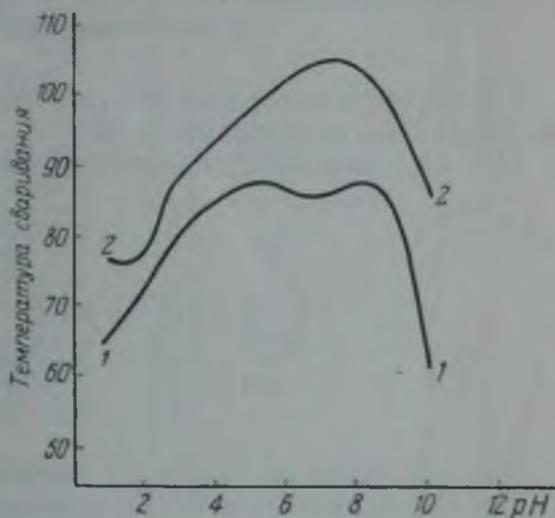


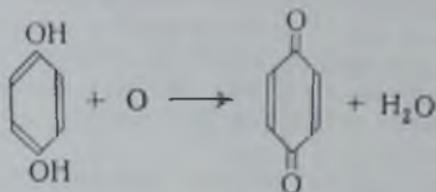
Рис. 144. Влияние pH дубящих растворов на температуру сваривания образцов, выдубленных квебрахо (1) и дополнительно обработанных после этого формальдегидом (2)

алюминированием и формалированием дермы, комбинированное хинонно-таннидное дубление практически использовать нельзя, так как после воздействия избытком бензохинона дерма танидов почти не фиксирует [9, 20, 22]. Это свидетельствует о том, что растительное дубильное вещество и бензохинон реагируют с одними и теми же функциональными группами структуры коллагена, т. е. главным образом с группами основного характера и пептидными.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В результате окисления фенолов образуются соединения, содержащие хинонную группировку [23].

Так, из гидрохинона образуется пара-бензохинон:



При окислении пирокатехина получается орто-хинон.

Как было отмечено в гл. IX, в процессе биохимического синтеза растительных дубильных веществ из простейших полифенолов в результате их окисления в присутствии ферментов также образуются промежуточные соединения хинонного характера. По данным М. Бокучава, низкомолекулярные вещества фенольного характера, сопутствующие дубильному веществу чая, окисляются только в присутствии полифенолоксидазы [24].

Таннины, которые на них образуются, окисляются кислородом воздуха также и в отсутствие ферментов. В результате исследования процесса ферментации чайного листа А. Л. Курсанов и его сотрудники показали, что окисление танидов и появление в их структуре хинонных группировок не останавливаются и после прекращения жизнедеятельности растения [25, 26]. Особенно интенсивно реагируют с кислородом окси-группы, расположенные в орто-положении друг к другу.

Таннины, которые содержатся в водных вытяжках из растительных дубильных материалов, применяемых в кожевенном производстве, также окисляются кислородом воздуха [27, 28]. Поглощение O_2 наблюдается даже в том случае, если ферменты разрушены путем нагревания. Скорость окисления очень сильно возрастает при повышении рН раствора. Это показано на рис. 145 [28].

Помимо активной кислотности раствора, скорость окисления таннидов зависит от температуры, а также от присутствия различных примесей. Нагревание способствует усилению взаимодействия растительных дубильных веществ с кислородом. К аналогичному эффекту приводит присутствие в растворе даже незначительных количеств продуктов коррозии аппаратуры на заводах дубильных экстрактов: соединений меди или солей железа. Добавление в вытяжку дубильных материалов перекиси водорода в несколько раз усиливает поглощение газообразного кислорода.

Еще более ускоряется окисление таннидов в присутствии ферментов пероксидазы и полифенолоксидазы [29, 30].

В растворах растительных дубильных экстрактов, которые вырабатываются при повышенной температуре, окислительные ферменты появляются в результате развития плесени. Поэтому плесневение растворов растительных дубильных веществ ускоряет поглощение ими кислорода воздуха более, чем в 10 раз [28].

Среди веществ, замедляющих окисление таннидов, можно отметить шавелевую кислоту и ее соли, которые обычно присутствуют в вытяжках из растительных дубильных материалов.

Аналогичное действие производят соли сернистой кислоты, так как растительные дубильные вещества обладают способностью окислять ион SO_3^{2-} в SO_4^{2-} . Об этом свидетельствуют значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала (E_0) в процессах превращения сульфитов в сульфаты, а также окисления таннидов.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал является количественным показателем окислительной способности того или иного соединения [31, 32].

В результате измерения значений окислительно-восстановительного потенциала в растворах экстракта коры мимозы установлено, что при pH 7,14 значение E_0 равно $+0,165$ в [2]. Следовательно, дубильное вещество коры мимозы будет окисляться растворами

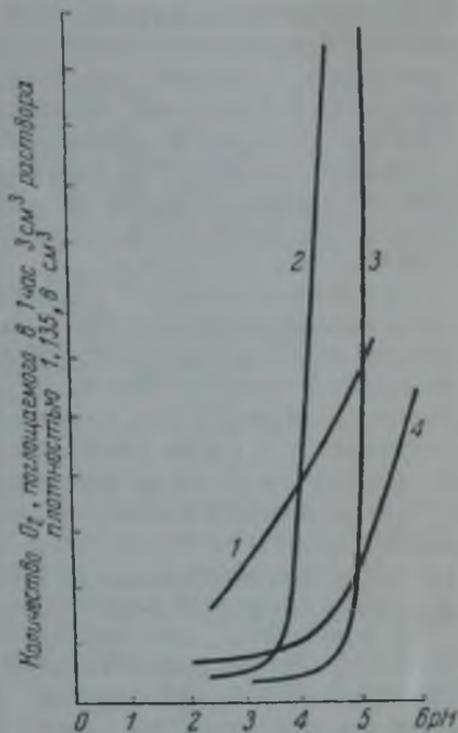


Рис. 145. Влияние pH на поглощение кислорода растворами экстракта из каштановой древесины (1), из листьев сухаха (2), из древесины квебрахо (3), из коры дуба (4)

пара-бензохинона ($E_0 = +0,699$ в), или растворами окисных солей железа ($E_0 = +0,783$ в), соединениями шестивалентного хрома ($E_0 = +1,3$ в) и т. д. В свою очередь таниды являются окислителями таких ионов, как SO_3^{2-} ($E_0 = -0,14$ в), Ti^{3+} ($E_0 = +0,06$ в) и др.

Появление в частично окисленных молекулах растительных дубильных веществ хинонных группировок приводит к образованию между этими последними и неизменными фенольными гидроксильными водородных связей. Молекулярные соединения между хинонами и фенолами, к числу которых относится бензохингидрон, по сравнению с многими другими продуктами взаимодействия, возникающими в результате соединения различных молекул водородными связями, отличаются повышенной прочностью.

Появление структур хингидронного типа в растворах растительных дубильных веществ проявляется в их потемнении, изменении светопоглощения в ультрафиолетовой части спектра и в снижении значений рН системы.

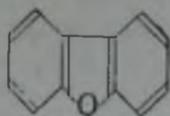
Окраска растворов дубильных экстрактов зависит от активной кислотности раствора [33]. При низких значениях рН они имеют обычно желтоватый оттенок. В результате подщелачивания растворы темнеют и приобретают красный или темнокоричневый цвет. Если вытяжка подвергалась окислению в щелочной среде, этот оттенок сохраняется и после снижения рН. Темная окраска характерна для всех структур хингидронного типа.

Об изменении количества хинонных групп в структуре танидов можно судить по результатам измерения спектров поглощения растворами растительных дубильных веществ световых колебаний в ультрафиолетовой части спектра.

В результате изучения большого экспериментального материала установлено, что избирательное поглощение в определенной области спектра часто бывает связано с наличием в молекулах различного строения определенных групп атомов [34]. Так, на спектрофотометрической кривой поглощения света соединениями, в структуре которых имеется группа $C=O$, наблюдается максимум абсорбции ультрафиолетовых световых колебаний с длиной волны около 2800 Å.

Как было отмечено, поглощение света в растворах растительных дубильных веществ характеризуется наличием на спектрофотометрической кривой максимума или изгиба в области световых колебаний, близкой к вышеуказанной. Эта особенность спектрофотометрических кривых растворов танидов, помимо наличия хинонных карбониллов, может зависеть от присутствия в их структуре карбоксиллов или сложных эфирных связей, так как в эти сочетания атомов также входит группировка $C=O$. Максимум на спектрофотометрических кривых в области световых колебаний с длиной волны в 2800 Å обнаруживается и при исследовании ароматических

соединений с простой эфирной связью, например окиси дифенилена [35].



Окись дифенилена

Эфирная связь этого типа имеется и в молекулах катехина (гл. IX). Однако можно утверждать, что интенсивная абсорбция световых колебаний с длиной волны около 2800 Å в растворах растительных дубильных веществ хотя бы частично обусловлена наличием в их структуре хинонных карбониллов или связями типа простых эфиров, которые образуются между фенольными ядрами при их синтезе. Об этом свидетельствует изменение светопоглощения в растворах таннидов коры мимозы, происходящее при окислении (см. данные, которые приводятся ниже) [35]:

Продолжительность окисления кислородом воздуха при 15–18° раствора очищенных таннидов коры мимозы (0,065 г/л) в минутах	Экстинкция при длине волны световых колебаний 2800Å
0	0,498
23	0,498
80	0,501
160	0,503
380	0,508
1140	0,517

Несмотря на то, что окисление таннидов мимозы в рассмотренном выше опыте протекало в очень мягких условиях, экстинкция при μ — 2800 Å за 19 час. увеличилась почти на 4%. Одновременно происходит потемнение раствора, т. е. усиление абсорбции света в видимой части спектра.

Помимо усиленного светопоглощения, важной особенностью структур хингидронного типа является их кислый характер.

Если смешать растворы простейших фенолов и бензохинона, имеющих одинаковый начальный рН, активная кислотность системы немедленно и очень сильно возрастает.

Аналогичное явление наблюдается и при добавлении бензохинона к растворам растительных дубильных веществ.

Как обнаружили Г. А. Арбузов и А. Н. Михайлов, после подщелачивания растворов растительных дубильных веществ их активная кислотность постепенно увеличивается [36]. Образованием хингидронных структур можно объяснить изменение кривых обратного потенциометрического титрования растворов таннидов после их кипячения в щелочной среде. Это показано на рис. 146 [37].

В гл. X были приведены данные С. И. Соколова и Г. Е. Коляковой, которые установили, что частицы препаратов растительных

дубильных веществ, очищенных электродиализом, содержат группы, диссоциированные значительно сильнее, чем гидроксилы простейших соединений фенольного характера [38]. В каждой молекуле таннида содержится примерно одна функциональная группа, обладаю-

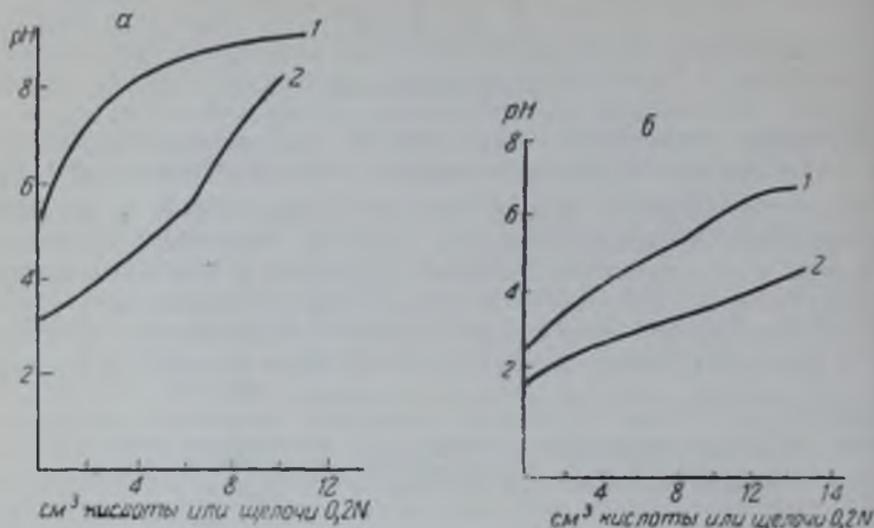


Рис. 146. Кривые потенциметрического титрования:

a — экстракта квебрахо (10 г/л, 100 см³); *b* — таннина (10 г/л, 150 см³); 1 — кривые подщелачивания и немедленного подкисления; 2 — кривые обратного титрования после кипячения в течение 6 час. в щелочной среде при доступе кислорода

шая аномально высокой диссоциацией. Очень вероятно, что ее образование связано с появлением в растворе растительных дубильных веществ структур хингидронного типа.

5. РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОЛЛАГЕНА И ТАННИДОВ

Если в раствор растительного дубильного вещества погрузить препарат коллагена, скорость поглощения кислорода из воздуха не изменяется [28]. Таким образом, реакция между белком и таннидами протекает независимо от взаимодействия этих последних с кислородом.

Это, конечно, не значит, что молекулы растительных дубильных веществ, окисленных в различной степени, обладают одинаковыми дубящими свойствами.

В результате постепенного добавления к растворам таннидов желатины установлено, что прежде всего реагируют с белком более темные, т. е. сильнее окисленные фракции дубильного вещества. Эти последние также обладают способностью замещать менее окисленные молекулы таннидов в продукте их взаимодействия с желати-

ной. При этом более светлые фракции растительного дубильного вещества вытесняются из осадка во внешний раствор (гл. XI).

Прочность связи желатины и коллагена с фракциями таннидов, окисленными в разной степени, также неодинакова. Об этом свидетельствуют цифры, приведенные в табл. 192 [39].

Таблица 192

Влияние степени окисления таннидов коры мимозы на их взаимодействие с коллагеном и желатиной

Фракция таннидов, использованных для дубления	г таннидов на 100 г коллагена			г таннидов на 100 г желатины		
	всего сорбированных	прочно фиксированных	слабо связанных	всего сорбированных	прочно фиксированных	слабо связанных
Окисленная сильнее	99	63	36	185	121	64
Окисленная слабее	85	49	36	108	61	47

Эти цифры показывают, что сильно окисленные фракции таннидов связываются с коллагеном и желатиной прочнее. При этом продукт взаимодействия приобретает более темный цвет, чем после

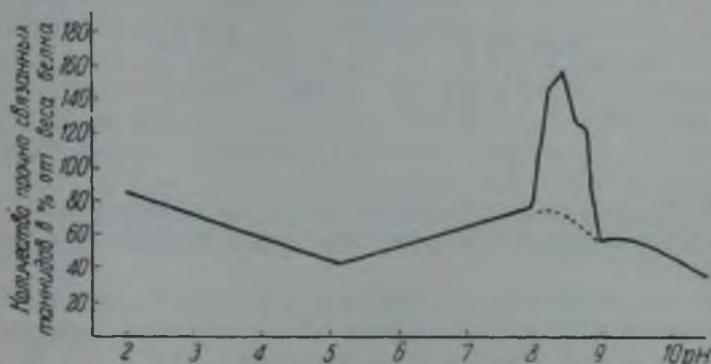


Рис. 147. Влияние pH дубящего раствора на прочность связывания таннидов мимозы гольевым порошком (пунктиром показаны результаты взаимодействия без доступа воздуха)

дубления раствором, содержащим частицы, окисленные в меньшей степени.

В описанных выше опытах взаимодействие происходит в слабнокислой среде, то есть в условиях, когда различия в свойствах фракций определяются процессами окисления таннидов, которые в основном были завершены до внесения в раствор препаратов коллагена или желатины. Если дубление производится в щелочной среде, на прочность фиксации коллагеном таннидов влияет также их реакция с кислородом во время обработки голья. Это показано на рис. 147 [39]. Кривые на рисунке свидетельствуют о том, что при pH 7,5—9,0,

при условии доступа кислорода воздуха, фиксация танидов сильно увеличивается, однако избыточное окисление в более щелочной среде связыванию танидов уже не способствует. Эти наблюдения имеют очень большое значение, так как они показывают, что превращение в хинонную форму избыточного количества фенольных гидроксиллов не только не способствует усилению эффекта дубления, но производит противоположное действие.

Путем длительного пропускания воздуха через щелочной раствор танидов можно настолько окислить растительное дубильное вещество, что оно вообще утрачивает способность сорбироваться дермой и превращать ее в выдубленную кожу.

Таким образом, можно констатировать, что наибольшей реакционной способностью по отношению к белкам обладают молекулы танидов, в структуре которых наряду с фенольными гидроксильными имеются хинонные карбонилы.

Поглощение танидами кислорода воздуха после извлечения обработанной ими кожи из дубящего раствора не только не прекращается, но даже усиливается. Скорость окисления зависит от значения рН жидкости, пропитывающей образец. После обводнения образцы воздушно-сухой кожи, выдубленной экстрактом квебрахо, весом 0,1 г, поглощали в 1 час кислорода воздуха (O₂) [40]:

при рН 2,6	2,3 см ³
" " 4,3	3,8 "
" " 5,9	10,7 "
" " 7,7	192 "
" " 9,9	2400 "

Интенсивность окислительного процесса объясняется, очевидно, значительной поверхностью соприкосновения измельченных образцов с воздухом.

Окисление танидов, сорбированных дермой, в практике кожевенного производства проявляется в потемнении поверхности выдубленной влажной кожи при ее пролежке [41].

В реакции с кислородом участвуют и таниды, прочно фиксированные коллагеном, и фракции дубящего вещества, которые удаляются из кожи при ее промывке водой. После экстрагирования образцов в течение 20 час. скорость поглощения кислорода уменьшилась примерно вдвое [40]. Присутствие в коже незначительных количеств железных или медных солей очень сильно ускоряет окисление танидов. После высушивания кожи поглощение ею кислорода из атмосферы прекращается.

Окислительные процессы, протекающие во время испарения влаги из кожи, способствуют упрочнению связи между коллагеном и растительным дубящим веществом только в том случае, если для дубления применяются таниды, которые относятся к классу гидролизующихся. Об этом свидетельствуют данные, которые приводятся в табл. 193 [42]. Удаление несвязанных и части слабо связанных

таннидов производилось по методике определения водных вымываемых, описанной в ГОСТ [43].

Таблица 193

Влияние окислительных процессов на прирост количества связанных дубящих веществ во время испарения влаги из кожи, выдубленной таннидами

Момент отбора пробы от конца дубления	Прирост (в %) количества связанных дубящих веществ в кожах, выдубленных экстрактом:							
	древесины дуба		валонеи		квебрахо		мимозы	
	хране- ние в O ₂	хране- ние в N ₂	хране- ние в O ₂	хране- ние в N ₂	хране- ние в O ₂	хране- ние в N ₂	хране- ние в O ₂	хране- ние в N ₂
Через 3 суток	15	3	12	7	13	15	31	21
" 10 " 	15	14	34	24	33	26	58	62
" 30 " 	29	13	34	23	41	43	68	71

Одним из следствий окисления таннидов, связанных с коллагеном или желатиной, является повышение удельного веса компактного вещества продуктов взаимодействия. Это явление было подробно исследовано О. В. Матвеевой и А. Н. Михайловым [44, 45]. Экспериментальное определение удельного веса компактного вещества образцов, высушенных в вакууме над фосфорным ангидридом, производилось пикнометрическим методом в очищенном керосине [46]. Цифры, полученные этим методом сопоставлялись со значениями, рассчитанными по правилу аддитивности, исходя из результатов анализа образца, при помощи следующих формул:

$$d_u = \frac{P}{V_u}, \quad (\text{XIII, 1})$$

где d_u — удельный вес компактного сухого вещества в объеме образца;

P — вес образца;

V_u — объем компактного сухого вещества исследуемого объекта:

$$V_u = \frac{P_\delta}{d_\delta} + \frac{P_m}{d_m} + \frac{P_z}{d_z}, \quad (\text{XIII, 2})$$

где P_δ и d_δ — вес и удельный вес компактного белкового вещества в исследуемом образце;

P_m и d_m — аналогичные данные для таннидов;

P_z и d_z — аналогичные данные для золы в образце.

Расчетный удельный вес коллагена и желатины — 1,42, таннидов — 1,60, золы — 2,0 [47].

Результаты определения удельного веса компактного вещества продуктов взаимодействия танидов и желатины приводятся в табл. 194.

Таблица 194

Влияние окисления кислородом воздуха в процессе дубления на удельный вес компактного вещества продуктов взаимодействия желатины и танидов экстракта дубовой древесины

Условия получения осадка	г танидов на 100 г желатины в осадке	d_u	
		определенный пикнометрическим способом	рассчитанный по правилу аддитивности
Без окисления	130	1,45	1,52
С окислением	178	1,97	1,53

В опытах, результаты которых приведены выше, осаждение желатины в обоих случаях было произведено при 36° и рН 7,25. Для окисления одного из осадков через его взвесь в течение 36 час. пропускался воздух. После фильтрования продукт взаимодействия в течение 2 суток выдерживался на воздухе во влажном состоянии.

Путем большого количества аналогичных опытов было установлено, что единственным фактором, вызывающим резкое повышение d_u продукта взаимодействия желатины и танидов, является его окисление.

При изменении продолжительности дубления, рН, концентрации и температуры дубящего раствора колебания удельного веса компактного вещества не превышают пределов точности измерений.

Как было отмечено ранее, при обработке танидами разбавленных, свежеприготовленных зелей желатины пространственных затруднений для распределения дубителя в структуре белка не возникает (гл. XI).

При взаимодействии танидов с коллагеном на величину d_u помимо окисления, влияет и равномерность распределения частиц дубителя в тонкой структуре белка. Это подтверждают данные табл. 195 [44, 45].

При дублении коллагена танидами, как и в случае любого другого сорбционного процесса, например гидратации, в результате взаимного притяжения между частицами они несколько деформируются и объем продукта взаимодействия, по сравнению с суммой объемов исходных молекул, несколько сокращается. Это приводит к уменьшению суммарного объема системы, которое можно обнаружить, если взаимодействие происходит в дилатометре [48].

Автор этой книги использовал такой прибор для изучения процесса обработки голья растительными дубильными веществами и показал, что при этом происходит контракция системы [49]. Следовательно, продукты взаимодействия коллагена и желатины с тани-

Таблица 195

Влияние различных факторов на удельный вес компактного вещества в продуктах взаимодействия коллагена и таннидов экстракта дубовой древесины

продолжительность (суток)	Условия дубления				d_{II}	
	pH	температура в	конц. таннидов 2/А	Дополнительная обработка	определенный пикнометрическим методом	рассчитанный по правилу аддитивности
20	4	28	40	—	1,52	1,48
300	4	28	40	—	1,72	1,49
20	7,15	28	40	—	1,50	1,46
20	4	36	40	—	1,56	1,49
20	4	28	160	—	1,59	1,49
20	4	28	40	Дополнительное золение голяя 20 суток	1,68	1,49
20	4	28	40	Хромирование голяя	1,72	1,49
20	4	25	40	Добавление окислительного фермента	1,63	1,48
20	8,3	25	40	Продувание воздуха	1,60	1,48
20	4	25	40	Продувание воздуха	1,53	1,49
20	4	25	40	Продувание азота	1,42	1,48
20	4	25	40	Пролежка после дубления во влажном состоянии на воздухе 10 суток	1,88	1,49
20	4	25	40	Сушка в атмосфере кислорода 36 час.	1,60	1,49

дами всегда должны обладать несколько большим удельным весом, чем механическая смесь изолированных компонентов реакции, имеющая такой же весовой состав, как и выдубленная кожа.

Опыты с желатиной показывают, что пикнометрический метод измерения удельного веса компактного вещества недостаточно чувствителен для обнаружения эффекта контракции при дублении.

Повышение удельного веса компактного вещества кожи, которое происходит в результате длительного золения голяя перед дублением, несомненно связано с увеличением доступности тонкой структуры коллагена для распределения таннидов. Повидимому, между молекулярными цепями коллагена имеются полости, недоступные для проникновения жидкости, заполняющей пикнометр.

В некоторых условиях (например, после длительного золения, хромирования дермы и др.) молекулы таннидов приобретают способность проскальзывать в эти полости. Увеличение удельного веса компактного вещества кожи, подвергнутой дублению в течение десяти месяцев, повидимому, является суммарным эффектом увеличения доступности структуры белка и действия кислорода.

Влияние окислительных процессов на удельный вес кожи таннидного дубления отчасти объясняется зависимостью плотности

оксиароматических соединений от содержания в их молекуле кислорода. Это показано в табл. 196.

Таблица 196

Зависимость удельного веса оксиароматических соединений от содержания в их структуре атомов кислорода

Наименование соединения	Формула	Содержание кислорода в %	Удельный вес
Фенол	C_6H_6O	17	1,060
Резорцин	$C_6H_6O_2$	29,1	1,283
Пирокатехин	$C_6H_6O_2$	29,1	1,344
Гидрохинон	$C_6H_6O_2$	29,1	1,330
Пирогаллол	$C_7H_6O_3$	38,1	1,453
Протокатеховая кислота	$C_7H_6O_4$	41,5	1,542
Галловая кислота	$C_7H_6O_5$	47,1	1,649

Удельный вес танидов также увеличивается в результате окисления. Это подтверждается данными, которые приводятся ниже [44, 45].

Удельный вес сухого остатка экстракта дубовой древесины	1,64
Удельный вес того же экстракта, окисленного путем продувания через его раствор воздуха при pH 8,3 в течение 20 суток	1,77
Удельный вес нетаннидных примесей экстракта дубовой древесины до окисления	1,31
После окисления в указанных выше условиях	1,29

Результаты опытов окисления танидов дубовой древесины показывают, что повышение удельного веса компактного вещества кожи до 1,7—1,9, которое происходит в результате окисления, нельзя объяснить только утяжелением молекул растительных дубильных веществ. Можно подсчитать, что при содержании в коже 67 г танидов на 100 г белка и значении удельного веса компактного вещества кожи 1,70 плотность танидов, вычисленная по правилу аддитивности, должна равняться 2,5 г/см³. Такое увеличение плотности растительного дубильного вещества невозможно. Следовательно, при взаимодействии с кислородом выдубленной кожи, помимо утяжеления танидов, происходит дополнительное уплотнение продукта их реакции с коллагеном и желатиной. Путем введения в дубящий раствор перекиси водорода или перманганата этот эффект не достигается.

При дублении коллагена бензохиноном аномального повышения удельного веса компактного вещества кожи также обнаружить не удалось.

В табл. 195 приведены данные, которые показывают, что повышение удельного веса компактного вещества кожи происходит и в том случае, если дубление танидами производится при pH 4 в присутствии окислительного фермента, который был выделен из плес-

евого грибка *Aspergillus Niger*. По совету А. Л. Курсанова, культура этого грибка выращивалась на питательной среде, содержащей танниды дубовой древесины.

Несмотря на то, что повышение удельного веса компактного вещества кожи, достигнутое путем дубления в присутствии окислительного фермента, сравнительно невелико, результаты этого опыта имеют очень большое значение. Они объясняют причину аномального повышения удельного веса компактного вещества кожи, подвергнутой очень длительному дублению таннидами. Это явление было обнаружено Н. В. Черновым [47, 50]. Он показал, что особенно сильное повышение значений d_u вызывает дубление кожи сыпчным методом (гл. XV). Голье, подвергаемое такой обработке, помещается плашмя в дубильные чаны. Промежутки между пластинами полуфабриката засыпаются измельченным дубильным материалом (обычно корьевым). Сыпчные чаны заполняются разбавленной таннидной вытяжкой [51].

Дубильный материал, используемый для засыпки полуфабриката, изредка сменяется. Продолжительность сыпчного дубления в его старинной форме — от 6 мес. до 3 лет.

Ниже приводятся результаты опыта Н. В. Чернова:

Удельный вес компактного вещества кожи после сыпчного дубления:

в течение 4 мес.	1,32
• " 10,5 мес.	1,70
• " 18,5 "	1,97
• " 19,5 "	2,10

Повышение значений d_u кожи в процессе сыпчного дубления таннидами, очевидно, до некоторой степени связано с процессами поглощения кислорода, которому способствуют окислительные ферменты, содержащиеся в дубильных материалах. Наличие таких ферментов в коре ели доказано Д. М. Михлиным и подтверждено другими исследователями [29, 40].

6. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Как уже было отмечено, при образовании выдубленной кожи в результате обработки коллагена таннидами очень большое значение имеет присоединение этих последних к белку посредством водородных связей. Этим же способом осуществляется взаимодействие коллагена с молекулами спиртов, простейшими фенолами и очень многими другими веществами, которые не производят дубящего действия. Водородные связи, возникающие в таких случаях взаимодействия, отличаются значительно меньшей прочностью, чем аналогичные мостики между молекулярными цепями структуры коллагена и функциональными группами частиц растительных дубильных веществ и родственных им соединений, которые не разрушаются даже после длительного экстрагирования кожи водой.

Следовательно, устойчивость водородных связей определяется

особенностями всей структуры молекул, между которыми они возникают, а не только видом взаимодействующих групп. Для разъяснения особенностей строения органических соединений, влияющих на энергию связи водородных мостиков, необходимо рассмотреть механизм их образования [32].

В 1887 г. выдающийся русский исследователь химии синтетических красителей М. А. Ильинский установил, что одновалентный водородный атом в случаях связи с кислородом или азотом «тяготеет может к двум таким атомам» [52]. Эта идея была полностью подтверждена и обоснована в результате развития современного учения о строении атомов и молекул.

Водородный атом обладает характерной особенностью, отличающей его от простейших частиц всех других элементов. Отдавая свой электрон на образование валентной связи, он остается в виде ядра без электронов, то есть протона, обладающего диаметром в тысячи раз меньшим, чем другие ионы. Вследствие отсутствия электронов у иона H^+ (протона), он не испытывает отталкивания от электронной оболочки другого атома или иона, а, наоборот, притягивается ею. Поэтому протон имеет возможность особенно легко приближаться к другим атомам и вступать во взаимодействие с их электронами.

В зависимости от состояния водородного атома эта способность может быть свойственна ему не в одинаковой степени. Сильнее всего она проявляется в случае ионизации, когда H превращается в протон, а также, когда он ковалентно связан с атомами фтора, кислорода, азота и хлора, которые особенно интенсивно притягивают связывающие электроны.

Эта способность характеризуется значениями электроотрицательности атомов или, по предложению Б. В. Некрасова, их электросредством [53].

Электрон водородного атома гидроксильной группы под действием электростатических сил сдвинут в сторону атома кислорода, поэтому группа OH поляризуется, т. е. превращается в диполь.

— O — H . При отсутствии дополнительных электронных смещений величина положительного заряда атома водорода гидроксильной группы по абсолютной величине равна 31% от заряда электрона [54]. Поэтому протон частицы водорода группы OH обладает способностью к взаимодействию с электронами наиболее электроотрицательных атомов [O , N , F , Cl] смежных частиц или других функциональных групп той же молекулы. В результате возникают межмолекулярные или внутримолекулярные водородные связи, в которых гидроксильная группа выполняет протонодонорные функции. Аналогичными донорами протонов могут являться частицы водорода карбоксила, амино-, имино- и амидо-групп, а также других полярных групп, содержащих атомы электроотрицательных элементов, упомянутых выше.

Акцепторами протонов в реакции образования водородной связи являются атомы кислорода или азота упомянутых выше групп (в том числе и гидроксильных), а также групп $C=O$, SO_3H и др.

В результате того, что в различных атомных сочетаниях валентные связи поляризованы в неодинаковой степени, возникающие водородные мостики обладают различной прочностью. Свободная энергия их образования в изученных до настоящего времени случаях колеблется в пределах 2—9 ккал на моль.

7. ПРОБЛЕМА СУБСТАНТИВНОСТИ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

На межмолекулярное взаимодействие при помощи водородных связей и прочность образующихся соединений очень сильно влияет наличие в том или ином соединении, помимо протонодонорных и протоноакцепторных групп, также других структурных особенностей.

Этот вывод подтверждается на примере исследования процесса взаимодействия целлюлозы с прямыми (субстантивными) красителями, строение которых можно представить общей формулой $R(SO_3)_nNa_n$. Как видно из этой схематической формулы, красящее вещество является анионом. Сорбционными центрами в структуре целлюлозы служат гидроксильные группы остатков глюкозы. Способностью к образованию прочных водородных связей с этими группами обладают далеко не все анионные органические красители, несмотря на то, что в их структуре всегда содержатся однотипные функциональные группы: первичные, вторичные и третичные ароматические амины, фенольные гидроксилы, карбонилы, азо- и нитро-группы и др. [55].

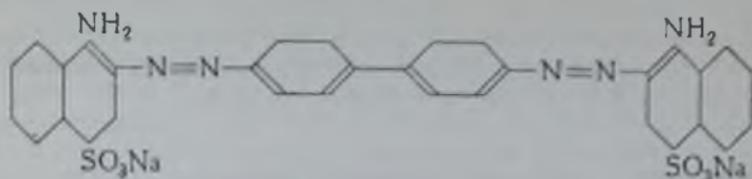
Сульфогруппы вводятся в молекулу анионных красителей для сообщения им растворимости и с целлюлозой не реагируют. Вопрос о том, почему некоторые анионные красители, именуемые прямыми, сорбируются хлопком, а другие, имеющие очень близкое строение, для крашения целлюлозных материалов использовать не удастся, давно привлекал внимание химиков.

Его решению способствовали работы Н. Н. Ворожцова, Б. М. Богословского и ряда других исследователей [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63].

В результате накопления большого количества данных было установлено, что для того, чтобы анионы красителей взаимодействовали с целлюлозой путем образования прочных водородных связей, их молекулы должны удовлетворять следующим двум важнейшим условиям: 1) функциональные группы участвующие в водородном мостике с целлюлозой, должны быть соединены непрерывной и достаточно протяженной цепью сопряженных двойных связей; 2) для того, чтобы функциональные группы, расположенные на концах цепи сопряжения, получили возможность взаимодействия с гидроксильными структурами целлюлозы путем образования

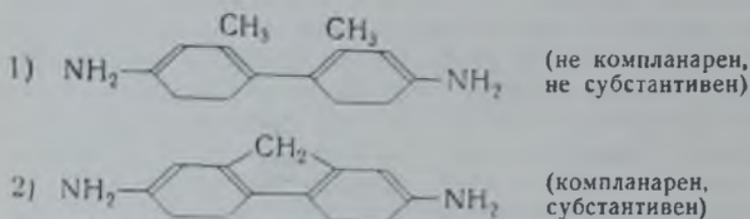
прочных водородных связей, ароматические ядра молекулы красителя должны быть расположены в одной плоскости (компланарно).

Ниже приводится формула типичного прямого красителя — конго красного:



В этой формуле сдвоенными штрихами изображены только те восемь двойных связей, которые участвуют в цепи сопряжения между амино-группами, являющимися в данном случае центрами взаимодействия с гидроксилами молекулы целлюлозы.

Атомы, образующие цепь сопряжения в молекуле конго красного, как и в частицах других прямых красителей, расположены в одной плоскости. Значение компланарности подтверждается, например, сопоставлением субстантивности следующих двух красителей:



Бензольные ядра производного дифенила, которое изображено на схеме 1, не размещаются в одной плоскости, так как этому препятствуют метильные группы в положении 2,2'. Поэтому амино-группы не образуют прочных водородных связей с гидроксилами структуры целлюлозы.

У соединения 2 между бензольными ядрами дифенила имеется дополнительный метиленовый мостик, обеспечивающий компланарность молекулы и субстантивность красителя.

Помимо наличия достаточно протяженной цепи сопряженных двойных связей и компланарности молекулы, на субстантивность анионных красителей влияют и другие факторы, однако наибольшее значение имеют особенности структуры, упомянутые выше.

Прямые красители фиксируются не только целлюлозой, но и коллагеном. Тем не менее дубящего действия они не производят. Следовательно, прочность возникающих в данном случае водородных связей еще недостаточна для того, чтобы в структуре белка образовались дополнительные мостики, приводящие к изменению его свойств.

Совершенно несомненно, что у соединений фенольного характера, производящих дубящее действие, так же как у прямых красителей, должны быть какие-то общие признаки, способствующие упрочнению водородных связей между фенольными гидроксильными и различными группами структуры белка. Хотя эти общие признаки окончательно еще не выявлены, результаты опытов, которые описываются далее, дают возможность приблизиться к решению вопроса о влиянии различных особенностей структуры соединений фенольного типа на их дубящее действие.

8. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОСТЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФЕНОЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

Все растительные дубящие вещества являются многоатомными фенолами, в структуре которых имеется много окси-групп, расположенных в различных ароматических ядрах. Эти последние связаны между собой различными мостиками: углеродными, эфирными, сложно-эфирными и др. Так как дубящее действие обнаруживается только в результате появления дополнительных мостиков между смежными молекулами белка, совершенно несомненно, что каждая частица таннидов образует с коллагеном не одну, а несколько достаточно прочных водородных связей.

Сложность структуры таннидов не дает возможности выяснить условия, способствующие упрочнению возникающих водородных мостиков. Поэтому особенно важное значение имеют данные относительно взаимодействия с коллагеном фенолов более простого строения.

Путем сопоставления дубящего действия синтетических соединений, отличающихся друг от друга числом и расположением фенольных гидроксильных групп, а также количеством ароматических ядер, связанных различными способами, можно выяснить структурные особенности, от которых зависит дубящее действие таких веществ.

Такому исследованию было подвергнуто около ста синтетических продуктов фенольного характера. Значительная часть этой работы выполнена П. С. Коноваленко и С. К. Голубевой в Центральном научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности и другими советскими химиками [64, 65, 66].

Изученные соединения фенольного типа можно разбить на следующие группы:

I. Одноядерные оксипроизводные бензола.

II. Оксипроизводные нафталина.

III. Соединения, у которых окси-группы расположены в ароматических ядрах, связанных:



а) мостиком (где R — различные заместители) или по типу дифенила;

б) мостиками, имеющими большую протяженность (состоящими из нескольких атомов).

Далеко не все фенолы, подвергнутые исследованию, обладают достаточной растворимостью в воде. Для характеристики дубящего действия таких нерастворимых в воде веществ обработка коллагена производилась в два приема. Сперва дерма пропитывалась раствором исследуемого соединения в органическом растворителе (этиловом или метиловом спирте, ацетоне и др.), а затем переносилась в воду. Ранее уже было отмечено, что с помощью этого приема можно также осуществить взаимодействие между коллагеном и растительными дубильными веществами.

Многочисленные попытки использовать для дубления простейшие одноядерные оксипроизводные бензола: фенол, изомеры крезола, орто-, мета- и пара-диоксибензолы, флороглюцин, пирогаллол, салициловую и галловую кислоты и др., всегда были безуспешными, за исключением тех случаев, когда в процессе взаимодействия происходило окисление, т. е. образование хинонов [8, 9].

Этим можно вполне объяснить, например, прочную фиксацию 3% пирокатехина и 9% резорцина (от веса белка) в препаратах, подвергавшихся после обработки фенолами длительной промывке водой [9]. Однако даже после окисления полифенолов, сорбированных коллагеном, его термостойкость или совсем не возрастает, или увеличивается в очень незначительной степени. При высушивании образцы съеживаются так же, как исходная дерма.

Если взаимодействие коллагена с оксипроизводными бензола происходит в условиях, исключающих окисление, незначительное повышение термостойкости обнаруживают только образцы, обработанные разбавленными растворами флороглюцина, резорцина и пирогаллола [67]. Этот эффект можно обнаружить лишь в том случае, если производить сваривание не в воде, а в жидкости, использованной для обработки. После промывки образцов водой термостойкость не отличается от исходной дермы. Таким образом, ни один из упомянутых выше фенолов не обнаруживает дубящего действия. Чаще всего обработка фенолами приводит к снижению температуры сваривания дермы не только после промывки водой, но и в момент взаимодействия.

Так, например, в результате обработки раствором монофенола при концентрации 7%, коллаген сваривается при комнатной температуре [37].

Еще более сильное снижение температуры сваривания коллагена, чем фенолы, вызывают водные растворы орто-, пара- и мета-крезолов, а также фенолкарбоновых кислот: салициловой и галловой, несмотря на незначительную растворимость этих последних в воде. Одновременно со снижением температуры сваривания происходит очень сильное набухание образцов дермы, которое можно обнаружить даже в отсутствии воды, например при обработке кол-

лагена безводным метакрезолом или спиртовым раствором салициловой кислоты [37, 67].

Отсутствие у оксипроизводных бензола дубящих свойств нельзя объяснять тем, что эти соединения не реагируют с функциональными группами структуры коллагена.

О наличии взаимодействия, помимо данных о распределении фенолов между водным раствором и препаратом белка, свидетельствуют отмеченное выше снижение термостойкости, а также дополнительное набухание дермы [67].

Эти явления обусловлены тем, что водородные мостики между смежными молекулярными цепями структуры коллагена разрушаются в результате взаимодействия групп $-\text{CO}-\text{NH}-$ с фенольными гидроксилами. Продукты взаимодействия белков с большей частью фенолов биуретовой реакции, характерной для свободных пептидных групп белка, не дают [8].

Помимо групп $-\text{CO}-\text{NH}-$, с простейшими фенолами реагируют и группы основного характера в боковых цепях белка.

На это указывают снижение кислотной емкости коллагена в присутствии фенола и уменьшение сорбции этого последнего белками дермы при снижении рН раствора [68].

Данные, которые были сообщены выше, свидетельствуют о том, что отсутствие дубящего действия у простейших фенолов нельзя объяснить тем, что они связываются с иными функциональными группами белка, чем таниды. Нет также никаких оснований для предположения, что размеры молекул оксипроизводных бензола недостаточны для того, чтобы в структуре коллагена образовались дополнительные мостики между смежными молекулами белка. Возможность возникновения таких мостиков подтверждается тем, что бензохинон, частицы которого имеют такие же размеры, как и молекулы простейших фенолов, обладает дубящими свойствами.

Таким образом, очевидно, что недостаточная прочность водородных связей между функциональными группами структуры коллагена и гидроксилами оксипроизводных бензола объясняется тем, что в молекуле этих последних отсутствуют условия, способствующие усилению прочности водородных связей, возникающих с участием функциональных групп белка, между которыми она расположена.

Значение особенностей структуры фенолов отчетливо обнаруживается при сопоставлении эффектов обработки сравнимых образцов голяя оксипроизводными бензола и нафталина.

Эти данные, заимствованные из работы С. К. Голубевой и П. С. Коноваленко, приводятся в табл. 197.

Из соединений, указанных в табл. 197, отчетливо выраженными дубящими свойствами обладают только диоксипроизводные нафталина.

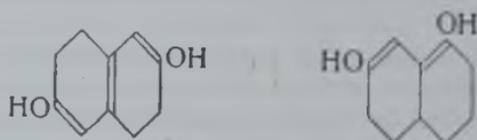
То, что обработка дермы раствором 2,6-диокси нафталина в большей степени способствует повышению температуры сваривания и

Таблица 197

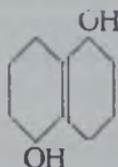
Влияние обработки коллагена оксипроизводными бензола и нафталина на температуру сваривания и суммарный удельный вес сравнимых препаратов дермы

Обработка препарата дермы	Температура сваривания	Суммарный удельный вес кожи
В воде	63	1,16
В растворе фенола	64	1,06
" " пирокатехина	66	1,07
" " резорцина	66	1,10
" " пирогаллола	64	1,10
" " флороглюцина	66	1,07
" " α -нафтола	66	0,80
" " β -нафтола	65,5	0,85
" " 1,7-диокси нафталина	78	0,61
" " 2,6-диокси нафталина	90,3	0,52
" " 1,5-диокси нафталина	73	0,70

формированию объема кожи, чем дубление 1,7-диокси нафталином, можно объяснить большим числом двойных связей в цепи сопряжения, расположенной между окси-группами первого из этих двух соединений:



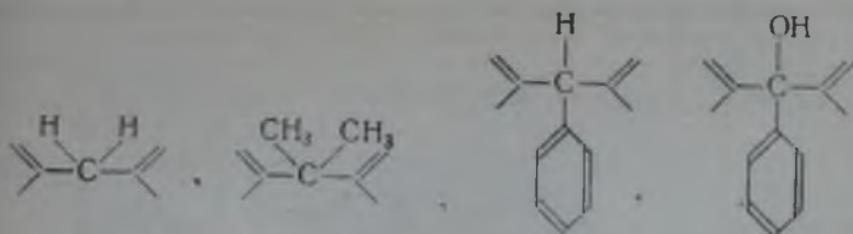
1,5-диокси нафталин, в структуре которого между окси-группами имеется только одна двойная связь, обладает самыми слабыми дубящими свойствами.



В этих формулах двойными черточками изображены только двойные связи, расположенные между окси-группами.

Таким образом, в случае дубления, как и при субстантивном крашении, имеет значение увеличение числа двойных связей между атомными группами, участвующими в образовании водородных мостиков. Однако эти двойные связи в структуре фенольных дубящих веществ далеко не во всех случаях образуют непрерывную цепь сопряженных двойных связей.

Если между двумя цепями сопряжения в фенольных ядрах молекулы дубителя расположены группы



можно обнаружить, что дубящее действие не только не исчезает, но в некоторых случаях даже усиливается.

Это подтверждается данными табл. 198, в которой приводятся некоторые показатели, характеризующие дубящее действие ряда многоядерных оксиароматических соединений.

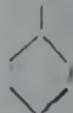
Эффект их взаимодействия с коллагеном зависит от числа и расположения окси-групп, а также от характера мостиков, соединяющих ароматические ядра.

Опыты, результаты которых содержатся в табл. 198, были проведены С. К. Голубевой и П. С. Коноваленко, а также другими исследователями [5]. Поскольку условия дубления не были вполне идентичны, абсолютные величины температуры сваривания образцов кожи, полученные в различных лабораториях, не вполне сопоставимы.

Данные, которые приведены в табл. 198, подтверждают, что дубящее действие многоядерных оксиароматических соединений зависит от их строения. Ниже перечисляются и обсуждаются важнейшие обнаруженные закономерности:

1. Сопоставление препаратов № 1 и 3, а также № 7, 8 и 19 показывает, что соединения, в которых фенольные ядра связаны по типу дифенила, обладают более слабыми дубящими свойствами, чем полиоксibenзолы, ароматические ядра которых разделены мостиками

$-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-$ или $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$, несмотря на то, что наличие этих мости-

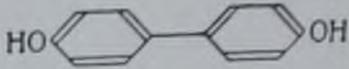
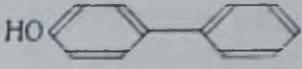
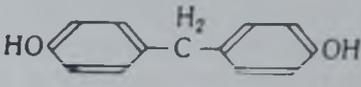
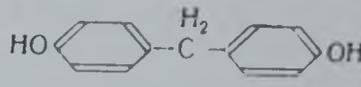
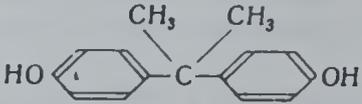
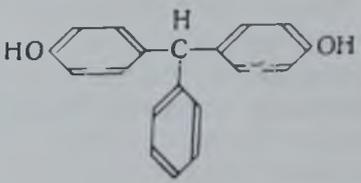
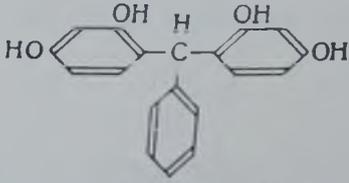
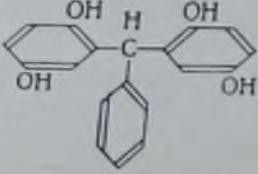


ков создает разрыв в цепи сопряженных двойных связей.

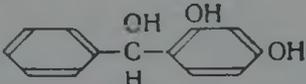
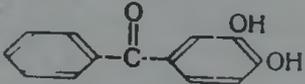
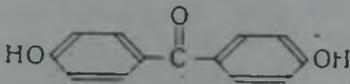
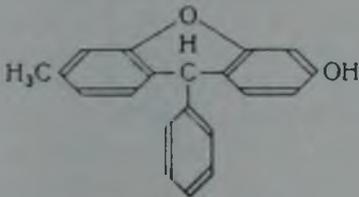
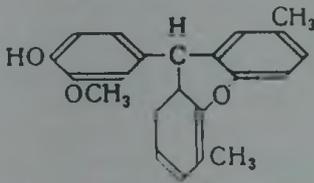
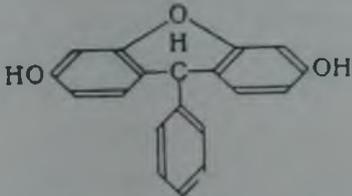
Ослабленное дубящее действие оксипроизводных дифенила, повидимому, можно объяснить тем, что его ароматические ядра не компланарны [71].

2. Сопоставление препаратов № 3, 4, 7, 8 указывает, что при наличии одинаковых мостиков между ароматическими ядрами дубящее действие усиливается с ростом числа фенольных гидроксильных групп.

Характеристика дубящего действия ряда кристаллических многоядерных оксиароматических соединений

№ п п	Наименование соединения	Химическая формула	Температура сваривания кожи в °	Суммарный удельный вес кожи	Формирование объема кожи
1	4,4'-диоксидифенил		67	0,80	++
2	Параоксидифенил		64,5	1,03	Отсутствие
3	4,4'-диоксидифенилметан		76	0,63	+++
4	4,4'-диоксидифенилметан		74	—	++
5	4,4'-диоксидифенилдиметилметан		72	—	+
6	4,4'-диокситрифенилметан		85	—	++++
7	2,2', 4,4'-тетраокситрифенилметан		92	—	++++
8	2,2', 5,5'-тетраокситрифенилметан		79	—	++

Продолжение

№ п.п.	Наименование соединения	Химическая формула	Температура сшивания кожи в °C	Суммарный удельный вес кожи	Формирование объема кожи
9	2,4-диоксибензгидрол		90	—	++++
10	2,4-диоксибензофенон		62	—	+
11	4,4'-диоксибензофенон		71	—	+
12	Производное фенилксантена		70	—	+
13	То же		76	—	++
14	То же		80	—	++++

Продолжение

№ п/п	Наименование соединения	Химическая формула	Температура сваривания кожи в °	Суммарный удельный вес кожи	Формирование объема кожи
15	Производное фенолксантена		60	—	Отсутствие
16	То же		84	—	++
17	.		94	—	+++
18	4,4'-диметокситрифенилметан		60	—	Отсутствие
19	Монорезорцилгидрохинон [69]		70	—	++++
20	Катехин [70]		Осаждает желатину, но не дубит		

3. Сопоставление препаратов № 7 и 8, 14 и 15 показывает, что усилению эффекта дубления способствуют фенольные гидроксилы, расположенные в орто- и пара-положении к метиленовому мостику.

У соединений, содержащих часть окси-групп в мета-положении к мостику, дубящее свойство ослаблено или даже совсем отсутствует.

4. В результате сравнения дубящего действия препаратов № 3, 4 и 5 можно видеть, что замена атомов водорода метиленового мостика группами CH_3 приводит к ослаблению дубящего действия оксипроизводных дифенилметана.

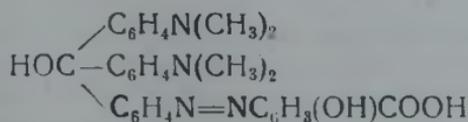
5. Различие свойств соединений № 4 и 6 показывает, что замещение одного из водородов метиленового мостика фенольной группой способствует повышению температуры сваривания и формированию объема кожи.

6. Сопоставление препаратов № 3, 4 и 11 показывает, что замещение водородов метиленового мостика кетонным кислородом приводит к ослаблению дубящего действия двухъядерных полиоксифенолов. Ослабленные дубящие свойства оксипроизводных бензофенона или даже полное их отсутствие характерно для всех соединений этого типа, даже для тех, которые содержат по 3—4 гидроксильных в каждом фенольном ядре [72].

7. Сравнение препаратов № 6, 14, 17 показывает, что образование дополнительного кислородного мостика между оксиароматическими ядрами 4,4'-диокситрифенилметана незначительно ослабляет дубящее действие этого препарата. Введение окси-группы в третье ароматическое ядро упомянутого выше соединения способствует усилению эффекта дубления.

8. Хорошие дубящие свойства 2,4-диоксибензгидрола (препарата № 9), у которого обе окси-группы локализованы в одном ароматическом ядре, повидимому, можно объяснить тем, что спиртовый гидроксил, расположенный между двумя ароматическими ядрами, приобрел способность к образованию прочных водородных связей с группами структуры белка.

Возможность взаимодействия с белком карбинольного гидроксила при наличии в молекуле нескольких ароматических ядер подтверждается тем, что некоторые основные красители, производные трифенилкарбинола, формируют объем дермы, т. е. до некоторой степени обладают дубящими свойствами [73]. К числу таких соединений относится основание красителя азо темнозеленый:



9. Соединения, аналогичные препаратам № 3 и 6, но содержащие вместо гидроксильных метоксильных, дубящими свойствами не обладают (препарат № 18). Это подтверждает значение водорода окси-

группы, посредством которого осуществляется взаимодействие с белками.

10. Среди исследованных препаратов целый ряд содержит только одну окси-группу (соединения № 2, 12 и 13). В таких случаях дубящие свойства появляются только при наличии в молекуле большого числа двойных связей. Вторым центром взаимодействия с белком в этих случаях, повидимому, является одна из углеводородных групп.

11. Отсутствие дубящих свойств у катехина (препарат № 20), в молекуле которого между ароматическими ядрами расположен

мостик $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ | \\ \text{—C—C—C—} \\ | \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$ содержащий лишь простые связи, показывает,

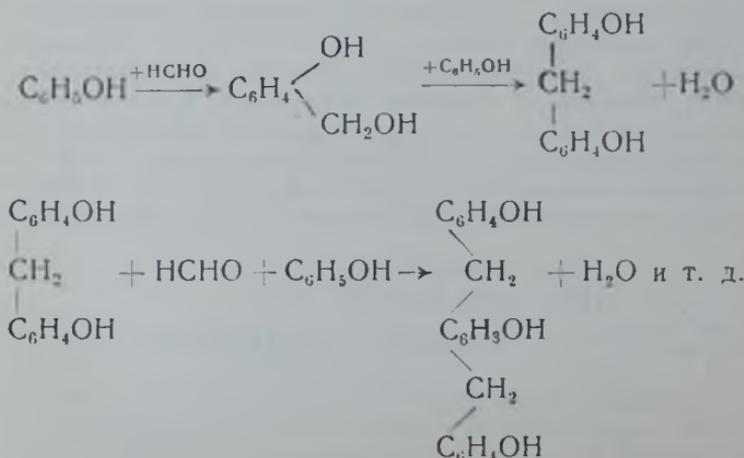
что наличие достаточно протяженного мостика препятствует образованию прочных водородных связей между фенольными гидроксилами и функциональными группами белка.

9. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

В технике для образования мостиков между одноядерными оксиароматическими соединениями очень часто применяется их конденсация с альдегидами и реже с кетонами [74, 75].

Обычно в качестве конденсирующего вещества используется формальдегид. Реакция протекает в кислой или щелочной среде.

Продукты, получаемые в результате конденсации избытка фенола с формальдегидом в водной среде, именуется новолаками. Ход реакции их синтеза можно схематически представить следующим образом:



В результате удаления воды и нагревания продукта конденсации он превращается в смолу, растворимую в спирте и ацетоне.

Вышеприведенная схема реакции свидетельствует о том, что при соотношении: 2 моля фенола на 1 моль формальдегида образуется диоксифенилметан. Данные относительно дубящего действия этого соединения приведены выше, в табл. 198. Это соединение может быть выделено из новолачной смолы в кристаллической форме. Помимо диоксифенилметана, в смоле содержится некоторое количество продуктов конденсации большего молекулярного веса, а также свободный фенол. Средний молекулярный вес смеси частиц в продукте кислой конденсации 2 молей фенола и 1 моля НСНО — 230—250.

В смоле, полученной при молярном соотношении оксибензола к альдегиду 7 : 6, средний молекулярный вес частиц 500—700.

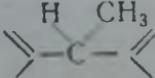
По наблюдениям А. А. Ваншейда, Т. И. Итенберга и Т. Андреева, 16% всей массы такой смолы состоит из частиц со средним молекулярным весом 1270 [76].

Резольные смолы, которые образуются при конденсации фенолов с альдегидом в щелочной среде, состоят из очень сложной смеси молекул. Состав этой смеси легко изменяется при нагревании. Продукт щелочной конденсации, помимо свободных фенольных гидроксидов, даже при отсутствии избытка формальдегида, обычно содержит свободные метилольные группы ($\text{СН}_2\text{ОН}$). Поэтому первичные продукты реакции легко превращаются в трехмерные высокомолекулярные соединения, в структуре которых связано большое число ароматических ядер. Мостиками между ними, так же как и в новолачных смолах, являются группы СН_2 и наряду с этими последними диметиленэфирные группы — $\text{СН}_2 - \text{О} - \text{СН}_2$ —.

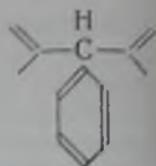
Реакции, конденсации с формальдегидом аналогичные вышеупомянутым, типичны для большей части оксипроизводных бензола. По правилам замещения в бензольном ядре, межъядерный мостик, возникающий при конденсации, примыкает к атомам углерода, расположенным в орто- или пара-положении к окси-группе. Поэтому наличие в этих точках групп СН_3 , ОСН_3 или других заместителей препятствует реакциям образования смол.

Вместо оксипроизводных бензола при их получении можно использовать различные изомеры моно- и полиоксинафталинов, оксифенил и др.

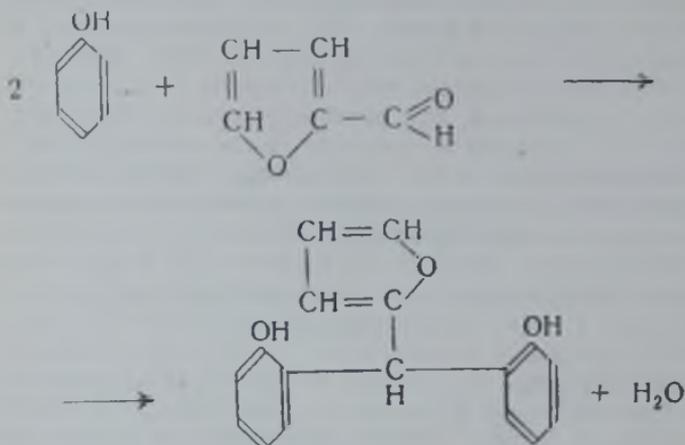
Вместо НСНО для конденсации фенолов можно применить другие альдегиды: уксусный, бензальдегид или фурфурол. При конденсации фенолов с ацетальдегидом ароматические ядра соеди-

яются монометилметиленовым мостиком (). Бенз-

альдегид образует монофенилметиленовый мостик

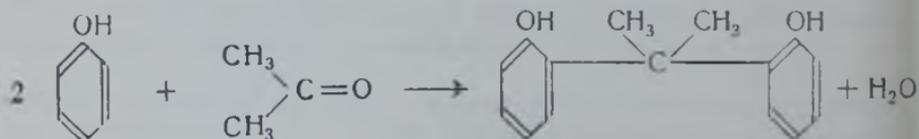


Строение продуктов конденсации фенолов с фурфуролом точно не установлено, повидимому реакция протекает по следующей схеме [77]:



Если при конденсации фенолов в кислой среде вместо альдегидов использовать ацетон, между бензольными ядрами образуется диметилметиленовый мостик ().

Эту реакцию можно изобразить такой схемой:



Если взаимодействие фенолов с альдегидами или ацетоном проводится в мягких условиях, а реакционная смесь не содержит избытка конденсирующего агента, образующиеся продукты конденсации обладают дубящими свойствами. Чаще всего конденсация производится в кислой среде. На каждый моль оксиароматического соединения в раствор вводятся 0,5 — 1 моль того или иного альдегида или ацетона [64, 65, 66, 78].

Если в качестве исходного продукта в реакцию вводятся монооксипроизводные бензола или нафталина, образующиеся смолы новолачного типа обычно в воде не растворимы. Для того чтобы их использовать для дубления, приходится применять ранее описанный способ обработки коллагена в две стадии; предварительной пропитки дермы раствором смолы в спирте, ацетоне или некоторых других органических жидкостях и последующего замещения этой последней водой.

Данные, характеризующие дубящее действие нерастворимых в воде смол новолачного типа, заимствованные из работ С. К. Голубевой, Н. Б. Филипповой, П. С. Коноваленко и Г. Г. Поварнина, приводятся в табл. 199 [79].

Таблица 199

Характеристика дубящего действия нерастворимых в воде новолачных смол

Фенол, использованный для конденсации	Конденсирующий агент	Количество конденсирующего агента на 1 моль фенола	Температура сваривания кожи в °	Суммарный удельный вес кожи
Резорцин	Формальдегид	0,50	97	0,42
Пирокатехин	"	0,50	85	0,55
Монофенол	"	0,50	76,5	0,58
	Ацетон	0,50	70	0,85
α -нафтол	Формальдегид	0,50	91	—
β -нафтол	"	0,50	79	—

Данные табл. 199 показывают, что дубящее действие продуктов конденсации, полученных в одинаковых условиях при молярном соотношении полиоксibenзола и формальдегида 2 : 1, зависит от содержания в молекуле окси-групп и их положения в бензольном ядре.

Дубление коллагена резорциновой смолой в большей степени способствует формированию объема и повышению термостойкости дермы, чем обработка продуктом конденсации пирокатехина. Этот последний обладает лучшими дубящими свойствами, чем смола из монофенола. Замещение атомов водорода метиленовых мостиков в структуре смолы, так же как и в молекуле кристаллического 4,4'-диоксидифенилметана (табл. 198) группами CN_2 , приводит к снижению температуры сваривания и уменьшению формирования объема кожи. Об этом свидетельствует сопоставление дубящего действия продуктов конденсации монофенола посредством формальдегида и ацетона.

Как указывает Г. Г. Поварнин, при конденсации монооксипроизводных нафталина эффекту дубления способствует расположение окси-группы в α -положении (79).

Если при получении продуктов конденсации альдегидов с оксибензолами в качестве исходных материалов использовать полифенолы: резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и др., могут быть созданы условия, обеспечивающие водорастворимость образующихся соединений.

Их синтез и дубящее действие особенно подробно изучены в работах советских исследователей [64, 65, 66].

В результате этих опытов установлено, что продукты взаимодействия с кожей растворимых в воде полифенолальдегидных конденсатов по составу, механическим свойствам, пористости и отношению к воде не отличаются от кож таннидного дубления, но превосходят эти последние по термостойкости.

Растворимое в воде дубящее соединение резорцина и уксусного альдегида, синтезированное П. С. Коноваленко, Г. А. Арбузовым и А. Ф. Пищулиной, получило наименование «резотан» [66].

Типичные цифры, характеризующие состав и термостойкость коллагена, выдубленного различными водорастворимыми продуктами конденсации полифенолов с альдегидами, приводятся в табл. 200 [64].

Таблица 200

Характеристика дубящего действия водорастворимых продуктов конденсации полифенолов с альдегидами

Характеристика продукта конденсации			Температура сшивания кожи °	Водостойкость при кипячении по Полярину-Фаррону и %	Содержание в коже в % к весу белка		
исходный фенол	конденсирующий реагент	молярное соотношение: фенол — альдегид			всего связанных дубящих	прочносвязанных дубящих	слабосвязанных дубящих
Резорцин	Формальдегид	2:1	82,3	93,3	55,9	48,7	7,2
	Бензальдегид	2:1	93	88,2	60,3	55,7	4,6
	Фурфурол	2:1	>100	87,9	65,5	54,0	11,5
Пирокатехин	Формальдегид	2:1	84,6	—	74,3	—	—
	—	2:1	82,7	—	44,7	—	—
Пирогаллол	—	2:1	93,6	—	77,2	—	—
	Бензальдегид	2:1	87,2	—	50,4	—	—
Галловая кислота	Формальдегид	2:1	70,5	—	—	—	—

Цифры табл. 200 показывают, что продукты конденсации, в структуре которых имеются карбоксильные группы, обладают более слабыми дубящими свойствами, чем соединения, полученные из оксибензола, у которых группа COOH отсутствует.

Особенно значительной термостойкостью отличается кожа, выдубленная конденсатом резорцина и фурфурола, синтезированным в щелочной среде.

Из всех синтетических препаратов, представленных в табл. 200, наихудшими дубящими свойствами обладают соединения, содержащие в ароматических ядрах карбоксилы.

Цифры табл. 200 свидетельствуют о том, что температура сваривания коллагена, обработанного продуктом конденсации галловой кислоты, на 12° ниже, чем у кожи, выдубленной аналогичным соединением, полученным из пирогаллола. Поскольку синтетические вещества, указанные в табл. 200, не являются индивидуальными соединениями, детализировать влияние отдельных факторов труднее, чем при сопоставлении дубящего действия кристаллических препаратов. Во всяком случае очевидно, что мостики между ароматическими ядрами, которые возникают при взаимодействии оксигенов с альдегидами, способствуют образованию продуктов, обладающих интенсивным дубящим действием.

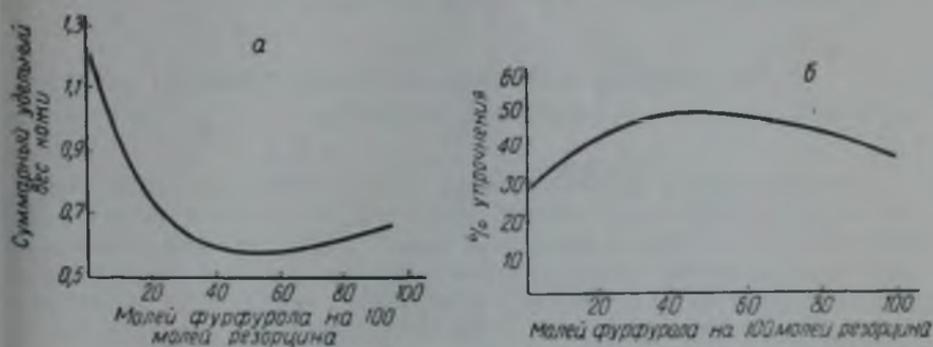


Рис. 148. Влияние соотношения компонентов в продукте взаимодействия резорцина с фурфуролом на их дубящее действие, характеризуемое суммарным удельным весом кожи (а) и степенью упрочнения обводненного препарата в результате дубления (б)

Этот эффект возрастает в результате накопления в молекуле двойных связей, что может быть достигнуто при увеличении числа ароматических ядер, входящих в одну молекулу, то есть путем увеличения количества альдегида в реакционной смеси. Однако одновременно, вследствие увеличения молекулярного веса образующихся соединений, возрастают пространственные осложнения, препятствующие равномерному распределению продуктов синтеза в тонкой структуре белка.

Вследствие одновременного и взаимно противоположного влияния упомянутых выше факторов кривые, характеризующие зависимость дубящего действия от молекулярного веса синтетического продукта, использованного для обработки, переходят через максимум или минимум. Это показано на рис. 148 [80].

При конденсации резорцина с фурфуролом в щелочной среде соотношение реагентов, соответствующее оптимуму дубящего действия образующегося соединения, составляет 1—1,2 моля альдегида

на 2 моля мета-диоксибензола [64, 80]. Средний молекулярный вес такого конденсата составляет 500 — 600.

Дубление кожи водонерастворимыми смолами путем пропитки ими дермы в среде органических жидкостей с последующим вытеснением этих последних водой используется только в исследовательских работах — в условиях лаборатории.

Из-за высокой стоимости исходных полифенолов не получило также распространения дубление водорастворимыми продуктами конденсации типа «резотан» и др.

В практике кожевенного производства фенольные смолы обычно применяются для дубления после сообщения им растворимости путем сульфирования или посредством диспергации в сульфоароматических соединениях. Эти способы обработки смол, а также дубящее действие соединений ароматического ряда, содержащих сульфо-группы, описаны в следующей главе.

10. ДУБЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Большая часть рассмотренных выше соединений фенольного характера приобрела дубящие свойства вследствие образования метиленовых, а также некоторых иных мостиков между несколькими простейшими одноядерными оксибензолами. В результате такого укрупнения молекулы фенольные гидроксилы приобрели способность к образованию прочных водородных связей с частями белка.

В этом изменении свойств фенольных гидроксидов отчетливо проявляется взаимное влияние атомов или атомных групп, непосредственно между собой не связанных, которое было обнаружено и описано создателем современной теории строения органических соединений А. М. Бутлеровым [81].

В данном случае наблюдается взаимное влияние атомов, расположенных в различных ароматических ядрах.

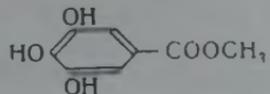
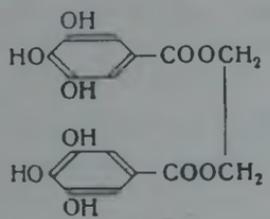
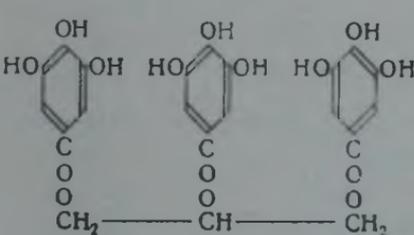
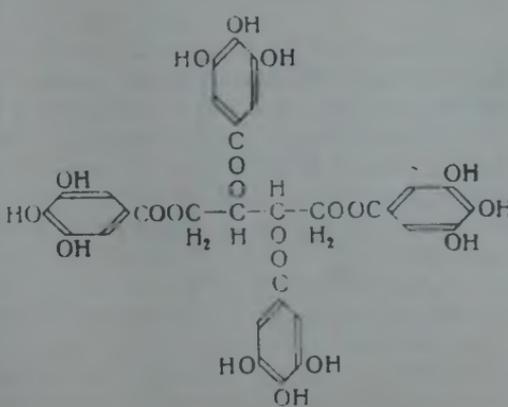
Отсутствие дубящих свойств у катехина свидетельствует о том, что мостики между фенольными ядрами, состоящие из нескольких атомов, соединенных простыми ковалентными связями, препятствуют передаче взаимного влияния между частями молекулы, которые эти мостики связывают.

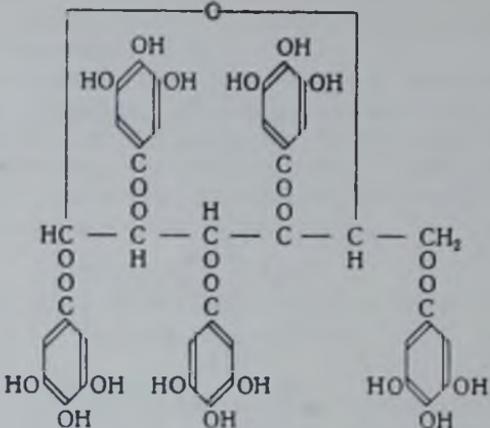
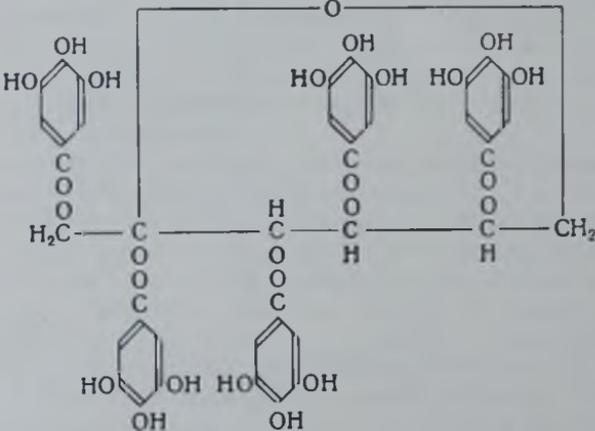
Цепь атомов, образующих сложноэфирную связь, не обладает способностью к передаче взаимного влияния атомов, расположенных в различных ароматических ядрах, так же как мостик из трех углеродов, соединенных простыми ковалентными связями в молекуле катехина.

Это подтверждается отсутствием дубящего действия у мета-дигалловой кислоты, хотя ее растворы осаждают желатину и органические основания [70].

Таблица 201

Качественная характеристика дубящего действия сложных эфиров галловой кислоты

Наименование соединения	Формула	Дубящее действие
Метилгаллат		Отсутствует
Этиленгликоль-дигаллат		
Глицерин-тригаллат		
Эритритоль-тетрагаллат		

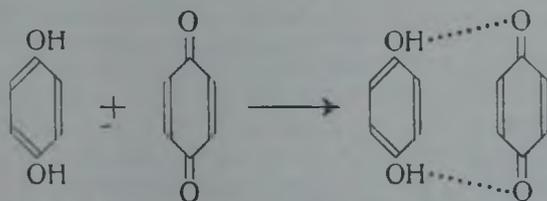
Наименование соединения	Формула	Дубящее действие
βd-глюкоза-пентагаллат		+++
Фруктоза-пентагаллат		Отсутствует

Поэтому особого внимания заслуживает то, что многие соединения, в структуре которых имеется два и большее количество остатков галловой кислоты, соединенных сложноэфирной связью с остатками многоатомных спиртов или углеводов, обладают дубящими свойствами. Это показано в табл. 201 [72].

Помимо соединений, указанных в табл. 201, такими же дубящими свойствами, как природные таниды, обладают следующие синтетические препараты: *d*-манноза-пентагаллат, *d*-глюкоза-диэтилмеркаптал-пентагаллат, *d*-арабиноза-тетрагаллат, α -метил — *d*-глюкоза-тетрагаллат.

Возможность передачи взаимного влияния атомов разных остатков галловой кислоты по цепи атомов, состоящей из двух следующих одна за другой сложноэфирных связей, можно считать исключенной. Поэтому единственное вероятное объяснение наличия дубящего действия у ряда полигалловых сложных эфиров — это передача взаимного влияния атомов смежных остатков галловой кислоты одной и той же молекулы через водородные связи между этими ароматическими ядрами.

О возможности такого механизма передачи взаимного влияния атомов, расположенных в различных ароматических ядрах, свидетельствует, например, синтез хингидрона:



Это соединение, возникшее в результате образования водородных мостиков, обладает совершенно иными свойствами, чем вещества, из которых оно возникло.

Совершенно очевидно, что в тех случаях, когда пространственные затруднения препятствуют появлению водородных связей между смежными остатками галловой кислоты одной и той же молекулы, взаимное влияние групп, расположенных в этих остатках, исчезнет так же, как и способность к взаимодействию с белками. О возможности возникновения таких осложнений свидетельствует то, что пентагаллат фруктозы дубящими свойствами не обладает, несмотря на то, что многие другие синтетические соединения, имеющие очень близкую химическую формулу, как отмечено выше, при реакции с кожей превращают ее в выдубленную кожу.

Дальнейшие исследования закономерностей взаимодействия коллагена с многоядерными фенолами точно установленного и достаточно простого строения, несомненно, будут столь же плодотворными, как и результаты работ, которые были рассмотрены выше.

11. ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Интенсивность взаимодействия между коллагеном и танидами, т. е. изменение химического потенциала молекул растительного дубильного вещества при переходе из раствора в структуру дермы, определяется такими же особенностями их строения, какие были обнаружены в результате исследования дубящего действия более простых соединений фенольного характера.

Для исчерпывающей, основанной на законах термодинамики, характеристики сродства к белку тех или иных дубителей необходимо иметь данные относительно свободной энергии реакции их взаимодействия. Если это последнее осуществляется в изотермическом процессе в изолированной системе, для расчета свободной энергии реакции необходимо располагать сведениями относительно изменений теплосодержания и энтропии [82].

Измерения теплового эффекта взаимодействия танидов с желатиной и коллагеном произвели С. И. Соколов и Г. Е. Колякова [83]. Они обнаружили, что дубление сопровождается выделением тепла. Эти данные приводятся в табл. 202.

Таблица 202
Тепловой эффект взаимодействия коллагена и танидов

№ опыта	Исследуемый белок	Исследуемый танид				Тепловой эффект реакции		
		наименование	% прочно фиксируемых танидов от сорбируемых при анализе по ГОСГ	отношение белок : танид в смеси	pH	в калор. на 1 г белка	в калор. на 1 г танидов (орнентировочно)	в калор. на 1 моль танидов (орнентировочно)
1	Желатина (pH 5)	Танин	89,9	1:1	3,14	9,8	9,8	18 600
2			89,9	1:2	2,93	10,3	5,15	10 300
3			89,3	1:2	2,93	9,0	4,5	9000
4	(pH 3)	Ивовой коры	75,3	1:2	3,60	9,6	4,8	9600
5			Дубовой древесины	51,0	1:2	3,72	6,2	3,1
6	Коллаген	Еловой коры	47,7	1:2	4,38	5,9	3,0	5900
7		Танин	89,9	1:1	3,14	1,8	3,0	6000
8		89,9	1:2	2,93	2,7	4,5	9000	
9		Ивовой коры	75,3	1:2	3,60	2,3	3,9	7800
10		Дубовой древесины	51,0	1:2	3,72	2,1	3,5	7000
11		Еловой коры	47,7	1:2	4,38	1,8	2,7	5400

В работе С. И. Соколова и Г. Е. Коляковой значения теплового эффекта реакции дубления рассчитаны на 1 г исходного белка.

Чтобы использовать эти цифры для характеристики теплового эффекта присоединения танинов, сделаны следующие допущения:

а) молекулярный вес танинов во всех случаях принят равным 2000;

б) принято, что желатиновое число всех исследуемых танинов более 200, то есть что все растительное дубильное вещество, смешанное в калориметре с желатиной, с ним связалось;

в) принято, что количество всех танинов, сорбируемых в калориметре коллагеном, составляет 60% от его веса.

Все эти предположения сделаны, исходя из типичных результатов определений среднего молекулярного веса танинов (гл. X), их желатиновых чисел и сорбции растительных дубильных веществ коллагеном (гл. XI).

Интересно, что при отсутствии избытка танинов первые порции дубителя, сорбируемые наиболее реакционно-способными центрами структуры белка, связываются с ним с выделением максимального количества тепла (опыты 1 и 2).

При избытке танинов в системе, как это имело место в опытах с коллагеном, в первую очередь фиксируются наиболее реакционно-способные фракции дубильного вещества. Поэтому большему избытку танинов соответствует повышенный тепловой эффект (опыты 7 и 8).

В калориметре было измерено только тепло, выделившееся в начальный период взаимодействия. Поэтому при взаимодействии танинов с коллагеном, т.е. при осложнении сорбции достаточно медленными диффузионными процессами, обнаруженный тепловой эффект реакции оказался меньшим, чем при дублении желатины. В общем изменение теплосодержания системы, которое происходит при связывании танинов с белками, можно считать значительным.

Примерно таким же тепловым эффектом сопровождается обработка целлюлозы прямыми красителями [84].

Достаточно надежных данных относительно изменения энтропии системы в результате взаимодействия белков с танинами не имеется. Поэтому для характеристики вяжущей способности или адстрингентности танинов, т.е. сродства к белкам, обычно используют различные условные показатели интенсивности их взаимодействия, а не значения термодинамических функций.

Понятия вяжущая способность и адстрингентность танинов родственны понятию субстантивности анионных красителей, которое характеризует интенсивность их взаимодействия с целлюлозой.

В той или иной степени показателями вяжущей способности танинов являются все изменения коллагена, которые происходят в результате дубления: повышение термостойкости, уменьшение способности к набуханию в воде и кислотах, снижение деформируемости при механических воздействиях и т.д.

Однако чаще всего для характеристики адстрингентности танинов сопоставляют концентрационные кривые их сорбции гольевым порошком или данные относительно прочности фиксации коллагеном.

Принципиальная возможность характеристики сорбционного взаимодействия по форме изотермы сорбции была уже отмечена (гл. II). На рис. 149 приводятся изображения поглощения различных танинов гольевым порошком в зависимости от равновесной

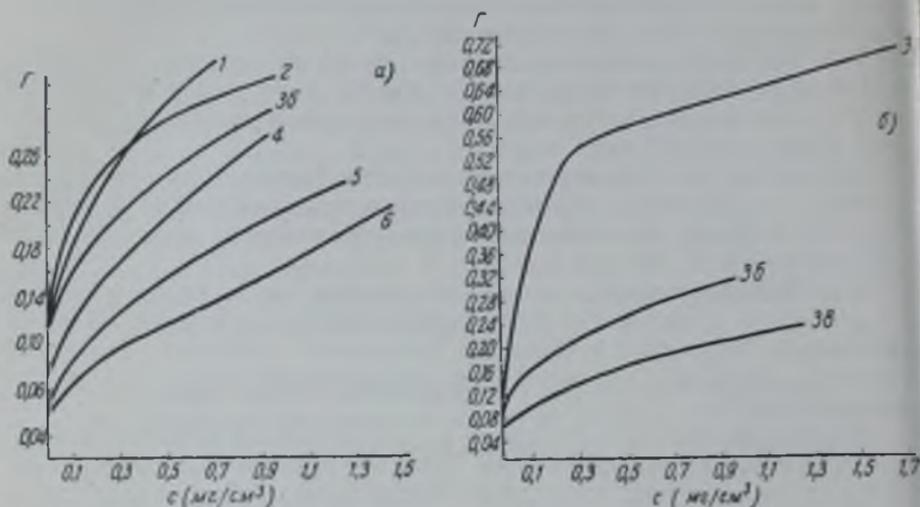


Рис. 149. Изотерма сорбции гольевым порошком танинов мимозы при рН 3,56 (1), несulfитированных танинов квебрахо при рН 4,01 (2), sulfитированных танинов квебрахо при рН 2,54 (3а), при рН 4,04 (3б), при рН 5,87 (3в), танинов каштана при рН 4,10 (4), танинов дубовой древесины при рН 3,86 (5), танинов еловой коры при рН 3,46 (6)

концентрации в растворе [40]. Методика опытов, результаты которых изображены на рис. 149, очень несовершенна. В качестве сорбента был использован гольевой порошок, не подвергнутый предварительному обводнению, что приводит к частичному искажению результатов (гл. XI). Тем не менее приведенные кривые подтверждают то, что различные танины имеют неодинаковую адстрингентность. Помимо вида дубильного вещества, на его вяжущую способность влияет sulfитирование, а также активная кислотность раствора, в котором происходит взаимодействие.

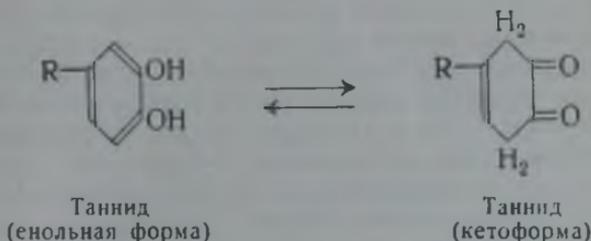
Многочисленные данные, которые можно использовать для характеристики адстрингентности различных танинов по результатам их экстрагирования водой из выдубленных препаратов коллагена, были приведены выше.

Цифры табл. 202 подтверждают наличие прямой зависимости между тепловым эффектом реакции взаимодействия белков с танинами и прочностью их фиксации коллагеном.

12. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТАННИДОВ. СПОСОБСТВУЮЩИЕ УПРОЧНЕНИЮ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С МОЛЕКУЛАМИ БЕЛКА

Приведенные в этой главе данные относительно дубящего действия синтетических соединений фенольного характера свидетельствуют о том, что особенности их структуры, обуславливающие этот эффект, отличаются многообразием и сложностью.

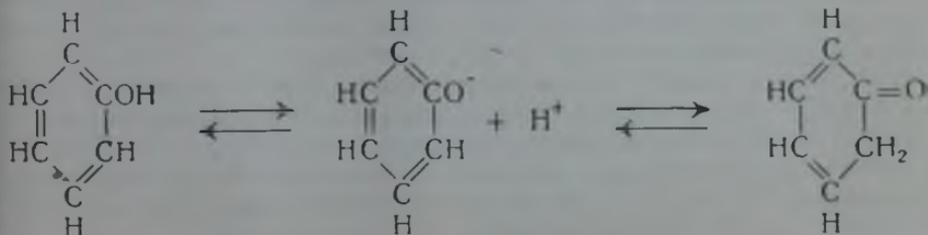
Еще большие трудности возникают при рассмотрении зависимости между химическим строением таннидов и их дубящим действием. Одним из первых эту зависимость попытался установить Г. Г. Поварнин в 1912 г. [85, 86, 87]. Он предполагал, что дубящие свойства у фенолов появляются в результате таутомерного превращения ароматических окси-групп (енолов) в кето-карбонилы:



Косвенным подтверждением возможности таутомерных превращений окси-групп в структуре дубящих фенолов является то, что диоксидифенилметан, обладающий способностью превращать голые в кожу, а также многие другие водорастворимые продукты конденсации простейших полифенолов с альдегидами не дают характерного для фенольных гидроксидов темного окрашивания при добавлении к раствору солей окисного железа. Это свидетельствует о том, что окси-группы упомянутых выше дубящих соединений каким-то образом видоизменены.

Предположение, что дубящее действие таннидов зависит от возможности кетоенольной таутомерии, до некоторой степени увязывается с данными относительно взаимодействия между таннидами и коллагеном в среде органических растворителей (гл. XI).

По современным представлениям таутомерное превращение фенолов протекает по следующей схеме [88]:



Совершенно очевидно, что процессу таутомерного превращения будут способствовать растворители с протонодонорными функциями, т. е. вода при $pH < 7$, а также уксусная и муравьиная кислоты [89]. У спиртов способность отдавать протоны очень незначительна.

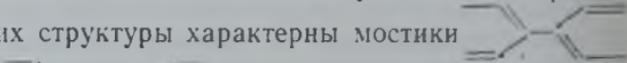
Жидкий аммиак, органические основания, простые и сложные эфиры, диоксан, кетоны являются растворителями с протоноакцепторными функциями. Углеводороды и их галондопроизводные не отдают и не воспринимают протонов.

Из перечисленных выше типов растворителей проявлению дубящего действия танинов способствуют только те, которые обладают резко выраженной протонодонорной функцией, то есть вода, а также, например, уксусная и муравьиная кислоты (гл. XI).

В связи с вышеизложенным можно считать, что кетенольная таутомерия в молекулах фенолов, обладающих дубящими свойствами, достаточно вероятна.

Интенсивность взаимодействия между функциональными группами белка и танинов зависит: а) от особенностей строения молекул растительных дубильных веществ; б) от реакционной способности различных функциональных групп белка, участвующих во взаимодействии с танинами; в) от характера молекул и ионов раствора, окружающего частицы белка и танинов.

Простейшие полифенолы, из которых в процессе жизнедеятельности растения синтезируются танины, дубящими свойствами не обладают. Способность к превращению голя в выдубленную кожу появляется только после образования мостиков между ароматическими ядрами. Как показано в гл. IX, в структуре конденсируемых и гидролизуемых танинов эти мостики имеют различный характер и протяженность. При этом способность к образованию прочных водородных связей вследствие передачи взаимного влияния атомов между ароматическими ядрами по цепи атомов, связанных ковалентными связями, появляется только в молекулах конденсированных танинов. Для их структуры характерны мостики

(по типу дифенила)  и  (по типу дифенилового эфира).

И те и другие возникают в результате окислительных процессов.

Дифенилпропановый мостик между ароматическими ядрами катехина и родственных ему соединений благодаря своей протяженности не может являться передатчиком взаимного влияния атомных группировок, которые он разделяет.

Усиление взаимного влияния атомов, сопутствующее упомянутой выше окислительной поликонденсации, приводящей к образованию дубящего вещества, проявляется в усилении светопоглощения в видимой части спектра, а также в упрочнении водородных связей, возникающих между смежными молекулами танинов, а также между ними и частицами белка.

Действительно установлено, что укрупнение молекул танинов способствует их ассоциации, которая проявляется в образовании коллоидных частиц и осадков [33].

Этой агрегации танинов сопутствует рост их вяжущей способности. Частицы осадка настолько интенсивно реагируют с белком, что при дублении голяя коагулятом, выпадающим из раствора дубильных экстрактов, часто происходит задуб [90].

При фракционированном осаждении танинов желатиной можно обнаружить, что интенсивнее всего, то есть в первую очередь, с белком реагируют более крупные частицы дубящего вещества, сообщаящие осадку темную окраску. При дальнейшем фракционировании осадки постепенно светлеют (гл. XI).

Потемнение раствора танинов вследствие их конденсации под действием света также сопровождается повышением адстрингентности растительного дубильного вещества [39].

Более адстрингентные, темноокрашенные фракции дубящего вещества обладают также способностью замешать в продукте взаимодействия белка и танинов более светлые частицы дубителя, имеющие меньшую вяжущую способность.

Аналогичным образом из смеси растительных дубильных веществ, обладающих разной вяжущей способностью (например, из смеси танинов еловой коры и каштановой древесины), преимущественно сорбируется коллагеном более адстрингентный компонент (в данном случае таниды каштана). Дубящее вещество, которое взаимодействует с белком менее интенсивно (в рассматриваемом примере — танид еловой коры), накапливается в растворе [91].

В связи с вышеприведенными соображениями легко объяснить увеличение адстрингентности танинов в результате их частичного окисления. Этот процесс приводит к образованию дополнительных мостиков между ароматическими ядрами. Иные результаты дает глубокое окисление растительных дубильных веществ, которое приводит к исчезновению окси-групп. Как отмечено выше, в этом случае дубящие свойства исчезают.

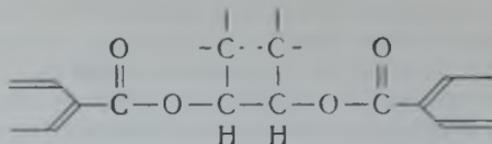
Широко распространенным способом уменьшения адстрингентности танинов является их сульфитирование, то есть обработка водными растворами сульфита и бисульфита.

Известно, что введение в ароматическое ядро сульфо-группы уменьшает его реакционную способность [54].

Вместе с тем при введении группы SO_2H уменьшается также прочность водородных мостиков, в которых участвуют полярные группы той же структуры. Это подтверждается, например, уменьшением субстантивности анионных красителей, которое происходит в результате увеличения числа сульфо-групп в их структуре [84].

Взаимное влияние окси-групп, расположенных в разных бензольных ядрах одной молекулы, несомненно является также причиной дубящего действия гидролизующих танинов. Это подтверждают описанные выше результаты исследования дубящих свойств

сложных эфиров галловой кислоты с углеводами и многоатомными спиртами. В структурах этого типа возможность передачи взаимного влияния атомов, расположенных в разных ароматических ядрах, по цепи из семи простых связей допустить нельзя:



Мостик между бензольными ядрами в молекулах гидролизуемых таннидов

Повидимому, в данном случае взаимное влияние окси-групп, способствующее упрочнению связей с белком, передается не по цепи атомов, соединенных посредством главных валентностей, а через водородные мостики между смежными ядрами.

Если сопоставить дубящее действие таннидов и водорастворимых продуктов конденсации простейших одноядерных полиоксифенолов с альдегидами, легко убедиться, что эти последние обладают большей адстрингентностью. Это объясняется тем, что и молекулярный вес растительных дубильных веществ и характер мостиков между ароматическими ядрами их структуры нельзя считать оптимальными.

Как было показано выше, наилучшими дубящими свойствами обладают синтетические фенольные дубители с молекулярным весом 500—600, то есть примерно в 2—3 раза меньше, чем у таннидов.

Ароматические ядра в молекулах таннидов конденсированной группы соединены мостиками по типу дифенила или дифенилового эфира. Как показано в табл. 198, взаимное влияние между атомами проявляется особенно сильно, когда они связаны метиленовыми или фенилметиленовыми мостиками.

Среди заместителей в ароматических ядрах ряда растительных дубильных веществ можно встретить карбоксильную группу в свободном состоянии или в виде сложного эфира.

Сопоставление дубящего действия продуктов конденсации альдегидов с пирогаллолом и галловой кислотой свидетельствует о том, что наличие в структуре дубителей групп COOH или COOR сильно снижает адстрингентность многоядерных фенолов.

В связи с вышеизложенным понятно, почему лучшие синтетические продукты конденсации полифенолов повышают температуру сваривания коллагена до 100° и более, а растительные танниды — только до 75—90°.

Прочность водородных связей, образующихся между частицами растительных дубильных веществ и различными функциональными группами структуры белка, неодинакова. Наименьшей устойчивостью отличаются водородные мостики, которые окси-группы таннидов образуют с белковыми группами OH и COOH. Это подтверждается, например, тем, что танниды, сорбированные целлюлозой, можно

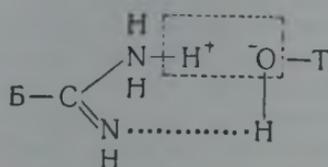
удалить из ее структуры путем промывки водой. В данном случае прочная фиксация частиц растительных дубильных веществ происходит только после окисления в процессе сушки (гл. XI).

О незначительной устойчивости водородных связей между молекулами таннидов и группами COOH свидетельствует то, что танниды не осаждаются полиметакриловой кислотой.

Таким образом, при рассмотрении особенностей белковых групп, обладающих способностью к образованию прочных водородных связей с частицами таннидов, гидроксильные и карбоксильные группы можно из их числа исключить.

Амино-группа лизина и гуанидиновая группа аргинина в условиях таннидного дубления полностью ионизированы. Диссоциация остатка лизина подавляется при $\text{pH} \cong 8$ и аргинина при $\text{pH} \cong 12$ [80].

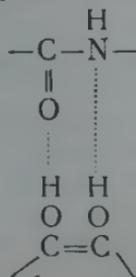
Повышенная прочность взаимодействия между боковыми цепями остатка аргинина, с одной стороны, и окси-группами, с другой, можно объяснить тем, что образуется водородная связь одновременно с ионной, как это изображено на следующей схеме:



Возникающие в данном случае пятичленные циклы должны обладать повышенной прочностью.

При взаимодействии таннидов с остатками лизина таких устойчивых циклов возникнуть не может, несмотря на то, что эта амино-группа ионизирована. Поэтому фиксация таннидов боковыми цепями остатков лизина имеет меньшее значение, чем взаимодействие с гуанидиновой группой аргинина. Именно эта последняя реакция приводит к увеличению температуры сваривания коллагена.

Повышение прочности водородных связей между молекулами таннидов и пептидными группами белка, так же как и с остатками аргинина, можно объяснить образованием устойчивых семичленных циклов, которые можно изобразить следующим образом:



Наличие в структуре танидов фенольных гидроксильных групп, расположенных в орто-положении друг к другу, является очень типичным [70].

Как уже было отмечено, эта реакция особенно способствует формированию объема дермы. Водород пептидной группы в этом взаимодействии, по видимому, не участвует, так же как и в реакции между имино-группами дикетопиперазина и простейших фенолов [67].

Как уже было отмечено, в целом ряде случаев возникшая связь между танидами и группами —CO—NH— не нарушается даже при длительной промывке продукта взаимодействия водой (гл. XI).

С другой стороны, можно вполне допустить, что частицы танидов, связанные с остатками аргинина и особенно лизина, но обладающие незначительной вяжущей способностью, при обработке продукта дубления водой будут переходить в раствор. Это последнее предположение прежде всего относится к тем фракциям танидов, которые осаждают желатину, но не обладают способностью превращать голые в выдубленную кожу.

В связи с вышесказанным очевидна ошибочность точки зрения исследователей, которые предполагают, что прочно фиксированные таниды обязательно соединены с остатками лизина или аргинина, а слабо связанные таниды взаимодействуют только с пептидными группами структуры белка [10].

Интенсивность взаимодействия частиц танидов с белками в сильной степени зависит также от особенностей ионов и молекул раствора, в котором происходит дубление.

Очень сложное, взаимно противоположное действие производит на вяжущую способность танидов одновременное присутствие в растворе кислот и солей, особенно органических. Такие смеси настолько сильно влияют на фиксацию танидов коллагеном и на свойства кожи, что некоторые исследователи предлагают характеризовать адстрингентность по их количеству и составу [37].

С этой точкой зрения согласиться нельзя. Данные, которые приведены выше, свидетельствуют о том, что вяжущая способность растительных дубильных веществ неразрывно связана с особенностями их химического строения.

К полному раскрытию сложных закономерностей танидного дубления может привести только углубленное изучение структуры и свойств самих танидов, а не сопутствующих им примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Белки реагируют с растительными дубильными веществами путем образования ионных и водородных связей. Особенно многочисленны эти последние. Ионные связи возникают между окси-группами танидов и остатками лизина и аргинина в структуре коллагена. Путем дубления препаратов дермы с полностью заблокированными группами основного характера и образцов, в структуре которых

отсутствуют только амино-группы лизина, установлено, что реакция таннидов с этими последними имеет меньшее значение, чем взаимодействие дубящих частиц с гуанидиновой группой аргинина. Эта реакция приводит к повышению термостойкости дермы.

Путем дубления таннидами препаратов коллагена, в структуре которых отсутствуют реакционно-способные группы основного характера, установлено, что связывание частиц растительных дубильных веществ пептидными группами белка способствует формированию объема дермы. При этом выяснилось также, что связь между группами $-\text{CO}-\text{NH}-$ и молекулами таннидов может быть достаточно прочной и не всегда нарушается при обработке кожи водой.

Блокировка карбоксильных групп структуры белка путем метилирования или дубления основными хромовыми комплексами катионного характера усиливает реакционную способность белковых групп, обладающих основными функциями. Поэтому упомянутые выше обработки приводят к увеличению сорбции таннидов коллагеном. Во взаимодействии дермы с анионными хромовыми комплексами участвуют те же группы структуры коллагена, как и при таннидном дублении. Поэтому при последовательной обработке коллагена анионными хромовыми комплексами и растительными дубильными веществами сорбция этих последних уменьшается.

В результате таннидного дубления дермы перед хромированием связывание соединений хрома по сравнению с необработанным коллагеном уменьшается, но кожа все же приобретает повышенную термостойкость. Еще более значительное повышение термостойкости происходит в результате дополнительной обработки кожи, выдубленной таннидами, солями алюминия.

Формалирование коллагена снижает последующую сорбцию растительных дубильных веществ.

В процессе жизнедеятельности растений и даже после их гибели происходит ферментативное окисление таннидов, которые в них содержатся. Танниды, присутствующие в водных вытяжках из дубильных материалов, окисляются кислородом воздуха. Скорость этого процесса возрастает при подщелачивании раствора и нагреве. Катализаторами окисления таннидов являются ферменты плесени, а также следы соединений меди и железа, которые попадают в вытяжку вследствие коррозии аппаратуры заводов, вырабатывающих дубильные экстракты.

Веществами, замедляющими окисление таннидов, являются щавелевая и сернистая кислоты, а также их соли.

В результате окисления таннидов в молекулах появляются хинонные группировки, которые образуют водородные связи с неизменными окси-группами, вследствие чего возникают структуры типа хингидронов. Это проявляется в снижении pH раствора и его потемнении.

Реакция между белками и таннидами протекает независимо от поглощения этими последними кислорода. Однако частично

окисленные фракции растительного дубильного вещества обладают большей адстрингентностью, чем менее окисленные. Превращение в хинонную форму избыточного количества окси-групп не только не способствует эффекту дубления, но производит противоположное действие.

Окисление таннидов происходит и после сорбции их коллагеном, особенно интенсивно в промежуток времени после извлечения кожи из дубящего раствора и до момента ее высушивания.

Одним из следствий окисления таннидов, связанных с коллагеном, является повышение удельного веса компактного вещества кожи. Этот эффект наблюдается и в тех случаях, когда окисление происходит в кислой среде, в присутствии окислительных ферментов. Повышение удельного веса компактного вещества кожи при длительном сыпчонном дублении до некоторой степени связано с окислительными процессами, которым способствуют оксидазы, содержащиеся в дубильных материалах.

Водородные мостики, образующиеся между окси-группами таннидов и белком, отличаются значительной прочностью. Это объясняется не только свойствами атомов, между которыми они возникают, но и особенностями всей структуры молекул таннидов. Можно считать установленным, что дубящие свойства у многоядерных соединений фенольного характера появляются в том случае, если в их структуре возможно взаимное влияние атомов, расположенных в разных ароматических ядрах.

На примере взаимодействия целлюлозы с прямыми анионными красителями установлено, что образованию прочных водородных связей способствует возникновение достаточно протяженной цепи сопряженных двойных связей между ароматическими ядрами, расположенными в одной плоскости.

Установление зависимости дубящего действия таннидов от их структуры затруднено ее сложностью и недостаточной изученностью. Поэтому для решения этого вопроса целесообразно использовать данные о дубящем действии синтетических оксиароматических соединений более простого строения, чем танниды.

В результате систематизации этих данных установлено следующее:

1. Ни один из одноядерных полиоксibenзолов не обладает дубящими свойствами.
2. Дубящее действие изомерных диокси-нафталинов усиливается с увеличением числа сопряженных связей между окси-группами.
3. Дубящими свойствами обладают не только полиоксипроизводные дифенила, но и дифенилметана, несмотря на то, что у соединений этого последнего типа в цепи сопряженных двойных связей имеется разрыв.
4. При наличии фенольных ядер, связанных мостиком, передающим взаимное влияние атомов, лучшими дубящими свойствами

обладают соединения, у которых окси-группы расположены в орто- или пара-положении к мостику. Если хотя бы часть окси-групп находится в мета-положении, эффект дубления ослабляется или даже совсем исчезает.

5. Замещение атомов водорода метиленового мостика группами CH_3 приводит к ослаблению дубящего действия полиоксипроизводных дифенилметана. Замена одного из водородов того же мостика фенильной группой производит противоположное действие.

6. Карбонильная группа, расположенная между ароматическими ядрами в молекулах типа бензофенона, затрудняет передачу взаимного влияния атомных групп, которые она разделяет.

7. Катехин, в молекуле которого между ароматическими ядрами имеется мостик, состоящий из трех простых связей, дубящими свойствами не обладает.

8. Дигалловая кислота, в структуре которой фенольные ядра соединены сложноэфирной связью, дубящими свойствами не обладает.

9. Взаимное влияние атомов, расположенных в различных ароматических ядрах сложных эфиров галловой кислоты с углеводами или многоатомными спиртами, не может передаваться по цепям простых ковалентных связей, расположенных между ними. Поэтому можно предполагать, что взаимное влияние атомов в данном случае передается посредством водородных связей между смежными ароматическими ядрами одной и той же молекулы.

Водорастворимые продукты конденсации простейших полиоксибензолов с альдегидами обладают лучшими дубящими свойствами, чем природные таниды.

Тепловой эффект взаимодействия с белком одного моля танидов колеблется в пределах от 5700 до 18600 кал. Большей вяжущей способности (адстрингентности) танидов соответствует больший тепловой эффект дубления.

Интенсивность взаимодействия между функциональными группами белка и танидов зависит: а) от особенностей строения молекул растительных дубильных веществ; б) от реакционной способности различных функциональных групп белка, участвующих во взаимодействии с танидами; в) от характера молекул и ионов раствора, окружающего частицы белка и танидов.

Особенности строения танидов, влияющие на интенсивность взаимодействия с коллагеном, аналогичны особенностям структуры более простых многоядерных фенолов, от которых зависит их дубящее действие.

Среди различных функциональных групп коллагена наибольшим сродством к танидам обладает остаток аргинина.

Утверждение, что все прочно связанные таниды фиксированы ионогенно остатками лизина и аргинина, а все слабо связанные таниды образуют водородные мостики с пептидными группами

белка, является ошибочным. Фракции танидов, имеющие значительную адстрингентность, достаточно прочно фиксируются пептидными группами белка. С другой стороны, частицы танидов, обладающих незначительной вяжущей способностью, при обработке продукта дубления водой будут отщепляться также от остатков лизина и аргинина.

Связыванию танидов коллагеном способствует присутствие в растворе протонов или молекул, которые могут явиться источником их образования.

Противоположное действие производит присутствие в растворе соединений, присоединяющих протоны.

Растительные дубильные вещества интенсивно сорбируются белками только в среде таких растворителей, которые обладают протодонорными функциями. К числу таких растворителей, помимо воды при $pH < 7$, относятся муравьиная и уксусная кислоты.

Использованная литература к главе XIII

1. Жуков И. И., Коллоидная химия, ч. 1, изд. ЛГУ, 1949.
2. Cheshire A., JSLTC, 1943, стр. 123 и 145.
3. Басс И. Б., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
4. Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 83.
5. Lollar R., JALCA, 1948, стр. 542; 1949, стр. 324.
6. Bowes J., JSLTC, 1949, стр. 368.
7. Михайлов А. Н., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
8. Ракузин М. А., Животная кожа, как амфотерный и коллоидный протеин, изд. Кожевенного синдиката, 1923.
9. Gustavson K. H., Svensk Papperstidn., № 11B, 1947, стр. 101; Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939; Koll. Z., т. 103—43, 1943; JSLTC, 1949, стр. 256.
10. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
11. Страхов И. П., «Легкая промышленность», № 2, 1950, стр. 25.
12. Schneider C., JALCA, 1949, стр. 596.
13. Шипков П. Ф., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 67.
14. Бреслер С. М., Сборник работ ЦНИКП, 15, 1947, стр. 134.
15. Рамм С. Н., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного дубления, Гизлегпром, 1952.
16. Бродецкий Н. Б., Земзер Т. П., Маслов И. Г., «Легкая промышленность», № 7, 1951, стр. 28.
17. Кульберг Л. М., Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат, 1950.
18. Veebe C. W., JALCA, 1942, стр. 478; 1949, стр. 204; 1951, стр. 659.
19. Михайлов А. Н., Бреслер С. М., Сучков В. Г., Краткие отчеты о результатах научно-исследовательских работ ЦНИКП, № 2, 1951, стр. 10.
20. Laughlin G., Theis E. R., Chemistry of Leather Manufacture, 1945.
21. Зайдес А. Л., «Коллоидный журнал», т. VII — 367, 1941.
22. Вильсон Д. А., Химия кожевенного производства, ч. II, Гизлегпром, 1935.
23. Якобсон А. М., Химия оксидационных красителей, Внешторгиздат, 1937.
24. Бокучава М., «Биохимия» т. XII—59, 1947.
25. Курсанов А. Л., Сборник «Биохимия чайного производства», вып. 5, 1946.

26. Курсанов А. Л. и Крюкова Н., «Биохимия», т. XII — 69, 1947.
27. Павлович П. И., Дубильные экстракты, изд. Северокавказского Государственного Кожкомбината, 1928.
28. Janu J., Meggy E., Coll., 1930, стр. 453; JSLTC, 1932, стр. 242, 358, 489, 529.
29. Михлин Д. М. и Копелиович П. С., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1929, стр. 53.
30. Михлин Д. М., Сборник «Ферменты», изд. Академии наук СССР, 1940, стр. 152.
31. Рубинштейн Д. Л., Физическая химия, изд. Академии наук СССР, 1940.
32. Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1951.
33. Михайлов А. Н., Коллоидная химия таннидов, Гизлегпром, 1935.
34. Чулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ, 1951.
35. Putnam R. C., Roux D. G., JALCA, 1951, стр. 613; JSLTC, 1951, стр. 322.
36. Арбузов Г. А. и Михайлов А. Н., «Вестник кожевенной промышленности», № 2—3, 1929, стр. 127.
37. Küntzel A., Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 1, 1947, стр. 44; Koll Z. 115—160, 1949; Leder, 1950, стр. 14 и 42; 1951, стр. 131.
38. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., Сборник работ ЦНИКП, № 6, стр. 114.
39. Page R. O., JALCA, 1933, стр. 93; 1937, стр. 78; JSLTC, 1944, стр. 196; 1952, стр. 253.
40. Grassman W., Coll., 1935, стр. 379 и 524; Colloquiumsberichte, Darmstadt, № 3, 1948, стр. 59.
41. Маслов И. Г., Кожевенное производство, Гизлегпром, 1951.
42. Stather F., Coll., 1933, стр. 612.
43. ГОСТ 938-45. Кожевенные фабрикаты, правила приемки и испытания, Стандартгиз, 1950.
44. Матвеева О. В. и Михайлов А. Н., «Легкая промышленность», № 8, 1951, стр. 31.
45. Матвеева О. В. и Михайлов А. Н., Научно-исследовательские труды ЦНИКП, № 12, 1951, стр. 26.
46. Пчелин А. А., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 203.
47. Чернов Н. В., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 8, 1940, стр. 31.
48. Песков Н. П., Физико-химические основы коллоидной науки, Госхимиздат, 1935.
49. Михайлов А. Н., «Известия ЦНИКП», № 1, 1931, стр. 20.
50. Чернов Н. В., «Легкая промышленность», № 3, 1941, стр. 34.
51. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, Гизлегпром, ч. II, 1940.
52. Ильинский М. А., «Успехи химии», т. XVIII—710, 1949.
53. Некрасов Б. В., Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
54. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1950.
55. Коган И. М., Химия красителей, ОНТИ, 1938.
56. Ворожцов Н. Н., Сообщения о научно-технических работах в республике, т. VI—43 и 44, 1921.
57. Ворожцов Н. Н. и Грибов К. Г., «Известия ИВПИ», т. IV—1, 1921; т. VII—102, 1923.
58. Ворожцов Н. Н., «Известия текстильной промышленности», 1924, стр. 20.
59. Ворожцов Н. Н. и Бибишев В. П., «Журнал прикладной химии», т. II—1486, 1938.
60. Садов Ф. И. и др., Химическая технология волокнистых материалов, Гизлегпром, 1952.
61. Садов Ф. И. и Калинин К. Г., «Коллоидный журнал», т. 14—118, 1952.
62. Богословский Б. М., Научно-исследовательские труды текстильного института, т. 10, 1948.
63. Валько Э., Коллоидно-химические основы текстильной технологии, Гизлегпром, 1940.

64. Коноваленко П. С., Михайлов А. Н., Пищулина А. Ф., Мендлина Н. Г., сборник «Дубильные материалы СССР», вып. 4, Гизлегпром, 1936.
65. Михайлов А. Н., «Журнал прикладной химии», т. 10—1579, 1937.
66. Коноваленко П. С., Арбузов Г. А., Пищулина А. Ф., «Кожевникобувная промышленность СССР», № 9, 1937, стр. 33.
67. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
68. Hough A., JSLTC, 1949, стр. 284.
69. Chen Ph., Leather Manufacture, N 4, 1951.
70. Ворожцов Н. Н. (младший), Химия природных дубильных веществ, Гизлегпром, 1932.
71. Халилов А. Х. и Шорыгин П. П., «Доклады Академии наук СССР», т. 78—87, 1951.
72. Russell A., JACS, 64—2274, 1942; 65—1472, 1943; 66—1866, 1946; 71—3663, 1949.
73. Li J., JALCA, 1927, стр. 280.
74. Лосев И. П. и Петров Г. С., Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
75. Андрианов К. и Кардашов Д., Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, 1946.
76. Ваншейд А. А., Итенберг Т. И. и Андреев Т. Сборник «Пластические массы», 1937.
77. Порай-Кошиц А. Е., Kunststoffe, т. 23—97, 1933.
78. Михайлов А. Н. (ред.), Синтетические дубители (обзоры по журнальной и патентной литературе), изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
79. Поварнин Г. Г., Сборник работ ЦНИКП, № 3, 1937, стр. 126.
80. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия танидов, ЦНИКП, 1940.
81. Бутлеров А. М., Избранные работы по органической химии, изд. Академии наук СССР, 1951.
82. Бродский А. И., Современные методы вычисления термодинамических функций, Metallurgizdat, 1948.
83. Соколов С. И. и Колякова Г. Е., Сборник «Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления», 1940.
84. Marschall W., J. Soc. Dyers und Col., 1947, стр. 446.
85. Поварнин Г. Г., Coll., 1913, стр. 105.
86. Поварнин Г. Г., «Журнал русского физико-химического общества», т. 47—2073, 1915.
87. Поварнин Г. Г., Введение в теорию дубления, изд. Кожсиндиката, 1923.
88. Кабачник М. И., Доклады Академии наук СССР, т. 83—407, 1952.
89. Ремик А., Электронные представления в органической химии, Иноиздат, 1950.
90. Михайлов А. Н., Сборник трудов ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.
91. Blockey J., JSLTC, 1941, стр. 1.

ГЛАВА XIV

СУЛЬФОСИНТАНЫ И СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ ЭКСТРАКТ

1. ВАЖНЕЙШИЕ СПОСОБЫ ВВЕДЕНИЯ СУЛЬФО-ГРУППЫ В СТРУКТУРУ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ СОЕДИНЕНИИ

В результате развития теории строения, созданной великим русским химиком А. М. Бутлеровым, органическая химия достигла высокой степени совершенства.

В настоящее время синтезировано громадное количество соединений, заменяющих и вытесняющих вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности животных и растений. Успехи, достигнутые при получении искусственных красящих и поверхностно-активных веществ, медицинских препаратов и высокомолекулярных соединений, общеизвестны.

Очень много внимания в СССР и в других странах уделяется также проблеме замены синтетическими продуктами растительных дубильных экстрактов.

Как показано в предыдущей главе, принципиально этот вопрос можно считать разрешенным. Установлено, что резотан и другие водорастворимые продукты конденсации полифенолов с альдегидами, синтезированные в Советском Союзе, не только являются полноценными заменителями растительных танинов, но по своим дубящим свойствам превосходят эти последние [1, 2].

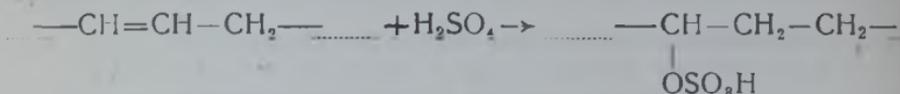
Широкому использованию в кожевенном производстве резотана и родственных ему препаратов препятствует высокая стоимость исходных полифенолов. Более доступными в экономическом отношении промежуточными продуктами синтеза заменителей танинов являются монофенолы и нафтолы. Однако дубящие соединения, которые возникают в результате образования мостиков между их ароматическими ядрами, в воде нерастворимы. Чтобы обеспечить возможность применения для дубления голья в водной среде таких препаратов, в их структуру вводится сульфо-группа. Чаще всего это достигается путем сульфирования, т. е. обработки концентрированной серной кислотой в безводной среде или при минимальном содержании воды в системе. Реакция сульфирования, подробно исследованная Н. Н. Ворожцовым, А. П. Терентьевым, С. В. Богдановым, И. С. Иоффе и др., имеет первостепенное значение и широко

используется при получении очень большого числа соединений [3, 4, 5, 6, 7].

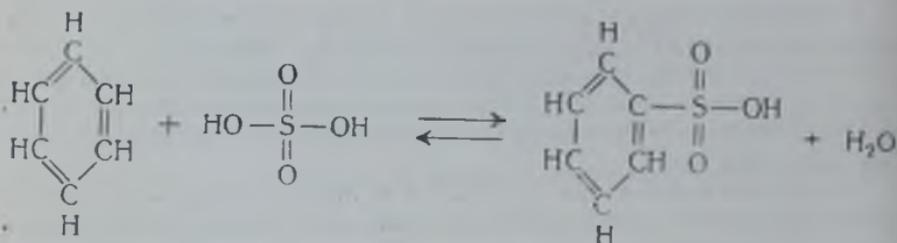
Очень часто сульфированию подвергают вещества, содержащие спиртовые гидроксилы или двойные связи. В первом случае образуются кислые эфиры серной кислоты:



Взаимодействие с концентрированной серной кислотой ненасыщенных органических соединений жирного ряда происходит путем присоединения:



При сульфировании ароматических соединений число двойных связей остается неизменным. В этом случае происходит замещение водорода ядра группой SO_3H



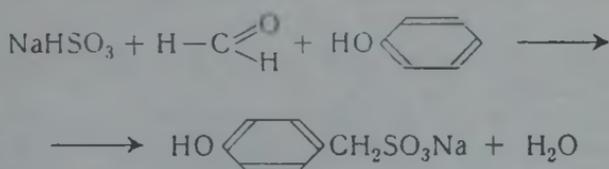
Эта обратимая реакция приводит к образованию сульфокислот только в том случае, если количество воды в системе не превышает некоторого предела, зависящего от строения исходного соединения. Например, сульфирование бензола прекращается, если весовое количество SO_3 составляет менее 66,4% от веса раствора серной кислоты. Для сульфирования нафталина при 55—60° это минимальное содержание SO_3 равно 56% и т. д. Серная кислота концентрации 100% (моногидрат) содержит 81,6 весовых процентов SO_3 .

Характерной особенностью большинства органических соединений, содержащих сульфо-группу, является их значительная растворимость в воде. Не меньшее значение имеет также то обстоятельство, что группа SO_3H сильно диссоциирована. Так, например, некоторые сульфоароматические соединения являются более сильными кислотами, чем H_2SO_4 и HNO_3 [7]. Следовательно, их нейтрализация щелочью в основном завершается в интервале pH 2—3.

Выше был рассмотрен наиболее распространенный принцип введения группы SO_3H в структуру ароматических соединений: их обработка концентрированной серной кислотой или другими, еще более активными, сульфлирующими агентами. Фактором, затрудняющим эту реакцию, является присутствие в системе воды.

Этим процесс сульфирования существенно отличается от ряда других реакций образования сульфоароматических соединений, которые осуществляются в водной среде в результате воздействия сернистой кислоты и ее солей. Примером таких процессов является, например, сульфитирование резорцина и растительных дубильных веществ, которое было рассмотрено в гл. X, а также образование дигносульфоновой кислоты при сульфитной варке целлюлозы (стр. 656).

Для синтеза сульфоароматических соединений в водной среде можно использовать также продукты взаимодействия бисульфита с формальдегидом [11]. Эта реакция может быть представлена следующей схемой:



Таким образом, этим способом можно ввести сульфо-группу не в ядро, а в боковую цепь ароматического соединения. Группа —CH₂—SO₃H имеет ряд существенных отличий от сульфо-группы, расположенной в ядре, например меньшую константу диссоциации.

2. СОРБЦИЯ И ФИКСАЦИЯ БЕЛКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФО-ГРУППЫ

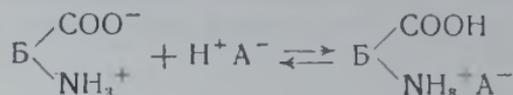
В предыдущей главе, путем сопоставления дубящего действия продуктов конденсации с формальдегидом пирогаллола и галловой кислоты, было показано, что введение в ароматическое ядро карбоксильной группы уменьшает прочность водородных связей между фенольными окси-группами и белком.

Данные, которые приводятся далее, свидетельствуют о том, что группа SO₃H, введенная в ароматическое ядро, влияет на взаимодействие фенольных гидроксидов с белком еще в большей степени, чем карбоксил. Свойства коллагена, обработанного соединениями фенольного характера, содержащими во всех ароматических ядрах сульфо-группы, в основном определяются этими последними. Очень близкие результаты получаются и при взаимодействии дермы с сульфоароматическими соединениями, в структуре которых фенольные гидроксилы отсутствуют. Их производство и применение для обработки кожевенного полуфабриката в процессе дубления широко освоены в СССР в результате работы Центрального и Украинского институтов кожевенно-обувной промышленности [8, 9, 10].

Группа CH₂SO₃H, в отличие от SO₃H и карбоксила, относится к числу заместителей первого рода [3]. Поэтому введение

сульфо-группы путем взаимодействия оксиароматических соединений с солями сернистой кислоты и формальдегидом в меньшей степени влияет на способность фенольных гидроксидов к образованию водородных связей, чем сульфирование фенолов концентрированной серной кислотой.

Как уже было отмечено, органические сульфокислоты сильно диссоциированы. Их взаимодействие с амфотерными ионами белка в водной среде может быть изображено такими же схемами, как и реакция любой другой сильной кислоты [12]:

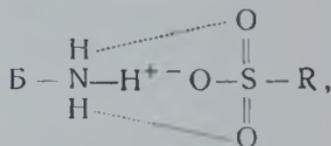


В этих схемах Б — структура белка, с которой связан амфотерный ион, и А — анион кислоты.

В зависимости от концентрации кислоты и природы аниона его солеобразное соединение с группой основного характера в структуре белка в большей или меньшей степени диссоциировано. Так, например, в разбавленных растворах желатины, подкисленной HCl, в области рН, соответствующей насыщению кислотной емкости

белка, соединение $\text{Б} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \end{cases}$ ионизировано только на 80% [12].

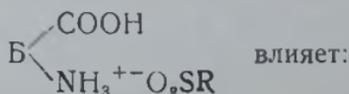
Продукт взаимодействия сульфо-групп структуры органических веществ и белковых групп основного характера диссоциирован значительно слабее, чем их соединение с ионом Cl^- [13]. Это можно объяснить тем, что, помимо солеобразной связи, возникают и две водородных по следующей схеме:



где R — органическая структура, с которой связана сульфо-группа.

Упрочнению образующегося в данном случае соединения способствует возникновение сдвоенных пятичленных циклов. Это предположение высказывается впервые.

На степень диссоциации соединения



а) протяженность углеводородной цепи, связанной с сульфо-группой, и б) прочность дополнительных водородных связей, возник-

кающих, как указано выше, между белковой группой основного характера и сульфо-группой.

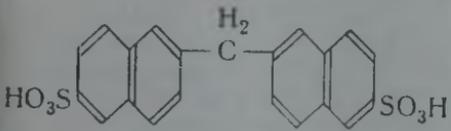
Результаты исследования взаимодействия белков и сульфокислот, которые рассматриваются далее в этой главе, свидетельствуют о том, что при отсутствии перечисленных в предыдущей главе структурных факторов, способствующих упрочнению водородных связей, даже очень значительное увеличение протяженности углеводородной цепочки не приводит к образованию соединений, вполне устойчивых к действию воды. Например, путем длительного промывания можно полностью удалить из структуры коллагена сорбированный им кислый сернокислый эфир додецилового спирта $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H}$ [14].

Значительно более устойчивые, практически необратимые соединения между белком и сульфокислотами возникают в том случае, если эти последние являются многоядерными ароматическими соединениями при наличии в их структуре цепей сопряженных двойных связей, а также метиленовых и некоторых других мостиков между ароматическими ядрами (см. предыдущую главу). Метиленовые мостики образуются между бензольными, нафталиновыми и трициклическими ядрами простейших сульфоароматических соединений при конденсации с формальдегидом.

Для характеристики прочности связи между белком и различными кислотами можно использовать результаты исследования устойчивости к промывке водой продукта их взаимодействия с коллагеном. Некоторые типичные цифры приводятся в табл. 203 [15].

Таблица 203

Сорбция коллагеном различных кислот и устойчивость продуктов взаимодействия при вымывании водой

Кислота, использованная для обработки	Кислотная емкость м-экв на 1 г	Количество кислоты в %, удаленной путем промывки водой в течение		
		3 суток	12 суток	30 суток
HCl	0,79	99,6	100	—
H ₂ SO ₄	0,89	86,0	98,2	100
	0,85	11,0	18,9	19,0

В табл. 203 фигурирует только одна кислота, прочно связанная с белком, — продукт конденсации β-нафталинсульфокислоты и формальдегида.

Промежуточное положение по скорости извлечения водой занимают анионы бензолсульфокислоты, α- и β-нафталинсульфокислот и других одноядерных и двухядерных ароматических соединений, не

подвергнутых дополнительной конденсации. Так же, как уже упомянутый серноокислый эфир додецилового спирта, их удается полностью удалить из структуры коллагена путем длительной промывки водой.

Если обработать дерму, содержащую HCl или H_2SO_4 , сульфоароматическими кислотами, которые прочно фиксируются коллагеном, эти последние вытесняют менее прочно связанные анионы. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [15].

Куски голяя были обработаны избытком HCl и H_2SO_4 для полного насыщения кислотной емкости коллагена и затем перенесены в раствор дисульфодинафтилметана. Через трое суток жидкости были подвергнуты анализу для определения количества вытесненных ионов Cl^- и SO_4^{2-} . В результате было установлено, что дисульфодинафтилметан вытеснил из дермы 96,3% сорбированных анионов соляной кислоты и 92,5% анионов SO_4 .

Если обработка коллагена кислотами производится в иной последовательности, т. е. сперва дисульфодинафтилметаном, а затем в растворе HCl или H_2SO_4 , эти последние сорбируются в очень незначительном количестве, что также свидетельствует о прочной фиксации белком анионов сульфоароматической кислоты.

Образование слабо диссоциированных соединений между белковыми группами основного характера и многоядерными сульфоароматическими соединениями подтверждается также тем, что эти последние осаждают многие аминокислоты и поэтому используются для их количественного определения [16].

Цифры табл. 203 подтверждают, что количество сульфо-групп, фиксированных белком, примерно соответствует его кислотному эквиваленту, вычисленному по результатам взаимодействия с HCl или H_2SO_4 . Такое стехиометрическое соотношение между числом групп основного характера и количеством эквивалентов RSO_3^- , связанных с белком, сохраняется и в том случае, если непосредственный контакт между всеми противоположно заряженными центрами невозможен, то есть при наличии пространственных затруднений. Особенно наглядно это было продемонстрировано на примере взаимодействия кератина с фенол- 2, 3, 6-трисульфокислотой [17].

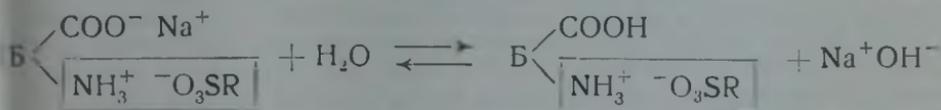
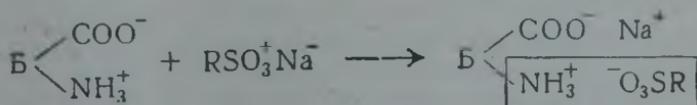
В структуре кератина, как и других белков, группы основного характера достаточно отдалены друг от друга. Поэтому возникновение непосредственного контакта между ними и всеми тремя сульфо-группами одного бензольного ядра невозможно. Тем не менее фенол — 2, 3, 6-трисульфокислота, так же как и другие сульфокислоты, сорбируется кератином в количестве, соответствующем его кислотному эквиваленту. Очевидно, ионное взаимодействие между сульфо-группами и белковыми группами основного характера в некоторых случаях осуществляется даже при отсутствии непосредственного контакта между ними. Этим можно объяснить то, что сульфо-группы многих сульфоароматических кислот, имеющих

высокий молекулярный вес, например прямых анионных красителей, полностью насыщают кислотную емкость коллагена.

Равномерное распределение в тонкой структуре волокнистого белка дермы таких крупных анионов, молекулярный вес которых часто превышает 1000, мало вероятно.

В то же время пространственные препятствия для распространения протона (иона H^+) отсутствуют. Поэтому очень правдоподобным является предположение, что особенно крупные анионы сульфоароматических кислот сорбируются на периферии менее доступных зон белковой структуры вследствие притяжения положительно заряженными белковыми группами внутренних участков этих зон, в которые продиффундировали протоны.

Вследствие значительной интенсивности взаимодействия между белковыми группами основного характера и анионами многоядерных сульфоароматических кислот они фиксируются также после нейтрализации, т. е. образования соли. Механизм реакции, которая при этом происходит, был установлен А. Е. Порай-Кошицем [18]. Он изучал взаимодействие с кератином аммонийных солей анионных красителей, в структуре которых всегда имеются сульфо-группы. После образования недиссоциированных соединений между этими последними и белковыми группами основного характера ионы аммония оставались в растворе. Схему реакции между белком и солями многоядерных сульфоароматических кислот можно изобразить следующим образом [19]:



В этих схемах, так же как и далее в этой главе, группа атомов $\boxed{\text{—NH}_3^+ \text{ } ^- \text{O}_3 \text{S—}}$ окружена рамкой для того, чтобы показать, что образовавшееся соединение не диссоциировано.

В результате образования щелочи, причина которого объяснена вышеприведенной схемой реакции, рН раствора солей сульфоароматических кислот после их взаимодействия с белком повышается.

По данным Г. И. Кутянина, значение рН раствора продукта конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом до дубления было 3,5, а после дубления 4,9. При обработке коллагена аналогичным раствором при рН — 5 было констатировано, что после установления равновесия рН оказалось равным 5,7 [19].

Значение структурных факторов, аналогичных рассмотренным в предыдущей главе, способствующих повышению сорбционной активности сульфоароматических соединений, можно обнаружить, например, путем сопоставления кривых сорбции гольевым порошком различных сульфопроизводных нафталина, которые были исследованы Я. П. Беркманом и А. Я. Савицким [20].

Результаты их опытов изображены на рис. 150. Кривые на этом рисунке свидетельствуют о том, что вследствие конденсации с формальдегидом сульфокислот нафталина и β -нафтола сорбция солей этих соединений гольевым порошком очень усиливается. Аналогичный результат получается при

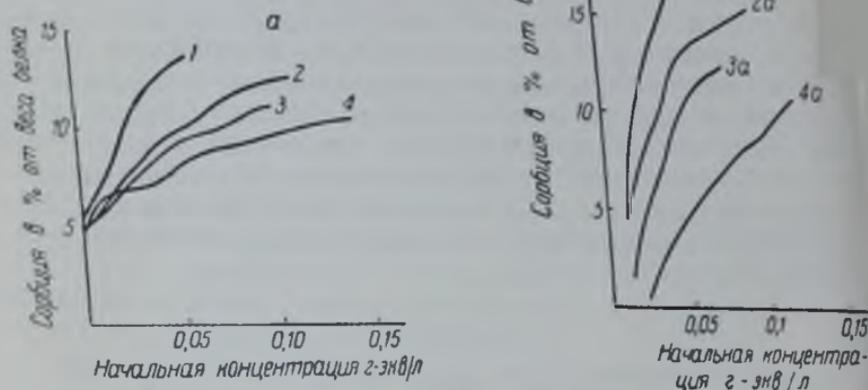


Рис. 150. Сорбция гольевым порошком натриевых солей 2,6-нафтолульфокислоты (1) и продукта ее конденсации с НСНО (1а), β -нафталисульфокислоты (2) и продукта ее конденсации с НСНО (2а), α -нафталисульфокислоты (3) и продукта ее конденсации с НСНО (3а), 1,6-нафталиндисульфокислоты (4) и продукта ее конденсации с НСНО (4а)

уменьшении числа сульфогрупп в нафталиновом ядре, а также при введении в него гидроксила или хлора.

Максимальное количество продуктов конденсации сульфокислот нафталина и нафтола, сорбированных гольевым порошком в процессе исследования, результаты которого изображены на рис. 150, в целом ряде случаев значительно превышает кислотную емкость коллагена. Этот избыток легко извлекается путем промывания водой. Однако остальное количество ионов RSO_3^- , солеобразно связанных с белковыми группами основного характера, сохраняет связь с белком не только после экстрагирования в нейтральной среде, но даже частично и после обработки растворами углекислого натрия и водно-ацетоновыми смесями [21, 22].

Если свойства структуры сульфоароматического вещества определяются группами SO_3H , пептидные группы белка в фиксации

таких соединений не участвуют. Это подтверждается, например, данными о взаимодействии с многоядерными ароматическими сульфокислотами, содержащими группу SO_3H во всех ядрах сваренного коллагена и препарата, не подвергнутого термическому воздействию. В результате сваривания дермы освобождается значительное число пептидных групп, ранее участвовавших в межмолекулярном взаимодействии в структуре белка. Тем не менее сваренный коллаген фиксирует такое же количество сульфоароматических кислот указанного выше типа, как и голые [14].

3. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ КОЛЛАГЕНА В РЕЗУЛЬТАТЕ СОРБЦИИ СУЛЬФОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ

Важным следствием сорбции анионов сульфоароматических кислот и их солей в структуре белка является смещение его изоэлектрической, а также изоионной точек. Изоэлектрическая точка — это значение pH , которое соответствует полной внутренней компенсации противоположных зарядов в структуре белка. Для ее определения можно использовать методы электрофореза, электроосмоса и др. Значение pH , соответствующее состоянию белка, в котором он не влияет на активную кислотность окружающего раствора, именуется изоионной точкой. В этой точке кислотная и щелочная ветви кривой потенциометрического титрования белка сливаются.

При отсутствии в водном растворе посторонних электролитов и изоэлектрическая и изоионная точки белка совпадают. Разрыв между ними, который обусловлен наличием в растворе посторонних ионов, образующих с белком неустойчивые адсорбционные соединения, не превышает 0,1—0,2 pH [23].

В результате прочной фиксации анионов, происходящей при взаимодействии сульфоароматических кислот с белками, их электрохимические свойства сильно изменяются. В частности, это проявляется в сильном смещении изоэлектрической точки коллагена от значений pH 4,5—5,0, которые характерны для белков дермы после зольения, до pH 3 [15]. Кривые потенциометрического титрования свидетельствуют о том, что изоионная точка белков вследствие фиксации сульфоароматических кислот смещается в противоположном направлении, т. е. в щелочную сторону.

Особенно подробному потенциометрическому исследованию был подвергнут процесс взаимодействия различных кислот с кератином. Типичные кривые, характеризующие изменение pH взвеси кератина при титровании HCl , H_2SO_4 и рядом сульфокислот при 5°, изображены на рис. 151 [24].

Кривые на рис. 151 свидетельствуют о том, что из раствора сульфокислот протоны (а следовательно и анионы) сорбируются белком значительно интенсивнее, чем соляная или серная кислота.

Насыщение кислотной емкости кератина происходит при значительно более высоких значениях рН.

В достаточно простых системах, по данным потенциометрического титрования, удается вычислить константы равновесия между взаимодействующими ионами, а также изменение свободной энергии и другие термодинамические параметры, характеризующие реакцию.

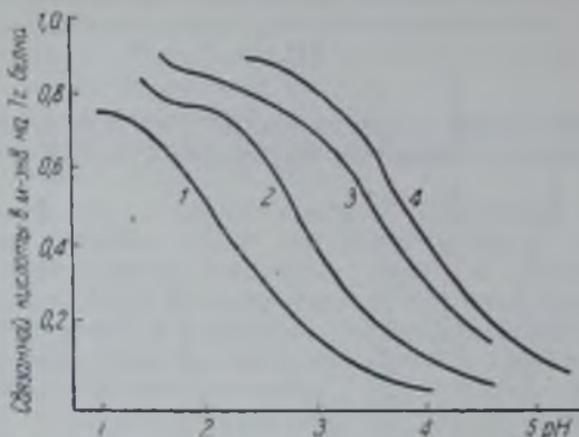


Рис. 151. Кривые потенциометрического титрования кератина соляной кислотой (1), 3-нафталинсульфокислотой (2), дифенилбензолсульфокислотой (3), додецилсульфокислотой (4)

В целом ряде исследований сделаны аналогичные попытки количественного выражения интенсивности взаимодействия белков и сульфокислот по результатам потенциометрического титрования [25]. К сожалению, можно констатировать, что кривые потенциометрического титрования белков сульфокислотами не отражают всех особенностей взаимодействия между ними. Поэтому различные расчеты энергии взаимодействия, сделанные исходя из этих данных, приводят к результатам, которые нельзя считать характерными. Например, по кривым титрования, изображенным на рис. 151, можно сделать вывод, что энергия реакции с кератином сернокислого эфира додецилового спирта больше, чем, например, дифенилбензолсульфокислоты. Между тем продукт взаимодействия этой последней с белками вполне устойчив к действию воды в кислой и нейтральной среде и лишь частично разрушается при обработке растворами соды или водно-ацетоновыми смесями. В то же время сульфододецилат натрия, сорбированный белками, поддается экстрагированию водой [14, 26]. Если судить по кривым потенциометрического титрования белка самыми различными кислотами, можно сделать неправильный вывод, что уменьшение химического потенциала аниона при его переходе из водного раствора в структуру белка зависит главным образом от молекулярного веса кис-

лоты [24]. Специфические отличия сульфокислот и особенно соединений ароматического ряда, содержащих сульфо-группы, при потенциометрическом титровании в полной мере не проявляются.

При погружении коллагена в раствор HCl или другой кислоты, анионы которой образуют с белковыми группами основного характера достаточно диссоциированное соединение, происходит дополнительное набухание — нажор. Это явление объясняется дополнительной гидратацией групп основного характера структуры белка и осмотическим всасыванием воды вследствие неравномерного распределения ионов, способных к диффузии, между дермой и окружающим раствором [12]. Оба эти эффекта суммируются. Вторая из упомянутых выше причин кислотного набухания (нажора) имеет меньшее значение, чем первая, т. е. чем дополнительная гидратация белковых групп основного характера, обусловленная подавлением заряда карбоксильных групп.

Введение в систему нейтральной соли или избытка кислоты устраняет диссоциацию солеобразного соединения ее аниона с белковыми группами основного характера и, следовательно, предотвращает их дополнительную гидратацию. Используя теорию Доннана, можно показать, что одновременно устраняется и неравномерность распределения ионов. Поэтому при наличии в растворе избытка кислоты или нейтральной соли увеличения набухания дермы не происходит [12].

При погружении коллагена в раствор многоядерной сульфоароматической кислоты любой концентрации нажор полностью устраняется даже при отсутствии в системе нейтральной соли.

Причины этой аномалии вполне понятны. В результате образования недиссоциированного соединения белковых групп основного характера с ионами RSO_3^- неравномерного распределения ионов, способных к диффузии, а также дополнительной гидратации белковых групп основного характера не происходит.

Обработка многоядерной сульфоароматической кислотой приводит даже к некоторому уменьшению обводненности нейтральной дермы. Аналогичное действие производит и обработка в растворе пикеля (например, в смеси HCl и NaCl) [12]. Однако в этом последнем случае при погружении образцов в воду дерма очень сильно набухает в результате удаления соли. Уменьшение обводненности образцов после их обработки в растворах многоядерных сульфоароматических кислот сохраняется и после их промывки водой.

Помимо изменения веса обводненной дермы, о частичном обезвоживании в растворе многоядерных сульфоароматических кислот свидетельствуют также данные табл. 204, характеризующие водопроницаемость образцов [27]. Определение этого показателя производилось в приборе, устроенном по принципу, рекомендуемому ГОСТ [28].

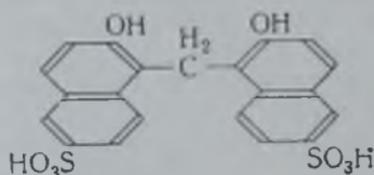
Цифры табл. 204 подтверждают, что действие двухъядерных сульфоароматических кислот на водопроницаемость дермы

Таблица 204

**Влияние обработки дермы многоядерными
сульфоароматическими кислотами на ее водопроницаемость
под давлением 0,16 *ати***

Характеристика образцов	Водопроницаемость (в см ³ через 1 см ² в час)	
	непосредственно п. сле обработки	после дополнительной промывки
Голье, подвергнутое электродиализу . . .	0,6	—
Дерма, обработанная в растворе β-нафталин сульфокислоты . . .	4,3	0,0
Дерма, обработанная 2,6-нафтолсульфокислотой . . .	3,8	0,0
Дерма, обработанная продуктом конденсации 2,6-нафтолсульфокислоты с формальдегидом . . .	9,2	12,1
Дерма, обработанная продуктом сульфирования сырого антрацена . . .	10,0	6,1

является обратимым. Эффект уменьшения набухания в этом случае может быть устранен путем промывки водой. Иные результаты дает обработка продуктом сульфирования сырого антрацена, в составе которого преобладают трициклические ароматические ядра, а также продуктом конденсации 2,6-нафтол сульфокислоты с формальдегидом. Его строение может быть изображено следующим образом:



Таким образом ясно, что эффект взаимодействия между коллагеном и многоядерными сульфоароматическими кислотами не исчезает в результате промывки водой в том случае, если в молекуле соединения, использованного для обработки белка, имеется не менее трех шестичленных ароматических циклов, связанных между собой по типу антрацена или мостиками, являющимися проводниками взаимного влияния атомов, способствующего упрочнению водородных связей. К типичным мостикам этого типа принадлежит метиленовый (см. гл. XIII).

Выше было рассмотрено взаимодействие коллагена с многоядерными сульфоароматическими кислотами. Помимо этих последних, как уже было отмечено, с коллагеном реагируют также их соли.

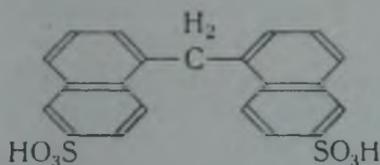
Однако в этих условиях в структуре белка появляются ионизированные карбоксильные группы, способные к дополнительной гидратации. Это объясняется тем, что катионы щелочных металлов обладают значительно меньшим сродством к белку, чем протоны (ионы H^+). Поэтому при $pH > 5-6$ дерма, обработанная сульфоароматическими кислотами или их солями, очень сильно набухает.

В щелочной, нейтральной или слабокислой среде, т. е. в условиях, когда диссоциация белковых карбоксилатов не подавлена, продукт взаимодействия коллагена с сульфоароматическими соединениями при высушивании сжимается и теряет пористость.

Для количественной характеристики этого явления можно использовать величины объемного выхода. Этим термином обозначается объем дермы, содержащий 100 г белка. По данным Я. П. Беркмана, объемный выход рыхлой дермы, высушенной после обработки натриевой соли продукта конденсации сульфокислоты нафталина с формальдегидом, равен 140—160 $см^3$ [29]. Еще меньшие величины объемного выхода характерны для рыхлой дермы после ее взаимодействия с солями сульфокислот, которые образуются в результате сульфирования сырого антрацена.

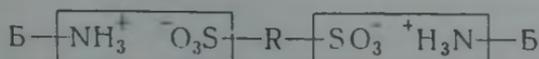
Если аналогичные образцы выдубить таннидами или водорастворимыми продуктами конденсации полифенолов с альдегидами, объемный выход высушенной дермы колеблется в пределах 300—360 $см^3$.

При конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом преимущественно образуется дисульфодинафтилметан, т. е. двухосновная сульфокислота:



Продукты сульфирования сырого антрацена, использованные в упомянутых выше опытах, также являются многоосновными сульфокислотами.

Приведенные выше данные относительно формирования объема дермы, обработанной солями сульфоароматических кислот, так же как ее набухание в нейтральной и щелочной среде, показывают, что в структуре этих продуктов эффект скрепления смежных белковых цепей в результате образования мостиков



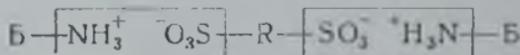
проявляется значительно слабее, чем при обработке белка типичными дубящими веществами, которые были рассмотрены в предыду-

щих главах. Аналогичный вывод можно сделать по данным относительно изменения прочности обводненной дермы в результате ее обработки солями сульфоароматических кислот [30]. В то время как предел прочности при растяжении обводненной дермы, выдубленной основными солями хрома, танидами или формальдегидом, возрастает на 30—80%, прочность аналогичных образцов, обработанных солями многоосновных сульфоароматических кислот, увеличивается только на 8—11%.

Если реакция между коллагеном и ароматическими соединениями, содержащими сульфо-группу, происходит при $\text{pH} < 2$, т. е. в условиях, когда диссоциация белковых карбоксилатов подавлена, дерма после высушивания сохраняет пористость.

Усиление формирования объема дермы в результате взаимодействия коллагена и сульфоароматических кислот при $\text{pH} < 2$ также не является следствием молекулярного скрепления смежных белковых цепей.

В данном случае ослабленное съеживание при высушивании дермы объясняется ее частичным обезвоживанием, так же как и формирование объема голья, которое перед высушиванием было подвергнуто пикелеванию или обработке сульфатом аммония, цитратами и другими обезвоживающими солями [12]. Таким образом, можно констатировать, что появление в тонкой структуре коллагена межмолекулярных мостиков.



не препятствует набуханию коллагена в слабо кислой и нейтральной среде, а также в очень незначительной степени предохраняет дерму от съеживания при высушивании.

Эта специфическая и важная особенность продуктов обработки коллагена многоосновными сульфоароматическими кислотами и их солями обусловлена тем, что наряду с образованием новых мостиков, соединяющих белковые цепи, одновременно ослабляются или частично нарушаются межмолекулярные связи структуры исходного белка вследствие внедрения в нее сильно полярных групп $\text{R} - \text{SO}_2^-$.

Этот эффект особенно отчетливо проявляется в тех случаях, когда его не маскирует появление мостиков указанного выше типа, т. е. при реакции коллагена с одноосновными сульфоароматическими кислотами.

В качестве показателя прочности связи между молекулярными цепями структуры коллагена, обработанного водными растворами ароматических соединений, содержащих сульфо-группу, можно, как обычно, использовать определение температуры сваривания дермы. Кривые на рис. 152 свидетельствуют о том, что по интенсивности снижения термостойкости белков дермы натриевые соли про-

стейших сульфороароматических кислот располагаются в такой последовательности [12]: монобензолсульфо-кислота < парафенолсульфо-кислота < нафталинсульфо-кислота.

К значительному снижению температуры сваривания коллагена приводит не только обработка упомянутыми выше солями, но и соответствующими кислотами.

Так, например, Г. Г. Поварнин, П. С. Коноваленко, О. Я. Боролина и А. Ф. Пищулина показали, что дерма, обработанная α -нафталинсульфо-кислотой при pH 2, имеет температуру сваривания 52°, а при pH 3,5—46° [31]. К аналогичным результатам приводит взаимодействие коллагена дермы млекопитающих с β -нафталинсульфо-кислотой [14]. Если для опытов использовать коллаген рыб, структура которого отличается меньшей прочностью связи между белковыми молекулами, препарат, обработанный β -нафталинсульфо-кислотой, полностью теряет волокнистую структуру при комнатной температуре [14].

Независимо от числа и характера ароматических углеводородных ядер в молекуле многоосновных сульфокислот, синтезированных из нафталина, сырого антрацена и других аналогичных продуктов, температура сваривания обработанной ими дермы часто бывает ниже, чем у исходного голья, и обычно мало от нее отличается [31, 32]. Значение дополнительных мостиков между белковыми цепями структуры коллагена, которые возникают при этом взаимодействии, в основном сводится к большей или меньшей компенсации диспергирующего действия тех же сульфогрупп, которые участвуют в молекулярном скреплении.

Несмотря на то, что продукт взаимодействия коллагена с многоядерными и многоосновными сульфороароматическими кислотами имеет почти такую же температуру сваривания, как и голья, это последнее обладает большей устойчивостью к длительному нагреванию в условиях гигротермических испытаний при 50—60° [33].

При одновременном воздействии тепла и влаги в этих условиях дерма, обработанная продуктами сульфирования ароматических углеводородов и фенолов, быстро теряет прочность, а затем и волокнистую структуру. Этому процессу особенно способствует наличие в дерме даже небольшого количества не связанной с коллагеном сульфороароматической кислоты, полностью удалить которую из белка практически невозможно.

До некоторой степени уменьшение гигротермической устойчивости коллагена в результате обработки сульфороароматическими кисло-

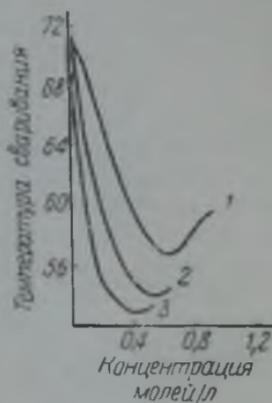


Рис. 152. Влияние натриевых солей бензолсульфокислоты (1), парафенолсульфокислоты (2) и нафталинсульфокислоты (3) на температуру сваривания

тами и их солями объясняется тем, что эти соединения являются катализаторами гидролиза амидов и пептидных связей в структуре белка.

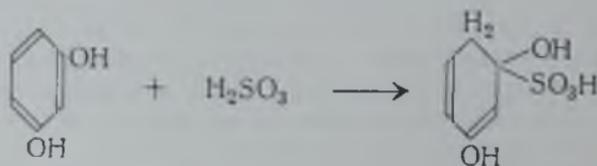
Это свойство сульфокислот изучено на продуктах их взаимодействия с кератином и яичным альбумином [24]. Установлено, что в присутствии анионных красителей, которые являются многоядерными сульфокислотами, гидролитические процессы в структуре белка при 60° протекают в 100 раз быстрее, чем в растворе HCl такой же концентрации. Связанные сульфокислоты способствуют кислотному гидролизу тем сильнее, чем менее диссоциировано их соединение с белковыми группами основного характера.

Помимо кислотного гидролиза, сульфоароматические соединения ускоряют также протеолиз белков в присутствии трипсина. Об этом, например, свидетельствуют результаты следующего опыта [14].

Сравнимые образцы дермы были выдублены экстрактом древесины квебрахо. При обработке одной из проб в жидкости, помимо таннидов, присутствовала нафталинсульфокислота. После обработки этой пробы трипсином 55% белкового вещества дермы перешло в раствор. Образец, не содержащий нафталинсульфокислоты, в результате аналогичного ферментативного воздействия потерял только 35% белка.

Незначительной устойчивостью к действию трипсина обладает также коллаген, обработанный лигносульфоновой кислотой. Эти данные приводятся далее.

В результате взаимодействия различных сульфоароматических соединений с коллагеном свойства этого последнего всегда изменяются в одном и том же направлении в соответствии с общими закономерностями, которые были рассмотрены выше. Однако интенсивность этих изменений сильно зависит от особенностей строения веществ, используемых для обработки белка, и, в частности, от соотношения между количеством сульфо-групп и числом ароматических ядер в молекуле. Например, в результате сульфитирования таннидов некоторое количество ароматических ядер в структуре их молекул изменяется следующим образом:



Поэтому коллаген, обработанный сульфитированными таннидами, отличается несколько меньшей устойчивостью к действию трипсина, чем продукт взаимодействия белков дермы и растительных дубильных веществ, в структуре которых сульфо-группа отсут-

ствуется [14]. Данные, которые были приведены в предыдущих главах, показывают также, что в результате сульфитирования танидов несколько снижается температура сваривания и формирование объема выдубленной ими кожи.

Тем не менее таниды после их сульфитирования в полной мере сохраняют свойства дубящих соединений фенольного характера. В данном случае эффект введения в структуру сульфогрупп проявляется в очень слабой степени. Отчасти это объясняется тем, что сульфит и бисульфит обычно вводятся в раствор танидов при сульфитировании в таком незначительном количестве, что сульфо-группа связывается не более, чем с одной десятой всех ароматических ядер структуры растительного дубильного вещества [34, 35, 36].

Далее в этой главе рассматривается целый ряд способов синтеза сульфоароматических соединений, диспергирующее действие которых на структуру коллагена в большей или меньшей степени ослаблено.

4. ТИПЫ СУЛЬФОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ДУБЛЕНИИ КОЛЛАГЕНА

При обработке коллагена многоядерными и многоосновными сульфоароматическими кислотами и их солями эффект молекулярного скрепления полностью или частично маскирован диспергирующим действием на структуру белка групп SO_3H . Тем не менее целый ряд ароматических соединений, содержащих сульфогруппу, используется, чаще всего в смеси с растительными дубильными веществами, при выработке кожи типа красnodубной. Их применение объясняется следующими причинами:

а) необходимостью сокращения расхода растительных дубильных экстрактов, значительная часть которых вырабатывается из ценных пород древесины;

б) несложностью операций синтеза сульфоароматических соединений, используемых при дублении, и их низкой стоимостью;

в) способностью этих соединений пептизировать осадки в растворах растительных дубильных веществ;

г) возможностью в результате обработки многоядерными сульфоароматическими соединениями ускорить диффузию в волокнистую структуру дермы растительных дубильных веществ;

д) очень прочным связыванием многоядерных сульфоароматических соединений с коллагеном и сообщением коже физико-механических свойств, в большей или меньшей степени приближающихся к свойствам кож, выдубленных танидами;

е) тем, что путем сочетания с обработкой различными дубящими веществами, а также в результате усовершенствования методов синтеза диспергирующее действие сульфоароматических соединений на тонкую структуру коллагена может быть в значительной степени ослаблено и практически почти полностью компенсировано.

Все многоядерные сульфоароматические соединения, используемые в процессе дубления кожи, за исключением лигносульфоновых кислот, именуются сульфосинтанами.

Лигносульфоновые кислоты образуются в результате взаимодействия сернистой кислоты и лигнина в процессе его растворения при выделении целлюлозы из древесины. Путем удаления из раствора лигносульфоновой кислоты части примесей и его упаривания изготавливается сульфитцеллюлозный экстракт, который также используется при дублении кожи.

В зависимости от того, в какой мере свойства продукта взаимодействия коллагена с ароматическими соединениями, содержащими сульфо-группы, определяются диспергирующим действием этих последних на структуру белка, следует различать сульфосинтаны-заменители танидов и вспомогательные. К этим последним примыкает и сульфитцеллюлозный экстракт, хотя он обычно синтаном не именуется.

Для всех вспомогательных сульфосинтанов характерно наличие большого числа групп SO_3H . При их получении наряду с фенолами используют также ароматические углеводороды и другие соединения, не содержащие в ядре групп OH .

В результате развития в СССР химической промышленности сырьевая база для получения синтанов очень велика [37].

В структуре сульфосинтанов-заменителей танидов, в отличие от вспомогательных сульфосинтанов, всегда имеется значительное количество фенольных ядер, в несколько раз превышающее число сульфо-групп. В качестве одного из исходных веществ при получении сульфосинтанов-заменителей танидов часто используют сульфитцеллюлозный экстракт.

В специальной и главным образом в патентной литературе описаны сотни способов изготовления сульфосинтанов и разновидностей сульфитцеллюлозного экстракта [8, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. Большая часть таких описаний не дает возможности судить о связи между строениями сульфоароматических соединений и свойствами продукта их взаимодействия с коллагеном. Среди исследований, посвященных этому сложному вопросу, наибольшее значение имеют работы, выполненные в СССР [8, 20, 29, 31, 44, 45, 46].

Для систематического рассмотрения свойств и важнейших методов выработки сульфоароматических соединений, применяемых при дублении кожи, их целесообразно объединить в следующие группы:

1. Вспомогательные сульфосинтаны, в структуре которых фенольные гидроксилы отсутствуют.
2. Сульфитцеллюлозные экстракты.
3. Вспомогательные сульфосинтаны, в структуре которых содержатся фенольные оксигруппы.
4. Сульфосинтаны-заменители танидов.

Эта классификация используется при дальнейшем изложении.

5. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СУЛЬФОСИНТАНЫ, В СТРУКТУРЕ КОТОРЫХ ФЕНОЛЬНЫЕ ГИДРОКСИЛЫ ОТСУТСТВУЮТ

Для получения вспомогательных сульфосинтанов из ароматических углеводородов и других циклических соединений, не содержащих фенольных гидроксильных групп, можно использовать один из следующих методов:

а) получение дисульфокислот путем сульфирования углеводородов, молекула которых состоит из трех конденсированных шестичленных циклов;

б) сульфирование нафталина и конденсацию образовавшихся сульфокислот с альдегидами;

в) образование различных мостиков между ядрами ароматических соединений, содержащих сульфо-группы.

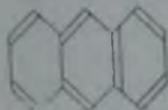
Наибольшей простотой отличается методика получения вспомогательных сульфосинтанов из углеводородов, молекула которых состоит из трех конденсированных шестичленных циклов, например из антрацена. Как уже было отмечено выше, сульфокислоты соединений этого типа, в отличие от продуктов сульфирования бензола и нафталина, прочно фиксируются коллагеном и поэтому не нуждаются в дополнительной конденсации или другой обработке, приводящей к укрупнению молекулы.

В качестве исходного сырья для синтеза используется кристаллический осадок, выпадающий из фракции каменноугольной смолы, которая перегоняется при 270—360°.

В составе смолы, образующейся при коксовании каменного угля, на долю этой фракции падает 15—18% [47].

Упомянутый выше кристаллический осадок именуется сырым антраценом.

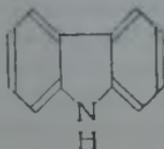
Его важнейшими составными частями являются:



его изомер фенантрен,



и гетероциклическое азотсодержащее соединение — карбазол



Количество этих соединений в сыром антраcene, в зависимости от типа угля, примененного для коксования, и условий выполнения этой операции, колеблется в широких пределах. Установлено, что замещению атомов водорода на группу SO_3H при сульфировании сырого антрацена способствует добавление 10% нафталина. Обработка этой смеси серной кислотой производится в течение 4 час. при 100—120°. Количество серной кислоты, которое используется при сульфировании сырого антрацена, составляющее 150% H_2SO_4 от веса органического вещества, обеспечивает образование дисульфопроизводных всех полициклических соединений, из которых он состоит [10].

Однако в момент завершения сульфирования, т. е. после достижения полной растворимости продукта взаимодействия, в образовавшейся сложной смеси наряду с многоосновными сульфокислотами присутствуют и одноосновные. Кроме того, продукт сульфирования сырого антрацена (сульфомасса) содержит 35—40% свободной серной кислоты от ее исходного количества [48].

Для очистки сульфомассы от неорганических соединений избыток серной кислоты можно осадить в виде солей кальция или бария.

При получении технического продукта в массовом масштабе осаждения сульфатов не производится. Нейтрализация свободной серной кислоты производится кальцинированной содой. После нейтрализации горячий продукт заливается в мешки или ящики. После остывания он образует твердую массу, легко растворимую в воде.

Вспомогательный сульфосинтан, изготавливаемый в СССР по описанному выше принципу, именуется синтан Антраценовый Н. Он содержит около 40% золы и 42% соединений, адсорбируемых гольевым порошком в условиях анализа по ВЕМ (т. е. всесоюзному единому методу), от веса сухого вещества.

Значение рН раствора синтана Антраценовый Н 1,8—2,2.

Как было отмечено выше, α - и β -сульфокислоты нафталина не образуют с коллагеном соединений, устойчивых к действию воды. Поэтому при получении вспомогательных сульфосинтанов из дициклических углеводов, помимо сульфирования, должна быть предусмотрена дополнительная конденсация, приводящая к появлению мостиков между ароматическими ядрами.

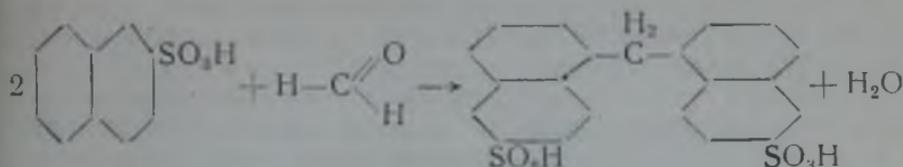
В зависимости от температуры сульфирования группа SO_3H замещает в нафталиновом ядре водородный атом в α - и β -положении [49].

Если обработка серной кислотой производится при 80°, сульфомасса содержит 95% α -изомера и 5% β -нафталинсульфокислоты. Смесь, образующаяся в результате сульфирования при 165°, состоит из 85% β - и 15% α -нафталинсульфокислоты.

Сульфомасса, используемая при получении вспомогательных сульфосинтанов из нафталина, часто получается в результате сульфирования при 130°, т. е. содержит примерно одинаковое количество α - и β -изомеров сульфокислоты нафталина.

Наиболее распространенным методом образования мостиков между ароматическими ядрами при выработке синтанов является конденсация с формальдегидом.

Если в качестве исходного продукта при конденсации используется β -нафталинсульфоокислота, схему реакции можно изобразить следующим образом:



Как показано на этой схеме, для конденсации двух молей β -нафталинсульфоокислоты в реакционную смесь необходимо ввести 1 моль формальдегида.

Фактически в продукте конденсации, помимо дисульфодинафтилметана, обычно имеется соединение, содержащее 3 и больше нафталиновых ядер, а также неконденсированная нафталинсульфоокислота.

Перед конденсацией сульфомассы с формальдегидом ее разбавляют водой и охлаждают до $80-100^\circ$. При добавлении формальдегида реакционная смесь сначала разогревается. О завершении конденсации обычно судят по исчезновению запаха формальдегида. Процесс получения вспомогательного сульфосинтана из нафталина завершается нейтрализацией избытка серной кислоты. Путем сульфирования и последующей конденсации с формальдегидом можно синтезировать вспомогательные сульфосинтаны также из гомологов и галонидных производных нафталина и из сырого антрацена, подвергая его после сульфирования по описанному выше способу обработке HCHO и затем нейтрализуя свободную серную кислоту содой.

В советском стандарте на дубильные экстракты, утвержденном в 1937 г., этот последний продукт именуется «Антраценовый К».

Помимо формальдегида, для конденсации сульфированных ароматических углеводородов при получении вспомогательных сульфосинтанов можно использовать фурфурол, ацетальдегид, а также углеводы, в молекуле которых имеется альдегидная группировка атомов [3, 31]. Все же наиболее целесообразной и экономичной является конденсация HCHO .

Продукты взаимодействия коллагена с синтанами Антраценовый Н, Антраценовый К и продуктами конденсации сульфокислот нафталина и альдегидов обладают примерно одинаковыми свойствами. Ввиду отсутствия других полярных групп, кроме SO_3H , все эти вещества являются наиболее типичными вспомогательными сульфосинтанами. Они обладают следующими характерными особенностями:

1. Состав их очень неоднороден. Наряду с молекулами, в структуре которых имеется 3, 4 и большее число шестичленных циклов, в сложных смесях, образующихся при сульфировании и конденсации упомянутых выше дициклических и трициклических соединений, всегда имеется некоторое, обычно незначительное, количество молекул более простого строения, удаляемых из структуры коллагена путем промывки водой.

2. Содержание связанных сульфоароматических соединений в дерме, обработанной вспомогательными сульфосинтанами, не превышает 25% от веса белка.

3. Большая часть этих сульфоароматических соединений, связанных белком, фиксирована в структуре дермы очень прочно.

4. Дерма, обработанная перечисленными выше вспомогательными сульфосинтанами, обладает незначительной термостойкостью. Формирование ее объема происходит только при низких значениях pH.

5. Вспомогательные сульфосинтаны можно использовать для обработки голяя только в сочетании с дубящими веществами, в большей или меньшей степени парализующими диспергирующее действие сульфоароматических соединений на структуру коллагена. При этом достигается сокращение расхода растительных дубильных веществ.

6. Все вспомогательные сульфосинтаны обладают способностью диспергировать осадки в растворах растительных дубильных веществ и ускоряют их диффузию в дерму.

О присутствии в составе вспомогательных сульфосинтанов некоторого количества сульфоароматических соединений, которые не образуют с коллагеном соединений, устойчивых к действию воды, свидетельствуют результаты следующего опыта [15].

Как уже было отмечено, в результате взаимодействия с сульфоароматическими соединениями кислотная емкость коллагена полностью насыщается и он не связывает других кислот.

Цифры табл. 203 свидетельствуют о том, что после длительной промывки водой из продукта взаимодействия коллагена и нафталинсульфокислоты, конденсированной с формальдегидом, извлекается 19% связанной кислоты (стр. 633). При этом дерма приобретает способность связывать HCl в количестве, соответствующем 19% от кислотной емкости белка до его взаимодействия с сульфокислотой.

Путем повторной обработки промытого препарата продуктом взаимодействия нафталинсульфокислоты с формальдегидом примерно 80% освободившихся белковых групп основного характера образует прочное соединение с сульфосинтаном.

Из такого препарата можно вымыть очень незначительное количество сульфокислоты. После этого его кислотная емкость падает до величины порядка 4% от значений, характерных для исходного коллагена. Таким образом, чередуя обработку коллагена вспомога-

тельными сульфосинтанами с удалением неконденсированных фракций путем промывки водой, удается полностью насытить кислотную емкость белка прочно фиксированными сульфоароматическими соединениями.

В дерме, обработанной синтаном Антраценовый Н, около 10% сорбированного вещества иногда состоит из неконденсированных сульфокислот нафталина, соединения которых с коллагеном разрушается при экстрагировании продукта взаимодействия водой.

Максимальное содержание вспомогательных сульфосинтанов, которое связывается с коллагеном, можно примерно установить путем следующего стехиометрического расчета.

В участке структуры коллагена с молекулярным весом 100 000 содержится 99 остатков основного характера.

Молекулярный вес дисульфодинафтилметана 428. Вес одного эквивалента этого соединения 214.

Следовательно, коллаген может связать:

$$\frac{(99 \times 214) - 100}{100\,000} = 21,2\% \text{ дисульфодинафтилметана.}$$

В сложных смесях, какими являются технические препараты вспомогательных сульфосинтанов, соотношение между количеством сульфо-групп, связанных с органическими молекулами, и числом ароматических ядер не является постоянным. Поэтому содержание фиксированных сульфоароматических кислот в образцах коллагена, обработанных синтанами Антраценовый Н, Антраценовый К и продуктами конденсации нафталинсульфокислот с альдегидами, колеблется в пределах 15—25% от веса белка.

По данным Г. И. Кутянина, из этого количества около 10—20% падает на соединения, которые извлекаются из дермы водой путем длительной промывки, и примерно 30—50% сохраняет связь с коллагеном даже после однократной обработки раствором Na_2CO_3 0,075 N в течение 48 час. при комнатной температуре [50].

Не менее характерным свойством вспомогательных сульфосинтанов, чем их способность к прочной фиксации белком, является низкая термостойкость обработанного ими коллагена. Этот вопрос, так же как и данные относительно пористости и формирования объема сухого продукта взаимодействия дермы с сульфоароматическими соединениями, наиболее типичными представителями которых являются вспомогательные сульфосинтаны, не содержащие фенольных окси-групп, был рассмотрен выше.

В связи с диспергирующим действием сульфокислот на структуру коллагена применение вспомогательных сульфосинтанов в качестве самостоятельного дубящего вещества приводит к быстрому разрушению кожи.

В период первой мировой войны 1914—1918 гг. в Германии было изготовлено значительное количество кожи, полностью выдубленной вспомогательными сульфосинтанами. Ее эксплуатационные свойства оказались очень низкими [51].

В свете данных относительно специфического действия сульфоароматических соединений на тонкую структуру коллагена быстрое разрушение кожи, выдубленной вспомогательными сульфосинтанами, вполне понятно.

Несмотря на то, что их применение при дублении кожи без учета их диспергирующей способности иногда приводит к серьезным неудачам, вспомогательные сульфосинтаны все же нашли широкое применение в кожевенном производстве в качестве добавки к растительным дубильным экстрактам.

Это объясняется тем, что дополнительные связи между смежными белковыми цепями структуры коллагена, которые возникают в результате его взаимодействия с танидами и особенно с солями хрома, в значительной степени компенсируют диспергирующее действие сульфо-групп.

Поэтому в современной практике кожевенного производства применение некоторого количества вспомогательных сульфосинтанов допускается только в сочетании с дубящими соединениями, например в виде добавки к растворам растительных дубильных экстрактов. Синтаны Антраценовый Н, продукты конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом и другие аналогичные препараты именуются вспомогательными потому, что в результате их добавления к раствору танидов достигается экономия этих последних и увеличивается скорость их диффузии в дерму. Эти явления рассматриваются далее.

Важной особенностью вспомогательных сульфосинтанов, также способствующей их использованию при танидном дублении, является способность сульфоароматических соединений пептизировать осадки, которые выпадают из раствора танидов. Этот коагулят, который в основном состоит из продуктов уплотнения молекул растительного дубильного вещества, приобретает растворимость в результате смещения и особенно совместного прогрева с раствором вспомогательных сульфосинтанов [53]. Если нагреванию подвергается жидкая смесь растительных дубильных экстрактов и вспомогательных сульфосинтанов, одновременно с пептизацией осадка происходит частичное разрушение фракций танидов, обладающих растворимостью в воде [54]. Разные сульфоароматические кислоты диспергируют осадки, выпадающие из жидких растительных дубильных экстрактов, в неодинаковой степени. Об этом свидетельствуют, например, следующие результаты опытов пептизации осадка, изолированного из раствора экстракта дубовой древесины (табл. 205) [52].

По данным табл. 205, пептизирующее действие ослабляется по мере увеличения числа ароматических ядер в молекуле.

Таблица 205

Пептизация осадка, изолированного из экстракта дубовой древесины, различными сульфокислотами

(исходная взвесь осадка содержит 258 г/л сухого вещества)

Условия нагрева	Количество пептизатора в % от сухого остатка коагулята	Вес осадка в % от исходного сухого остатка	Объем осадка в % от объема жидкости
В воде 1 час	0	56,0	43,0
В растворе β -нафталинсульфокислоты 1 час	9,7	20,8	25,0
В растворе β -нафталинсульфокислоты и Na_2SO_4	14,6	33,2	28,0
В растворе синтана Антраценовый Н	26,6	25,4	24,0
В растворе продукта конденсации нафталинсульфокислоты и HCNO	23,0	43,1	40,0
То же	46,1	24,2	40,0
В растворе сульфитцеллюлозного экстракта	17,7	47,0	40,0
В растворе контакта Петрова (сульфокислот нефтяных углеводородов)	10,0	—	45,0

Сульфокислота нафталина (2 шестичленных ядра) диспергирует осадок сильнее, чем синтан Антраценовый Н (3 шестичленных ядра). Затем, в порядке ослабления пептизирующего действия, следует дисульфодинафтилметан (4 ядра) и лигносульфоновая кислота.

Имеются также данные, которые свидетельствуют о том, что синтан Антраценовый К (6 ядер) диспергирует таннидные осадки слабее, чем синтан Антраценовый Н [52]. Незначительными пептизирующими свойствами обладает также лигносульфоновая кислота, строение которой рассматривается далее.

Наличие в растворе неорганических солей, обычно присутствующих в растворе вспомогательных сульфосинтанов, очень ослабляет эффект диспергирования (табл. 205). Сульфокислоты, полученные путем сульфирования непредельных углеводородов нефти, в отличие от ароматических соединений, содержащих сульфо-группу, способностью пептизировать таннидные осадки не обладают.

Описанные выше вспомогательные сульфосинтаны, не имеющие фенольного характера, являются наиболее типичными представителями препаратов этого типа. Однако в литературе упоминается много других сульфоароматических соединений, которые также предложены в качестве вспомогательных сульфосинтанов.

Обычно они синтезируются из простейших ароматических сульфокислот, между ядрами которых образуются мостики, содержащие атомы серы, кислорода, азота и водорода [38, 42].

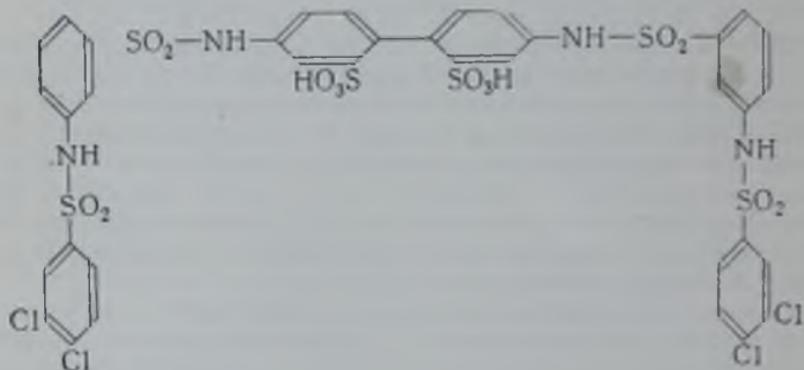
Образование таких мостиков широко используется при синтезе органических красителей и фармацевтических препаратов [49, 55].

В качестве вспомогательных сульфосинтанов предложены соединения, ароматические ядра которых соединены мостиками следующих типов:



и др. Достаточно надежных сравнимых данных относительно влияния синтанов, содержащих такие мостики, на свойства коллагена не имеется. Однако можно утверждать, что даже у наиболее сложных соединений этого типа при отсутствии в их структуре значительного числа фенольных гидроксильных групп преобладающими являются свойства, характерные для описанных выше вспомогательных простейших нафталиновых и антраценовых сульфосинтанов, которые отличаются значительно меньшей стоимостью.

Этот вывод подтверждается данными исследования взаимодействия коллагена с анионными красителями, в молекуле которых имеются сульфо-группы, а также с полисульфамидом следующего типа:



В результате обработки таким соединением при pH 3—4 дерма после высыхания сохраняет пористость, однако ее температура сваривания колеблется в пределах 58—66° [56, 57]. В фиксации, помимо белковых групп основного характера, повидимому, участвуют и группы —CO—NH—. Об этом свидетельствует то, что изображенное выше производное бензидина образует осадок с водорастворимым продуктом взаимодействия формальдегида с мочевины [15]. Типичные вспомогательные сульфосинтаны этим реактивом не осаждаются.

Как уже было отмечено, коллаген фиксирует также многие синтетические красители, в структуре которых имеются сульфо-группы

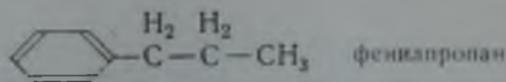
[14, 58]. Их связывание белком приводит к полной блокировке групп основного характера. Температура сваривания коллагена при этом не повышается.

6. ЛИГНИН И ЛИГНОСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Среди различных сульфоароматических соединений, используемых в процессе дубления коллагена, очень большое значение имеет лигносульфоновая кислота, то есть продукт взаимодействия лигнина с солями сернистой кислоты в присутствии избытка этой последней.

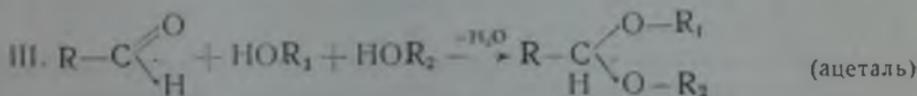
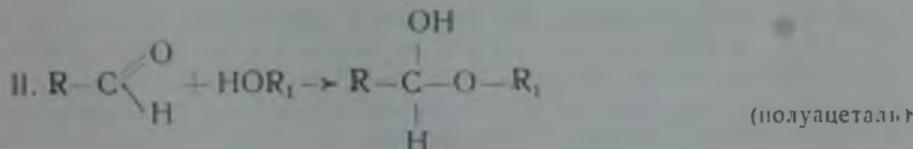
Лигнин — это нерастворимое в воде высокомолекулярное соединение, которое содержится в количестве 18—28% в древесине хвойных и лиственных пород. Он имеет очень сложное строение [59, 60].

В настоящее время установлено, что простейшими звеньями структуры лигнина являются производные фенилпропана, содержащие в ароматическом ядре и в боковой цепи различные заместители:

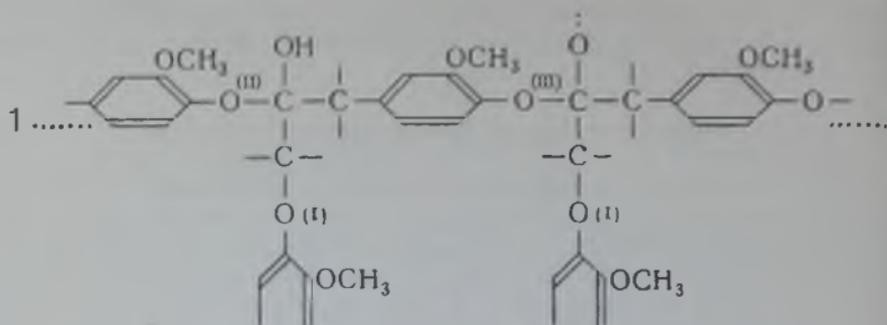


В бензольных ядрах таких структурных звеньев молекулы лигнина несколько атомов водорода обычно замещены группами OH и OCH₃. В боковой цепи производных фенилпропана, из которых образована макромолекула лигнина, к углеродным атомам, помимо атомов водорода, примыкают спиртовые, кетонные и альдегидные группы.

В структуре лигнина различные производные фенилпропана связаны друг с другом по типу простого эфира, ацетала или полуацетала, образовавшихся с участием фенольных, а также, по видимому, и спиртовых гидроксилот:



По предложению Н. Н. Шорыгиной каркас разветвленной структуры лигнина можно весьма приближенно изобразить следующим образом [60]:



Эта схема показывает, что водород фенольных гидроксильных структур лигнина замещен другими группами в результате образования простого эфира (I), ацетала (III) или полуацетала (II) с атомными группировками алифатической цепочки производных фенолпропана.

Действительно, экспериментально установлено, что в структуре препаратов лигнина содержится только один свободный фенольный гидроксил на 3—6 ароматических ядра [59]. В то же время содержание метоксильных групп (OCH₃) составляет 14—17% от веса лигнина, что соответствует присутствию в каждом шестичленном цикле в среднем 0,94—1,13 групп OCH₃.

Лигносulьфоновая кислота образуется в результате выделения из древесины целлюлозы путем сульфитной варки. Чаще всего этой обработке подвергается древесина ели, сухое вещество которой содержит (в %):

Целлюлозы	43
Гемилцеллюлозы	24
Лигнина	28
Зола, смолы, жиров и других веществ	5

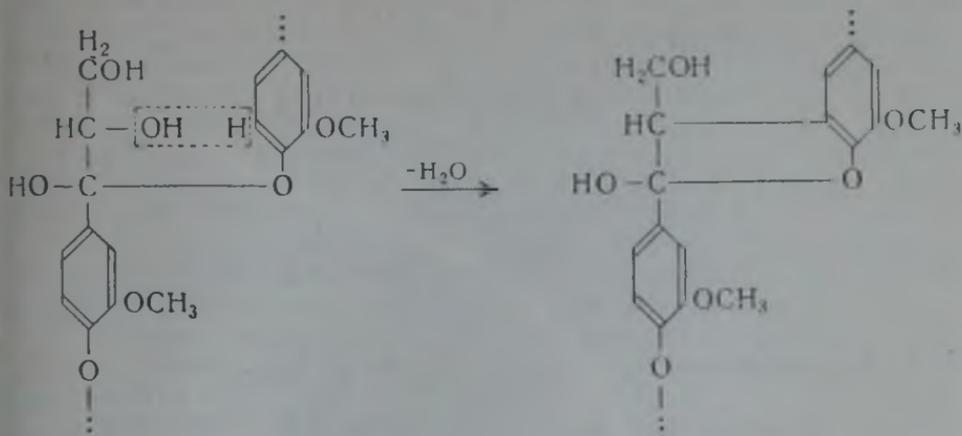
В процессе обработки измельченной древесины в водной среде бисульфитом кальция (или других металлов) в присутствии избытка сернистой кислоты большая часть лигнина и гемилцеллюлоз переходит в раствор. Лигнин при этом превращается в лигносulьфоновою кислоту. Реакция ее синтеза, так же как и механизм других процессов сульфитной варки целлюлозы, чрезвычайно сложен и полностью не выяснен.

Можно считать установленным, что сульфо-группа во время сульфитной варки связывается двумя способами:

а) путем образования ковалентного соединения с углеродом пропановой цепочки, примыкающим к ароматическому ядру; *

б) путем образования нестойкого альдегид-бисульфитного соединения с альдегидными группами лигнина.

Так как сульфитная варка происходит в кислой среде, этот процесс, помимо присоединения к лигнину сульфо-групп, приводит к образованию в его структуре фурановых циклов:

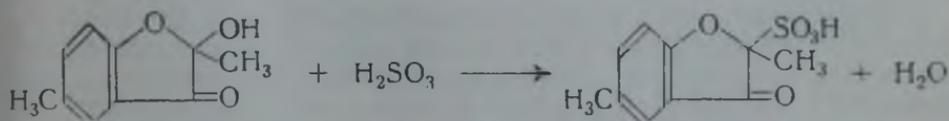


Некоторые исследователи предполагают, что фурановые циклы существуют в структуре нативного лигнина. Однако, по мнению Н. Н. Шорыгиной и ее сотрудников, они возникают в результате воздействия на древесину кислоты [60]. Следовательно, условия для их появления имеются и в процессе сульфитной варки целлюлозы.

Образование стойкого продукта взаимодействия лигнина с SO_2 не сопровождается разрывом эфирной связи. Количество фенольных и спиртовых гидроксильных групп при этом не изменяется.

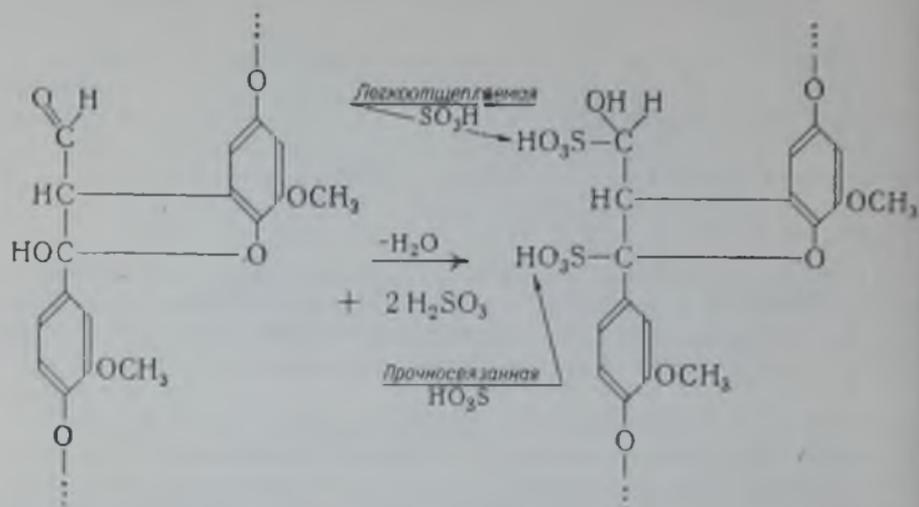
Кроме того, установлено, что светопоглощение растворами лигнина и лигносульфоновой кислоты в ультрафиолетовой части спектра совпадает.

Поэтому очень вероятно, что сульфо-группа присоединяется к молекуле лигнина путем замещения группы OH полуацетала. Эта реакция была изучена на примере взаимодействия с сернистой кислотой диметилкумаранона:



Сульфо-группа в структуре этого соединения устойчива к действию кислоты и щелочи. Так же как и в случае лигнина, кривая светопоглощения в ультрафиолетовой части спектра растворами упомянутого выше соединения в результате его взаимодействия с сернистой кислотой не изменяется.

Исходя из приведенных выше соображений, реакцию образования лигносульфоновой кислоты в первом приближении можно изобразить следующей схемой [61]:



В структуре лигнинсульфокислоты сульфо-группы расположены не в ароматическом ядре, как в молекулах продуктов сульфирования углеводов, а в боковой цепи. Ее константы диссоциации много ниже, чем групп SO_3H в молекулах вспомогательных сульфосинтанов [62, 63].

Кислотный эквивалент лигносульфоновой кислоты равен 500—700. Это свидетельствует о том, что одна прочно связанная сульфо-группа в среднем приходится на 2 фенолпропановых остатка структуры лигнина.

По данным Н. С. Красниковой и других исследователей, лигносульфоновая кислота не является монодисперсным соединением. В ее растворах всегда имеются частицы различного молекулярного веса, который колеблется в пределах от 1000 до 20 000 при средних значениях 4000—7000 [40, 59, 64]. Таким образом, в одной молекуле содержится от двух до сорока сульфо-групп.

Приведенные выше величины молекулярного веса лигносульфоновой кислоты в среднем сильно превышают аналогичные значения, характерные для неассоциированных частиц растительных дубильных веществ. Тем не менее эти последние в водном растворе агрегированы значительно сильнее, чем лигносульфоновые кислоты. Это подтверждают, например, результаты осмометрических определений их среднего частичного веса. По данным Н. С. Красниковой, максимальные колебания этой величины, в зависимости от концентрации раствора лигносульфоновой кислоты, не превышают $\pm 25\%$. Средний частичный вес таннидов, измеренный тем же методом,

с повышением концентрации раствора увеличивается в несколько раз.

Большая агрегативная устойчивость лигносульфоновых кислот объясняется наличием в их структуре многочисленных, сильно сольватированных сульфо-групп. Для коагуляции частиц в растворе лигносульфоновой кислоты, так же как и для осаждения таннидов, можно использовать высаливание при помощи различных нейтральных электролитов.

Количество коагулята постепенно возрастает при повышении концентрации солей и достигает в насыщенном растворе NaCl 25—40% от суммарного количества лигносульфоновой кислоты [40].

В результате удаления путем диализа кристаллоидных примесей, всегда сопутствующих этой последней, агрегативная устойчивость лигносульфоновой кислоты очень сильно уменьшается [65].

Частичное осаждение лигносульфоновой кислоты происходит также при значениях $\text{pH} < 1$ в присутствии HCl и H_2SO_4 [66].

В результате фракционирования лигносульфоновой кислоты путем высаливания или подкисления в осадок выпадают более крупные частицы. Этой фракции присвоено наименование α -кислоты, в отличие от остальной, более устойчивой части, содержащей более мелкие частицы, совокупность которых условно именуется β -лигносульфоновой кислотой.

Эти же термины используются и в том случае, когда для фракционирования используются органические основания, например β -нафтиламин или анилин [67]. Эти соединения также осаждают только часть (α -фракцию) лигносульфоновой кислоты, в то время как ее β -фракция полностью сохраняет растворимость.

В данном случае критерием разделения является не дисперсность или агрегативная устойчивость частиц лигносульфоновой кислоты, а растворимость продукта их взаимодействия с ароматическими основаниями, т. е. реакция, аналогичная фиксации сульфоароматических соединений группами основного характера в структуре белка. Совершенно очевидно, что α -лигносульфоновая кислота, изолированная путем высаливания или подкисления раствора, и продукт того же наименования, полученный путем осаждения органическими основаниями, не идентичны.

Как и многие другие сульфоароматические соединения, лигносульфоновая кислота и ее соли являются типичными поверхностно-активными веществами. Поэтому их с успехом используют в качестве смачивателей, эмульгаторов и стабилизаторов суспензий, при флотации, а также для других целей [40, 68, 69, 70]. Как показали П. А. Ребиндер и его сотрудники, введение солей лигносульфоновой кислоты в воду при замешивании в ней цемента приводит к разжижению массы и влияет на скорость ее твердения (схватывания) [71]. В присутствии малых добавок лигносульфоновой кислоты кристаллы гидроалюмината, которые образуются в результате гидратации

одного из важнейших клинкерных минералов — трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), приобретают форму длинных игл вместо симметричных гексагональных пластинок [72]. Эти исследования привели к созданию новых методов получения бетона высокой прочности и к экономии цемента.

Данные табл. 205 (стр. 653) свидетельствуют о том, что лигносульфоновые кислоты обладают также способностью диспергировать осадки в растворах таннидов, хотя этот эффект сильнее проявляется при использовании сульфокислот меньшего молекулярного веса, например синтана Антраценовый Н.

Как было отмечено выше, в структуре лигнина и лигносульфоновых кислот число свободных фенольных гидроксильных групп очень незначительно. Их большая часть маскирована в результате превращения в метоксильные группы и образования мостиков между простейшими фенилпропановыми остатками. Совершенно очевидно, что ценность лигнина и его производных, как ароматического сырья, была бы значительно большей, если бы удалось хотя бы частично освободить оксигруппы.

В производственном масштабе эта проблема еще не разрешена. Однако установлено, что в результате нагревания лигносульфоновой кислоты при 270° в щелочной среде метоксильные группы превращаются в группы ОН . Образующаяся при этом смола обладает очень хорошими дубящими свойствами [73].

7. СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНЫЙ ЭКСТРАКТ

При делигнификации древесины свободной сернистой кислотой температура варки не может превышать $80\text{--}100^\circ$. При более высокой температуре, в результате образования фурановых циклов, которое было отмечено выше, лигнин конденсируется и перестает растворяться. Для ускорения процесса делигнификации эту обработку проводят смесями сернистой кислоты и ее кислой соли при температурах, достигающих в конце процесса $130\text{--}155^\circ$. Так как растворы кислых солей H_2SO_3 имеют более высокий рН, чем свободная сернистая кислота, процессы конденсации лигнина тормозятся.

Обработка производится в варочных котлах емкостью от 70 до 310 м^3 . В них загружают измельченную в щепу древесину, которую заливают варочной кислотой, т. е. раствором смеси сернистой кислоты с $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ или бисульфитами других металлов. На 1 т древесины расходуется 8—10 т варочной кислоты [59, 74, 75].

Ее состав, а также продолжительность и температура сульфитной варки зависят от того, в какой мере целлюлоза должна быть освобождена от лигнина.

При получении мягкой, т. е. хорошо очищенной от сопутствующих веществ целлюлозы, варочный процесс стремятся проводить с растворами, содержащими возможно большее количество свобод-

ной сернистой кислоты (до 8—10%), и минимальное количество бисульфита (1,3—1,8% SO_2 в виде $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$).

Варочная кислота, используемая при получении жесткой, т. е. менее делигнифицированной целлюлозы, отличается повышенным содержанием бисульфитов (до 2,5% SO_2 в виде $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$) и, следовательно, сниженной активной кислотностью. При повышении температуры варки жесткой целлюлозы до 150° продолжительность процесса может быть сильно сокращена [59].

Отработанный варочный раствор обычно именуется сульфитным щелоком, несмотря на то, что он имеет кислую реакцию. В нем содержится 48—56% сухого вещества древесины, использованной для сульфитной варки целлюлозы. Главной составной частью сухого остатка щелока является лигносульфоновая кислота, количество которой, в зависимости от условий варки, колеблется в пределах от 30 до 50% сухого остатка.

Вполне понятно, что повышенным содержанием лигносульфоновой кислоты отличается отходный щелок после варки мягкой целлюлозы.

В зависимости от режима варки изменяется не только количество лигносульфоновой кислоты, но и ее состав. Как указывает О. Я. Бородина, сульфитные щелоки, остающиеся после получения мягкой целлюлозы, имеет различное содержание фракции лигносульфоновой кислоты, осаждаемой β -нафтиламином, и серы [67]. Эти данные приводятся в табл. 206.

Таблица 206

Влияние режима варки целлюлозы на содержание в лигносульфоновой кислоте серы и фракций, осаждаемых β -нафтиламином

Лигносульфоно- вая кислота после варки	Количество серы органических соединений в %	Эквивалентный вес	Вес лигносульфо- вой кислоты, осажда- емой нафтиламином, в % от сухого остатка щелока
Мягкой целлюлозы	6,08	527	34,3
Средней "	7,24	432	49,0
Жесткой "	7,24	432	40,3

Помимо лигносульфоновой кислоты, в сульфитном щелоке содержится около 20% сахаров, из них $2/3$ сбраживаемых, и также различные другие вещества, в том числе примерно 10% неорганических солей (главным образом сернистой и серной кислот). Значение pH отходного сульфитного щелока при получении мягкой целлюлозы 2,0—2,5, жесткой 4,0, содержание в них сухого вещества 7—10%.

Как уже было отмечено, белковые вещества обладают способностью сорбировать сульфидароматические кислоты, в том числе и лигносульфоновую. Поэтому для приближенной количественной характеристики ее концентрации в сульфитном щелоке чаще всего

ее поглощают путем взбалтывания с гольевым порошком или путем фильтрования через сорбционную колонку, наполненную этим материалом, в условиях, установленных для количественного определения растительных дубящих веществ [76].

Данные, полученные этим методом, подтверждают, что количество лигносульфоновых кислот в составе щелока зависит от режима варки целлюлозы. Типичные данные приводятся на рис. 153 [77].

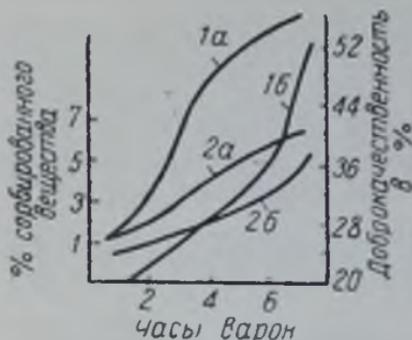


Рис. 153. Влияние продолжительности варки мягкой (а) и жесткой (б) целлюлозы на аналитическую доброкачественность отходов щелоков (1) и на содержание в них сорбируемых веществ (2). Анализ производился методом фильтрования.

При анализе путем взбалтывания можно обнаружить аналогичную закономерность, хотя в этих условиях гольевой порошок сорбирует несколько меньшее количество соединений, содержащихся в растворе щелока, чем при определении по способу фильтрования.

Результаты анализов щелоков, остающихся после получения целлюлозы различной жесткости, приводятся в табл. 207 [10].

Содержание окиси кальция в щелоках обычно колеблется в пределах 5—6,5% (от веса сухого остатка), общее количество серы 4—8% и окиси железа 0,4—1,2% [78].

Щелок после варки мягкой и жесткой целлюлозы различается не только по составу, но и по цвету. Раствор лигносульфоновой кислоты после получения жесткой целлюлозы имеет соломенно-желтую окраску, в то время как в результате варки мягкой целлюлозы образуется щелок интенсивно-коричневого цвета.

В СССР вырабатывается большое количество сульфитной целлюлозы. Поэтому вопрос об использовании отходов сульфитных щелоков, содержащих значительное количество ценных органических веществ и засоряющих водоемы, имеет громадное народнохозяйственное значение.

Для использования сбраживаемых сахаров, присутствующих в сульфитном щелоке, их превращают в спирт. С этой целью

Приведенные кривые свидетельствуют о том, что в результате увеличения продолжительности варки растет и концентрация лигносульфоновой кислоты в растворе и ее количество по отношению к общему сухому остатку.

Обогащение щелока лигносульфоновой кислотой в условиях варки мягкой целлюлозы протекает интенсивнее, чем при выделении жесткой клетчатки.

При получении данных, использованных для построения кривых рис. 153, анализ производится методом фильтрования через колонку, наполненную гольевым порошком.

Таблица 207

Результаты анализа сульфитных щелоков, остающихся после варки целлюлозы различной жесткости

Показатели анализа	Щелоки, остающиеся после варки		
	мягкой целлюлозы	средней целлюлозы	жесткой целлюлозы
Удельный вес	1,052	1,050	1,048
Содержание растворимых веществ в %	10,8	10,4	10,0
Количество веществ, сорбируемых гольевым порошком при анализе методом взбалтывания, в % от раствора	4,5	4,0	3,6
То же, в % от количества растворимых веществ	42	38	36
pH раствора	2,0	3,8	4,0

отходный сульфитный щелок нейтрализуется известковым молоком до $\text{pH} \cong 5,5$. После отстаивания и охлаждения он поступает в бродильные чаны, в которые добавляются дрожжи. В результате сбраживания гексозных сахаров выделяется углекислота и образуется этиловый спирт, который затем отгоняется и подвергается ректификации. Практический выход спирта равен 4,5 л из 1 м³ щелока, то есть 4,5% от веса воздушно-сухой целлюлозы [74]. Жидкость, остающаяся после отгонки спирта из сброженного сульфитного щелока, именуется сульфитно-спиртовой бардой. Ее состав в процентах колеблется в следующих пределах [65, 79]:

Сухой остаток	5,30—7,20
Органическое вещество	4,25—6,00
Вещества, сорбируемые гольевым порошком при анализе путем взбалтывания	2,0—2,8
Зола	1,00—1,21
CaO	0,51—0,70

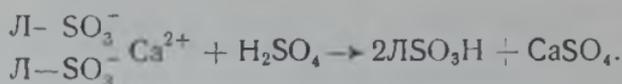
Удельный вес сульфитно-спиртовой барды равен 1,022—1,028, ее pH 3,5—4,5.

Сырьем для получения сульфитцеллюлозного экстракта, используемого для выработки синтанов-заменителей таннидов, а также непосредственно при дублении кожи, является отходный сульфитный щелок или сульфитно-спиртовая барда.

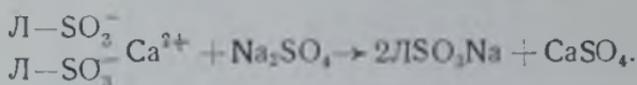
В процессе выработки сульфитцеллюлозного экстракта эти жидкости освобождаются от большей части ионов кальция (а в некоторых случаях и железа), а затем подвергаются концентрированию путем выпаривания и сушки при повышенной температуре. При этом попутно уменьшается содержание в экстракте свободной и слабо связанной сернистой кислоты.

Для удаления из щелока или барды ионов кальция используются чаще всего следующие методы [39]:

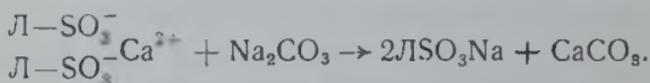
1. Осаждение нерастворимых кальциевых солей путем добавления серной кислоты:



2. Осаждение гипса путем добавления сульфата натрия или аммония:



3. Осаждение углекислого кальция путем добавления соды:



В этих схемах символом Л обозначена органическая часть молекулы лигносульфоновой кислоты.

При осаждении солей кальция в виде мела попутно, в виде гидроксида, из раствора удаляется часть соединений железа. Они попадают в щелок вместе с известняком или доломитом, а также вследствие коррозии аппаратуры на заводах, вырабатывающих сульфитную целлюлозу.

В случае необходимости особенно тщательной очистки раствора лигносульфоновой кислоты от ионов кальция и железа жидкость фильтруют через органический катионообменник [43]. При выпаривании и сушке сульфитцеллюлозных экстрактов используются обычные методы проведения этих операций [10].

Помимо кожевенного производства, сульфитцеллюлозные экстракты применяются литейной промышленностью в качестве склеивающего вещества при получении стержней, т. е. вставок из песка и глины, которые при формовке оставляются в местах пустот или выемок в объеме отливки. Сульфитцеллюлозные экстракты этого типа, именуемые литейными концентратами, перед упариванием и сушкой очистке от ионов кальция не подвергаются.

Состав сульфитцеллюлозных экстрактов, так же как и отходных щелоков, очень сложен. Помимо лигносульфоновой кислоты, они содержат большее или меньшее количество неорганических веществ, а также углеводов, органических кислот и других соединений.

Цифры, характеризующие состав некоторых разновидностей сульфитцеллюлозного экстракта, изготовленного из отходных щелоков и сульфитно-спиртовой барды, приводятся в табл. 208 [10].

Таблица 208

**Типичный состав сульфитцеллюлозных экстрактов
(в % от сухого остатка)**

Метод получения	Веществ. сорбируе- мых голье- вым по- рошком	Золы	СаО
Осаждение ионов кальция со- дой и подкисление H_2SO_4 (из щелока)	33—40	16—18	2,5—3,3
Усреднение аммиаком до рН4,5, осаждение сульфатом . . . натрия (из щелока) . . .	31—35	16—20	0,2—0,5
Литейный концентрат (из суль- фитно-спиртовой барды) . .	35—43	18—21	7,5—8,1

Все сульфитцеллюлозные экстракты легко растворимы в воде.

8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С КОЛЛАГЕНОМ

Так же, как и другие многоядерные сульфоароматические соединения, лигносульфоновая кислота прочно фиксируется коллагеном. Поэтому проблема использования сульфитцеллюлозных экстрактов при дублении давно уже интересует специалистов по технологии кожи. В СССР этот вопрос впервые был поставлен Н. И. Егоркиным и П. А. Якимовым [80]. Многочисленные исследования взаимодействия коллагена с сульфитцеллюлозным экстрактом проводились, начиная с 1929 г., т. е. с момента промышленного освоения этого материала, Г. А. Арбузовым, Л. Я. Резником, И. Б. Бассом, а также рядом других советских химиков и специалистов по технологии кожи [40, 81, 82, 83, 84, 85, 86]. Результаты этих работ и многочисленные другие данные по тому же вопросу свидетельствуют о том, что закономерности взаимодействия коллагена с лигносульфоновой кислотой и рассмотренными выше вспомогательными сульфосинтанами несколько различаются. Это можно объяснить двумя причинами: а) тем, что вес одного эквивалента лигносульфоновой кислоты выше, чем аналогичный показатель содержания сульфо-групп в структуре вспомогательных сульфосинтанов; б) тем, что группа SO_3H в структуре лигносульфоновой кислоты расположена не в ароматическом ядре, а примыкает к первому углеродному атому пропановой боковой цепи.

Кривые на рис. 154 свидетельствуют о том, что при взаимодействии с коллагеном сорбционная активность молекул вспомогательного сульфосинтана выше, чем у лигносульфоновой кислоты и особенно у ее соли [87].

Так как в участке структуры коллагена с молекулярным весом 100 000 содержится 99 групп основного характера, нетрудно подсчитать, что максимальное количество связанной лигносульфоновой кислоты с эквивалентным весом 500 составит:

$$\frac{(99 \times 500) \cdot 100}{100000} = 49,3\%.$$

Такое высокое содержание фиксированной лигносульфоновой кислоты от веса белка иногда достигается в сильно кислой среде

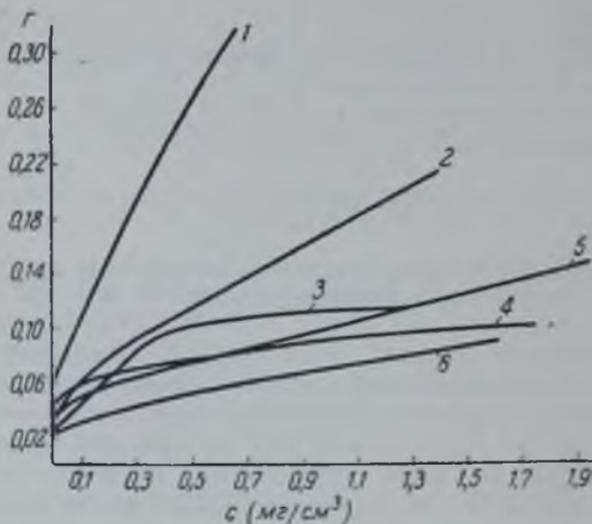


Рис. 154. Изотермы сорбции гольевым порошком: танидов еловой коры при рН = 2,26 (1) и 4,10 (2), сульфокислот и их солей из раствора фенольного синтана при рН = 2,06 (3) и 3,96 (4) лигносульфоновых кислот и их солей при рН = 2,26 (5) и 4,06 (6).

[14, 41]. Однако более типичными являются не столь высокие цифры. Об этом свидетельствуют, например, результаты опытов Г. И. Кутянина, которые приводятся в табл. 209 [50].

Если взаимодействие между коллагеном и лигносульфоновой кислотой происходит при рН \cong 2, кислотная емкость белка по отношению к HCl падает почти до нуля. В тех случаях, когда обработка протекает в условиях меньшей активной кислотности, необратимо блокируется только часть белковых групп основного характера. Остальные после промывки препарата водой приобретают способность связывать соляную кислоту. Так как в структуре фиксированной лигносульфоновой кислоты всегда имеется несколько групп SO_3H , нарушение части солевых связей путем промывки далеко не всегда сопровождается растворением фиксированной

Таблица 209

Влияние pH на количество лигносульфоновой кислоты, фиксированной гольевым порошком, и на прочность взаимодействия между ними

Аналитические показатели	Количество лигносульфоновой кислоты (в г на 100 г белка) при pH		
	2,0	3,5	5,0
Общая сорбция	66,7	66,5	63,7
Легковымываемые вещества	22,8	25,6	29,6
Общее количество связанных веществ	43,4	40,9	33,8
Количество слабо связанных веществ	2,8	4,0	4,1
Количество прочно фиксированных веществ	41,1	36,9	29,7
Из них извлекается 0,075N раствором Na_2CO_3 (однократная обработка)	36,8	29,3	16,5
Остается после щелочной обработки	4,3	7,6	13,2

молекулы. Поэтому данные о кислотной емкости промытого продукта взаимодействия коллагена и лигносульфоновой кислоты согласуются с цифрами, характеризующими ее прочную фиксацию только в том случае, если обработка проводится в сильно кислой среде. Это показано на рис. 155 [14].

Как уже было отмечено, средний молекулярный вес неассоциированных частиц таннидов ниже, чем средний молекулярный вес лигносульфоновой кислоты. Поэтому она диффундирует в дерму медленнее, чем растительные дубильные вещества.

Например, в результате обработки сравнимых образцов голья в течение 48 час. растворами различных сульфитцеллюлозных экстрактов (при содержании веществ, сорбируемых гольевым порошком, 4 г/л и $\text{pH} = 2,3-2,4$) лигносульфоновая кислота «прокрасила» 8,7—11,1% толщины дермы. В то же

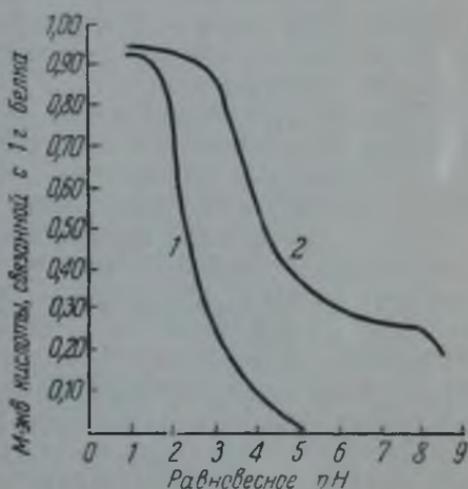


Рис. 155. Взаимодействие коллагена с соляной (1), и лигносульфоновой (2) кислотами.

время глубина проникновения растительных танинов из раствора такой же концентрации составила за 48 час. 20—22% общей толщины аналогичных образцов [88].

Особенно сильно замедляется диффузия лигносульфоновой кислоты в голье при $\text{pH} > 3$ [81]. Как показали Г. А. Арбузов и И. Я. Зихерман, это объясняется тем, что дерма в растворе солей лигносульфоновой кислоты набухает. Поэтому добавление к раствору сульфитцеллюлозного экстракта нейтральных солей, например сульфатов, ускоряет диффузию лигносульфоновой кислоты в дерму. Очень своеобразную аномалию, обнаруживающуюся при взаимодействии голья с концентрированными растворами сульфитцеллюлозного экстракта, описал И. Б. Басс [86]. Если обработке подвергается достаточно толстая дерма, коричневый цвет, характерный для продукта взаимодействия коллагена и лигносульфоновой кислоты, приобретают только наружные слои образца. Его средний слой остается неокрашенным и прозрачным, а при высыхании он роговеет. Тем не менее этот прозрачный внутренний слой дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, в уксусной кислоте не набухает. Путем анализа можно установить, что он содержит сорбированные вещества. Очевидно, это — наиболее высокодисперсные неокрашенные фракции сульфокислоты, присутствующие в растворе сульфитцеллюлозного экстракта. Их диффузия протекает значительно быстрее, чем более крупных молекул лигносульфоновой кислоты или ее солей.

В результате насыщения кислотной емкости белковых частиц средних слоев дермы простейшими бесцветными сульфокислотами, сопутствующими лигносульфовым анионам, диффузия этих последних прекращается.

Так как упомянутые выше бесцветные сульфокислоты прочных соединений с коллагеном не образуют, после их удаления из дермы путем промывок окрашенная лигносульфонозная кислота приобретает способность к проникновению в толщу образца [89].

В тех случаях, когда для обработки тонкой и рыхлой дермы применяются разбавленные растворы сульфитцеллюлозного экстракта при $\text{pH} < 4$, описанное выше осложнение процесса диффузии лигносульфоновой кислоты не наблюдается. Такие препараты, равномерно «прокрашенные» лигносульфонозной кислотой, можно использовать для изучения изменений свойств дермы в результате обработки сульфитцеллюлозным экстрактом.

Имеющиеся по этому вопросу сведения свидетельствуют о том, что продукты взаимодействия коллагена дермы с лигносульфонозной кислотой, не содержащие других дубящих веществ, только в минимальной степени обладают признаками, характерными для выдубленной кожи.

Данные, которые приводятся ниже, показывают, в какой мере свойства дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, поддаются регулированию в зависимости от условий взаимодей-

ствия, характера исходного щелока и методов приготовления экстракта.

В табл. 210 приводятся величины температуры сваривания дермы овчины, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, очищенным от солей кальция путем его осаждения сульфатом натрия [45].

Таблица 210

Влияние условий обработки голя из кожного покрова овцы сульфитцеллюлозным экстрактом на температуру сваривания продукта взаимодействия

Условия обработки					Температура сваривания дермы (температура сваривания исходного голя 61,4°)
pH	концентрация вещества, сорбируемых голевым порошком	продолжительность (суток)	температура в °	заключительная стадия обработки	
3,5	50	2	20	Без промывки и сушки	59,6
3,5	50	8	20	" " " "	61,0
3,5	50	20	20	" " " "	61,9
3,5	50	100	20	" " " "	61,9
3,5	50	4	20	Без промывки и сушки	59,5
3,5	50	4	38	" " " "	61,1
3,5	50	19	20	" " " "	61,9
3,5	50	19	38	" " " "	65,9
3,5	50	43	20	" " " "	60,8
3,5	50	43	38	" " " "	65,9
2,5	50	100	20	" " " "	63,5
3,5	50	100	20	" " " "	61,9
5,5	50	100	20	" " " "	55,6
3,5	50	20	20	Без промывки и сушки	61,9
3,5	50	20	20	Промывка без сушки	62,0
3,5	50	20	20	Сушка до промывки	63,0
3,5	50	20	20	Сушка после промывки	65,3
3,5	50	20	38	Без промывки и сушки	65,9
3,5	50	20	38	После промывки и сушки	67,3
3,5	12	20	20	Промывка и сушка	64,7
3,5	50	20	20	" " "	—
3,5	140	20	20	" " "	65,0

Цифры табл. 210 показывают, что температура сваривания дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, в зависимости от условий взаимодействия изменяется в очень незначительной степени. Максимальная температура сваривания достигается

в результате повышения температуры обработки, а также после сушки. Повышение рН раствора вызывает заметное снижение температуры сваривания продукта взаимодействия.

Опытами, результаты которых в табл. 210 не приводятся, установлено, что после сильной промывки продукта взаимодействия дермы и сульфитцеллюлозного экстракта формирование объема образцов в процессе высыхания заметно уменьшается [45].

Несколько сильнее, чем условия обработки, влияют на свойства коллагена особенности строения лигносульфоновых кислот, воздействию которых он подвергается.

Очень большое значение имеет вопрос о том, какой щелок целесообразнее использовать при получении сульфитцеллюлозного экстракта, предназначенного для обработки дермы в процессе дублирования.

Свойства продуктов взаимодействия коллагена и щелочков, полученных после варки мягкой и жесткой целлюлозы, являются достаточно близкими [45, 90]. Все же, повидимому, наиболее подходящим сырьем для получения сульфитцеллюлозного экстракта является щелок, образующийся в процессе варки мягкой (вискозной) целлюлозы [77]. В отдельных случаях путем обработки дермы препаратом, полученным из такого щелока, ей удавалось сообщить температуру сваривания 74° [90]. Повидимому, это наиболее высокая термостойкость, достигнутая в результате обработки коллагена сульфитцеллюлозным экстрактом. Кроме того, щелок, остающийся после варки мягкой целлюлозы, как уже было отмечено, содержит повышенное количество веществ, сорбируемых гольевым порошком, и меньше балластных примесей.

Несмотря на то, что фракции лигносульфоновой кислоты, которые удается осадить путем высаливания или обработки концентрированными растворами HCl и H_2SO_4 , прочнее сорбируются белком, чем более устойчивые частицы, обладающие меньшим молекулярным весом, эти последние сильнее формируют объем дермы [45]. Повидимому, более мелкие молекулы лигносульфоновой кислоты равномернее распределяются в тонкой структуре коллагена.

Формированию объема дермы, обработанной сульфитцеллюлозными экстрактами при $\text{pH} = 3,5$, способствует прогресс высушенной лигносульфоновой кислоты в щелочной среде [45, 73].

Помимо лигносульфоновой кислоты, на свойства и состав конечного продукта взаимодействия дермы и сульфитцеллюлозного экстракта влияют различные другие органические и неорганические соединения, которые являются составной частью щелока или вносятся в процессе его обработки. Данные о влиянии различных примесей к лигносульфоновой кислоте на эффект ее взаимодействия с коллагеном приводятся в табл. 211 [45]. В качестве исходного материала во всех опытах использована сульфитно-спиртовая барда, полученная из отходного щелока сясыского целлюлозного комбината. Для обработки дермы во всех случаях был применен

раствор, содержащий 50 г соединений, сорбируемых гольевым порошком, в 1 л; pH жидкости 3,5. Продолжительность обработки 10 суток. После этого образцы промывались водой и подвергались высушиванию при комнатной температуре. Для характеристики формирования их объема было произведено определение суммарного удельного веса. Затем те же образцы размачивались в воде и использовались для определения температуры сваривания.

Таблица 211

Влияние различных примесей к лигносульфоновой кислоте на аналитические показатели сульфитцеллюлозного экстракта и свойства продукта его взаимодействия с дермой овчины

№	Характеристика препарата лигносульфоновой кислоты	Аналитические показатели препарата лигносульфоновой кислоты			Показатели свойств дермы	
		количество веществ, сорбируемых гольевым порошком, в % от веса сухого остатка	зола в % от веса сухого остатка	СаО в % от веса сухого остатка	суммарный удельный вес	температура сваривания в °С
1	Исходная барда	43,2	19,0	8,85	1,16	59,7
2	Как № 1, кальций осажден H_2SO_4 , раствор усреднен до pH 3,5 обработкой NaOH	32,1	21,5	0,53	0,79	63,8
3	Как № 2, но усреднение при помощи аммиака	37,8	2,70	0,54	0,81	65,1
4	Как № 2, но усреднение при помощи $MgCO_3$	44,6	12,2	1,04	0,87	62,3
5	Как № 1, кальций осажден Na_2CO_3 , раствор подкислен HCl	29,9	24,0	0,57	1,03	64,0
6	Как № 3, добавлено 40% глюкозы от веса лигносульфоновой кислоты	—	—	—	0,87	63,3
7	Как № 3, добавлено 40% уксусной кислоты от веса лигносульфоновой кислоты	—	—	—	0,87	64,3

Данные табл. 211 позволяют сопоставить влияние различных ионов на процесс взаимодействия между лигносульфоновой кислотой и коллагеном. По влиянию на температуру сваривания дермы катионы располагаются в соответствии с их положением в лиотропном ряду: Ca, Mg, NH_4 и Na. При этом диспергирующее действие двухвалентных катионов на структуру коллагена суммируется с аналогичным влиянием сульфо-групп молекулы лигносульфоновой кислоты.

Удаление из раствора сульфитцеллюлозного экстракта ионов кальция, которое предусмотрено методиками его изготовления, несомненно приводит к некоторому повышению температуры сваривания и усилению формирования объема дермы. Однако одновременно интенсивность сорбции лигносульфоновой кислоты гольевым порошком в условиях анализа уменьшается. Это можно объяснить тем, что ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют с карбоксилами структуры белка менее диссоциированные соединения, чем, например, Na^+ [12]. Подавление (хотя бы частичное) диссоциации кислотных групп белкового амфотерного иона повышает реакционную способность групп основного характера.

Формирование объема дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, в основном зависит от нейтральных солей, сопутствующих лигносульфоновой кислоте. Так, например, препараты № 2 и 5 (табл. 211) различаются главным образом характером солей, введенных при удалении ионов Ca^{2+} . В то время как сульфитцеллюлозный экстракт, содержащий ионы SO_4^{2-} , способствует формированию объема дермы, аналогичный продукт, в котором остатки серной кислоты заменены ионом Cl^- , вызывает значительно большее суживание дермы при высыхании. Специфическое действие хлоридов и сульфатов на формирование объема дермы хорошо известно [12].

Сопоставление свойств дермы, обработанной препаратами № 3 и № 6, свидетельствует о том, что присутствие в сульфитцеллюлозном экстракте сахаристых веществ, удаляемых в процессе сбраживания щелока и образования сульфитно-спиртовой барды, особого значения не имеет. Одной из причин незначительной пористости продукта взаимодействия голья и сульфитцеллюлозного экстракта является то, что этот последний упрочняет склейку между соприкасающимися белковыми поверхностями [91].

Несмотря на то, что дерма, обработанная сульфитцеллюлозным экстрактом, обычно имеет высокий суммарный удельный вес, т. е. незначительную пористость, ее суммарный объем выше, чем у продукта взаимодействия голья с синтаном «Антраценовый Н» или продуктом альдегидной конденсации сульфокислоты нафталина [92]. Как уже было отмечено, объем рыхлой дермы, обработанной этими синтанами, содержащий 100 г белка, после высушивания примерно составляет 140 см^3 . Типичное значение аналогичного показателя для продукта взаимодействия рыхлого голья и сульфитцеллюлозного экстракта — 220 см^3 . Это различие объясняется тем, что лигносульфоновая кислота фиксируется коллагеном в большем количестве, чем упомянутые выше углеводородные сульфосинтаны.

Диспергирующее действие на структуру дермы сульфо-групп лигносульфоновой кислоты проявляется и при отсутствии в сульфитцеллюлозном экстракте ионов кальция. Об этом свидетельствует низкая температура сваривания всех препаратов дермы, фигурирующих в табл. 211.

Пониженной термостойкостью отличается также и высушенная кожа, содержащая фиксированную лигносульфовую кислоту [93].

Коллаген рыб, обработанный сульфитцеллюлозным экстрактом в сильно кислой среде, сваривается при комнатной температуре, несмотря на полное отсутствие дополнительного набухания [14].

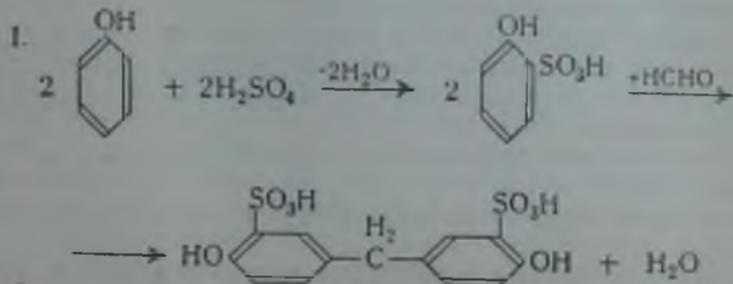
Лигносульфовая кислота не только не предохраняет коллаген от деструкции в растворах трипсина, но даже способствует этому процессу [14]. В то время как голые из кожного покрова теленка в результате обработки трипсином потеряло в течение одних суток 4% азота белкового вещества, из таких же образцов, содержавших фиксированную лигносульфовую кислоту, в раствор перешло 7% азота структуры коллагена.

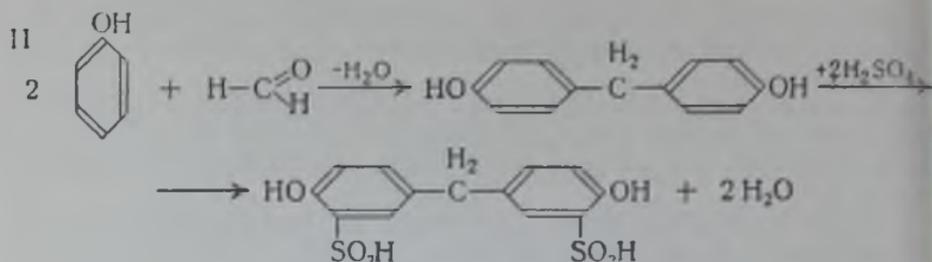
Таким образом, приведенные выше данные подтверждают, что лигносульфовая кислота по своему действию на структуру коллагена родственна вспомогательным сульфосинтанам. Так же, как эти последние, сульфитцеллюлозные экстракты не являются препаратами, допускающими самостоятельное применение при дублении кож.

9. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СУЛЬФОСИНТАНЫ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА

При синтезе сульфоароматических соединений, предназначенных для применения в процессе дубления в качестве вспомогательных материалов, используются также простейшие фенольные производные бензола и нафталина: монооксибензол, изомеры крезола и нафтола, а также сложные смеси, содержащие соединения этого типа и их гомологи. Такие смеси выделяются обычно из продуктов сухой перегонки ископаемых углей, сланцев, торфа, древесины и других материалов [31, 37, 47, 94, 95, 96].

Основными операциями синтеза вспомогательных сульфосинтанов фенольного характера являются сульфирование и конденсация. Эти реакции можно проводить в различной последовательности:





Чаще всего в качестве катализатора процесса конденсации используются кислоты.

Приведенные выше схемы реакции синтеза являются предельно упрощенными. В действительности и промежуточные и конечные продукты взаимодействия являются очень сложными смесями целого ряда соединений, а также их изомерных форм. Так как выделение индивидуальных веществ привело бы к значительному усложнению методики получения вспомогательных сульфосинтанов, эта операция не производится.

О сложном характере смесей, образующихся при сульфировании фенолов, свидетельствуют, например, результаты следующего опыта. Кристаллический безводный монооксибензол в течение 2,5 час. обрабатывался на кипящей водяной бане эквимолекулярным количеством H_2SO_4 (концентрация 93,5%). В продукте взаимодействия было обнаружено:

Моносulфокислот фенола (пара- и орто-изомеров) в % от исходного монооксибензола	78,85
Несульфированного фенола в % от исходного количества .	15,5
Дисулфокислот фенола в % от исходного монооксибензола	7,85
Свободной серной кислоты в % от ее исходной дозировки	10,2

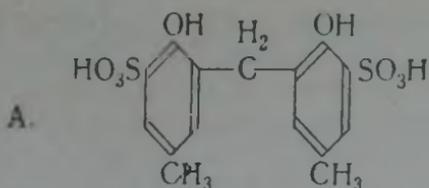
Еще более сложные смеси получают в процессе конденсации продуктов сульфирования фенолов с формальдегидом. Эта реакция подробно изучена на примере конденсации HCHO с продуктом сульфирования паракрезолола [97].

В результате обработки 100 г (0,93 молей) паракрезолола: сперва 100 г H_2SO_4 98%-ной (1,02 молями) и затем 46,3 г HCHO 30%-ным (0,46 молями) образовалась смесь, из которой были выделены следующие соединения:

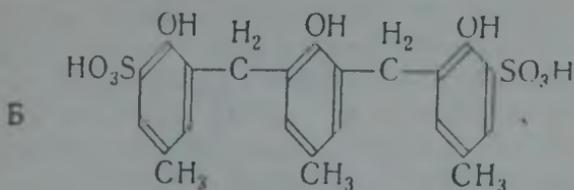
26 г пара-крезолсульфокислоты (14,8% крезолола от исходного количества);

22 г свободной серной кислоты (22,6% от исходного количества H_2SO_4);

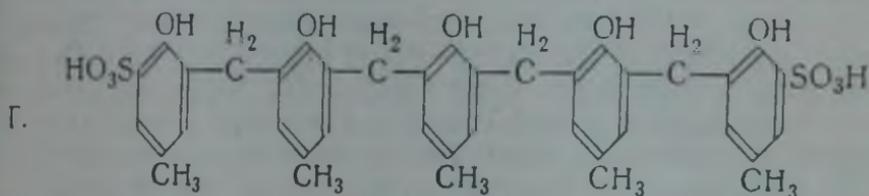
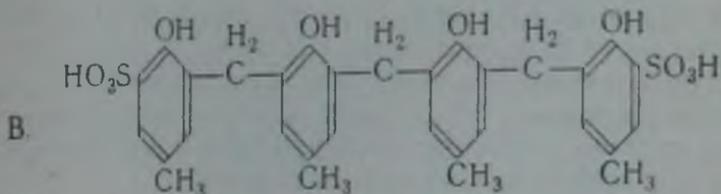
72 г диоксидитоллилметандисулфокислоты (А) (42,3% крезолола от исходного количества):



47 г триокситрилолилдиметандисульфокислоты (Б) (31,8% крезола от исходного количества):



21 г смеси тетраокситетратолилтриметандисульфокислоты (В) и пентаоксипентатолилтетраметандисульфокислоты (Г) (~16% крезола от исходного количества):



Средний кислотный эквивалент рассмотренной выше смеси органических соединений — около 230 (на каждую сульфо-группу).

Хотя анализ фракций проведен не совсем точно (количество крезола во всех фракциях 104% от исходного), его результаты имеют очень большое значение. Они свидетельствуют о том, что при конденсации 2 молей продуктов сульфирования оксибензолов с 1 молем формальдегида образуются не только двухъядерные соединения с одним метиленовым мостиком, но и многоядерные.

Не меньшее значение имеет и то обстоятельство, что взаимодействие с формальдегидом приводит к частичному отщеплению групп SO_3H .

В продукте конденсации, состав которого рассмотрен выше, около 25% всех остатков крезола не содержит сульфо-групп. Если даже допустить, что некоторое количество молекул крезола не прореагировало с серной кислотой, ее дополнительное отщепление является совершенно бесспорным. Путем определения содержания свободной H_2SO_4 в продукте конденсации фенолсульфоокислоты и формальдегида установлено, что в результате этой реакции отщепляется до 25% сульфо-групп [98]. Этот процесс особенно усиливается, если конденсация завершается при очень высокой температуре. В этом случае десульфирование сопровождается выделением газообразной SO_3 , и смесь приобретает зеленоватый оттенок. Это изменение кривой светопоглощения свидетельствует о возникновении между ароматическими ядрами дополнительных мостиков. Образование молекул, состоящих из большого числа ароматических ядер, особенно усиливается, если в реакционной смеси увеличивается количество альдегида.

В то время как продукты конденсации, полученные при молекулярном соотношении фенолсульфоокислоты и альдегида 2:1, полностью растворимы в воде, при введении в смесь большего количества $HCHO$ можно обнаружить постепенное структурирование системы. Например, продукт конденсации, полученный при молярном соотношении 2:1,5, через 3 суток после начала взаимодействия диспергируется в воде очень медленно. В результате реакции в кислой среде между 2 молями фенолсульфоокислоты и 1,71 моля $HCHO$ через несколько суток после их смешения образовался набухающий студень, нерастворимый при комнатной температуре, но медленно диспергирующийся при нагревании.

Как уже было отмечено, при получении вспомогательных сульфосинтанов фенольного типа процесс конденсации может предшествовать реакции сульфирования. Если операции синтеза проводятся в такой последовательности, исходным продуктом для обработки серной кислотой является фенолальдегидная смола типа новолака (при конденсации в кислой среде) и реже типа резола (при конденсации в щелочной среде). Для их синтеза, так же как и при конденсации фенолсульфоокислот, к двум молям фенола добавляется обычно не более 1—1,5 моля альдегида. Взаимодействие проводится при нагревании и продолжается несколько часов [46, 99].

Реакции образования фенолальдегидных смол были рассмотрены ранее. Эти смолы являются смесями соединений, молекулы которых состоят из 2, 3 и большего числа ароматических ядер (гл. XIII).

Кроме того, в смоле обычно остается некоторое количество исходного неконденсированного оксисоединения, которое может быть удалено путем отгонки под вакуумом.

Взаимодействие смолы с серной кислотой облегчается в результате удаления из нее воды, внесенной вместе с альдегидом и образовавшейся при конденсации.

При получении вспомогательных сульфосинтанов для сульфирования используют 0,9—1,0 моль H_2SO_4 на каждый моль исходного (неконденсированного) фенола.

После обработки смолы серной кислотой получается еще более сложная смесь соединений, чем в продукте конденсации. В такой смеси обычно содержится более 10% свободной серной кислоты. Средний кислотный эквивалент образующейся смеси органических веществ около 190 (на каждую сульфо-группу) [100]. Как было отмечено выше, средний кислотный эквивалент продукта конденсации пара-крезолсульфокислоты около 230. И в том и в другом случае при сульфировании было использовано несколько более одного моля H_2SO_4 на каждый моль исходного (неконденсированного) оксисоединения.

Вследствие отщепления группы SO_3H , которое происходит при конденсации сульфокислот и формальдегида, средний кислотный эквивалент образующейся смеси несколько выше, чем в продукте сульфирования смолы.

А. Н. Михайлов, П. Я. Френкель и Е. С. Корзина показали, что при одинаковой дозировке серной кислоты и альдегида, использованных в процессе получения вспомогательного сульфосинтана из фенола, независимо от последовательности операций синтеза, образуются продукты, обладающие достаточно близкой термостойкостью. Изотермы их сорбции гольевым порошком почти совпадают. Ниже приводится ряд показателей, характеризующих взаимодействие с коллагеном упомянутых выше продуктов (молярные соотношения фенола, H_2SO_4 и $HCHO$ 2 : 2 : 1).

Продукт конденсации сульфокислоты

Содержание веществ, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа (концентрация сухого остатка аналитического раствора — 4,8 г/л, рН=3), в %	21,0
Объем высушенной рыхлой дермы, обработанной сульфосинтаном, в % от объема исходного голья	64,1
Температура сваривания дермы, обработанной сульфосинтаном	68,5°

Продукт сульфирования смолы

Содержание вещества, сорбируемого гольевым порошком в условиях анализа (концентрация сухого остатка аналитического раствора 4,4 г/л, рН=3), в %	27,6
Объем высушенной рыхлой дермы, обработанной сульфосинтаном, в % от объема исходного голья	48,2
Температура сваривания продукта взаимодействия	71,3°

Большая часть молекул вспомогательных сульфосинтанов фенольного типа, связанных коллагеном, фиксирована в его структуре очень прочно. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные, характеризующие состав продукта взаимодействия колла-

гена с продуктом конденсации 2,6-нафтолсульфоокислоты и формальдегида при $pH = 2$ [50]:

	В % от веса белка
Общее количество органических веществ, сорбированных коллагеном	42,6
Из них связанных	26,0
Связанных веществ, удаляемых при длительной промывке водой	3,4
Прочно фиксированных веществ	22,6
Из них веществ, удаляемых при однократном экстрагировании 0,075 N раствором Na_2CO_3 . .	15,4
Веществ, сохраняющих связь с коллагеном после обработки щелочью	7,2

Из смеси молекул, присутствующих в растворе рассматриваемых сульфосинтанов, коллаген интенсивнее сорбирует частицы, в структуре которых имеется меньше сульфо-групп. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта [100].

Путем определения кислотного эквивалента продукта сульфирования новолака, полученного при молярном соотношении исходного фенола и H_2SO_4 1:1,04, было установлено, что одна сульфо-группа в среднем приходится на 191 единицу молекулярного веса.

Препарат коллагена, обработанный избытком этого продукта при $pH = 2,2-2,9$, связал 29 г вспомогательного сульфосинтана и (в том числе) 0,0854 эквивалента SO_3H на 100 г белка. Следовательно, средний кислотный эквивалент сорбированного продукта равен $29 : 0,0854 = 345$.

В рассмотренном выше опыте сорбция сульфосинтана привела, как и обычно, к почти полному насыщению кислотной емкости коллагена в результате взаимодействия между белковыми группами основного характера и группами SO_3H в молекулах сульфосинтана. Следовательно, на максимальное связывание вспомогательных сульфосинтанов фенольного типа присутствие в их структуре ароматических окси-групп не влияет.

Из этого не следует, что свойства продуктов взаимодействия коллагена и вспомогательных сульфосинтанов совершенно не зависят от наличия и числа фенольных гидроксильных групп. Это подтверждается, например, результатами сопоставления свойств продуктов сульфирования фенольной и резорциновой смолы, которое было произведено А. Н. Михайловым, П. Я. Френкель и Е. С. Корзиной. Молярные соотношения исходного оксibenзола, H_2SO_4 и $HCHO$ при получении сопоставляемых препаратов 2 : 2 : 1. Полученные результаты приводятся ниже.

Сульфосинтан из фенола

Количество веществ, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, в % от веса сухого остатка сульфосинтана (при аналитической концентрации 4,4 г/л, $pH=3$)	27,6
--	------

Объем высушенного продукта взаимодействия рыхлой дермы и синтана в % от объема исходного голья .	48,2
Температура сваривания продукта взаимодействия .	71,3°

Сульфосинтан из резорцина

Количество веществ, сорбируемых гольевым порош- ком в условиях анализа, в % от сухого остатка сульфосинтана (при аналитической концентрации 4,3 г/л, рН=5,3)	34,3
Объем высушенного продукта взаимодействия рыхлой дермы и синтана в % от объема исходного голья .	85,2
Температура сваривания продукта взаимодействия .	81,3°

Таким образом, наличие в каждом ароматическом ядре вспомога-
тельного сульфосинтана не одной, а двух окси-групп приводит
к значительному усилению формирования объема обработанной им
дермы и повышению ее термостойкости.

Однако диспергирующее действие сульфо-групп проявляется
и в этом случае. Как было показано в гл. XIII, несульфированный
водорастворимый продукт конденсации резорцина и формальдегида
содержит около 80% веществ, сорбируемых гольевым порошком
в условиях анализа. Температура сваривания обработанной им
дермы около 100°, ее объем после высушивания на 5—10% превы-
шает объем исходного обводненного голья.

Если взаимодействие между коллагеном и вспомогательным
сульфосинтаном фенольного характера происходит при низких зна-
чениях рН и является достаточно длительным, оно проявляется
также в частичном гидролизе пептидных связей. На это указывают
результаты следующего опыта [100].

Сравнимые образцы дермы обрабатывались в растворе вспомо-
гательного сульфосинтана фенольного типа в течение 20 суток.
Одна группа образцов находилась в растворе, рН которого изме-
нялся в пределах 2,2—2,9; вторая группа обрабатывалась при рН =
= 4,5—3,5. Кислотная емкость была определена путем суммирования
количества сульфокислоты и HCl, которое связывается с 1 г белка.

Образцы, обработанные при рН 4,5—3,5, содержали 0,674 м. экв.
сульфокислоты на 1 г белка и дополнительно связывали 0,185 м. экв.
HCl на такое же количество коллагена. Следовательно, их суммарная
кислотная емкость составляет 0,859 м. экв. кислоты на 1 г белка.
Эта величина является типичной для препаратов коллагена [12].
Аналогичные образцы, обработанные вспомогательным фенольным
сульфосинтаном в течение 20 суток при рН 2,2—2,9, фиксировали
0,854 м. экв. сульфокислоты на 1 г белка и сверх того при после-
дующем взаимодействии с соляной кислотой дополнительно связали
0,162 м. экв. HCl на 1 г белка. Следовательно, суммарная кислотная
емкость данного препарата 1,018 м. экв. на 1 г коллагена, т. е.
на 0,159 м. экв. больше, чем у предыдущего. Наиболее вероятной
причиной этого прироста кислотной емкости коллагена является гид-

ролиз пептидных групп белка в сильно кислой среде в результате длительного пребывания в растворе вспомогательного сульфосинтана фенольного типа.

Аналогичные окиссоединения, в структуре которых сульфо-группа отсутствует, являются полноценными дубящими веществами даже в тех случаях, когда они не обладают растворимостью в воде (гл. XIII).

Одним из способов ослабления диспергирующего действия на белок сульфо-группы структуры многоядерных полиоксисоединений является введение групп SO_3H не в ароматическое ядро, а в боковую цепь. Как было отмечено в начале этой главы, это может быть достигнуто путем обработки фенольного соединения одновременно сульфитом и формальдегидом.

Ниже приводятся сравнительные данные, характеризующие свойства образцов дермы, обработанных вспомогательными сульфосинтанами фенольного типа, содержащими сульфо-группу в ароматическом ядре и в боковой цепи [46]:

Рыхлая дерма, обработанная синтаном, содержащим сульфо-группу в фенольных ядрах

Содержание связанных веществ на 100 г белка	33 г
Объем высушенной дермы, содержащий 100 г белка	220 см ³

Рыхлая дерма, обработанная фенольным синтаном, содержащим сульфо-группу в боковой цепи

Содержание связанных веществ на 100 г белка	40,4 г
Объем высушенной дермы, содержащий 100 г белка	265 см ³

В то время как температура сваривания продукта взаимодействия дермы и вспомогательных синтанов фенольного типа, содержащих сульфо-группу в ядре, около 70°, аналогичные препараты, в структуре которых сульфо-группа расположена в боковой цепи, сообщают коллагену температуру сваривания 75—76° и выше.

Различные вспомогательные сульфосинтаны, использованные для обработки коллагена в описанных выше опытах, были получены путем конденсации при молярном соотношении фенолов (или фенолсульфокислот) и формальдегида 2 : 1.

Как уже было отмечено, растворимостью, вполне достаточной для проведения опытов взаимодействия, обладают также сульфосинтаны, полученные путем конденсации фенолсульфокислот с альдегидом при их молярном соотношении, достигающем 1 : 1. Хотя такие продукты постепенно застудневают и теряют растворимость, в первые часы после конденсации их удается диспергировать в воде путем нагревания.

Крупные молекулы, содержащиеся в этих растворах, недостаточно равномерно распределяются в тонкой структуре коллагена.

Как показал Я. П. Беркман, это проявляется в снижении формирования ее объема (табл. 212) [101].

Таблица 212

Влияние молярного соотношения между фенолсульфокислотой и НСНО в продуктах их конденсации на формирование объема обработанной ими дермы

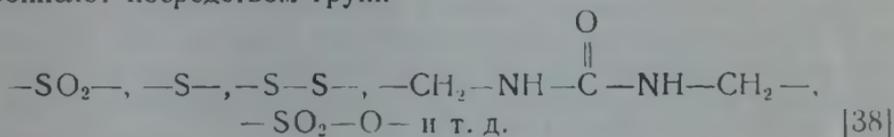
Количество молей НСНО на 2 моля фенолсульфокислоты . . .	0,6	1,0	1,6	2,0
Суммарный удельный вес дермы . . .	0,85	0,65	0,70	0,90

Таким образом, оптимальное молярное соотношение между фенолсульфокислотой и альдегидом при получении вспомогательных сульфосинтанов — 2 : 1.

Аналогичный оптимум дубящего действия обнаружен при сопоставлении формирования объема дермы после ее обработки растворами продуктов конденсации резорцина с различным количеством фурфурола (гл. XIII).

Помимо НСНО, при получении вспомогательных сульфосинтанов фенольного типа можно использовать другие альдегиды, а также различные реакции иного типа, также приводящие к образованию мостиков между ароматическими ядрами.

В патентной литературе, посвященной получению синтанов, рекомендуется связывать ядра простейших фенолов или фенолсульфокислот посредством групп



Несмотря на отсутствие количественных данных, характеризующих свойства дермы, обработанной сульфосинтанами, в структуре которых имеются мостики вышеуказанного типа, можно утверждать, что эти последние далеко не во всех случаях обеспечивают одинаковый эффект при взаимодействии синтана с белком.

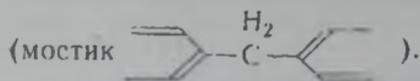
В предыдущей главе были приведены данные, которые свидетельствуют о том, что метиленовый мостик ($\text{—CH}_2\text{—}$) между фенольными ядрами, образующийся при конденсации фенолов с НСНО, является лучшим передатчиком взаимного влияния атомов, чем диметилметиленовый $\left(\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)$ который возникает при

взаимодействии 2 молей фенола с одним молем ацетона.

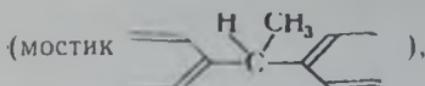
Аналогичная закономерность обнаружена и при синтезе вспомогательных сульфосинтанов фенольного типа [38].

Сопоставление свойств дермы, обработанной продуктами конденсации:

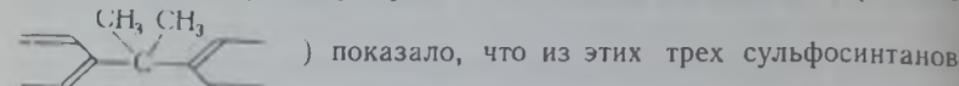
а) 2 молей фенолсульфоокислоты и 1 моля формальдегида



б) 2 молей фенолсульфоокислоты и 1 моля ацетальдегида



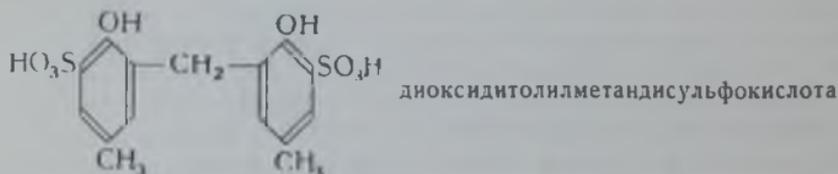
в) 2 молей фенолсульфоокислоты и 1 моля ацетона (мостик



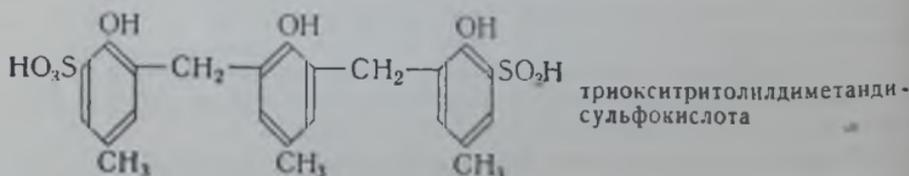
сильнее всего осаждает желатину и формирует объем дермы продукт конденсации, полученный при помощи формальдегида, и слабее остальных — вещество, образовавшееся в результате взаимодействия фенолсульфоокислоты с ацетоном.

10. СУЛЬФОСИНТАНЫ-ЗАМЕНТЕЛИ ТАННИДОВ

Как уже было отмечено, вследствие конденсации фенолсульфоокислот с формальдегидом при молярном соотношении 2:1 образуются смеси соединений, в структуре которых имеется 2, 3, 4 и большее число фенольных ядер. Если выделить все эти вещества в чистом виде, легко убедиться, что продукты их взаимодействия с коллагеном обладают разными свойствами. Например, в результате обработки диоксидитоллилметандисульфоокислотой, выделенной из продукта конденсации пара-крезолсульфоокислоты и формальдегида, температура сваривания дермы не повышается, и она сильно съезживается при высыхании [97].



Триокситриоллилдиметандисульфоокислота, выделенная из того же синтана, повышает температуру сваривания дермы на 2,5° и сообщает ей большую пористость, чем предыдущее соединение.



Помимо двух- и трехъядерных молекул, в продукте конденсации пара-крезолсульфокислоты и формальдегида присутствуют соединения, состоящие из четырех и пяти фенольных ядер, в структуре которых имеется только две сульфо-группы. Эти вещества повышают температуру сваривания дермы на 9° и в значительной степени предохраняют ее от съеживания при высушивании.

Различное влияние на свойства коллагена фракций, выделенных из продукта взаимодействия пара-крезолсульфокислоты, и HCHO вполне понятно.

Оба фенольных ядра в структуре сдвоенной молекулы крезолсульфокислоты содержат группы SO_3H .

В трехъядерном соединении один из остатков крезолола не содержит сульфо-группы. В четырехъядерном продукте конденсации 2 несulfированных ароматических ядра, а в пятиядерном — 3. На фенольные гидроксилы этих крезольных циклов влияние сульфо-групп распространяется в меньшей степени, чем на гидроксилы, расположенные в том же ядре, как и группы SO_3H .

Все многоядерные соединения, выделенные из продукта конденсации пара-крезолсульфокислоты и формальдегида, обладают растворимостью в воде, несмотря на то, что количество сульфо-групп в структуре наиболее крупных молекул составляет 40% от числа ароматических ядер.

Результаты описанного выше опыта указывают наиболее целесообразный путь синтеза, который дает возможность приблизить свойства фенольных сульфосинтанов к свойствам растительных дубильных веществ.

Совершенно очевидно, что для достижения этой цели число сульфо-групп в структуре многоядерного полиоксисоединения должно быть снижено до минимума, обеспечивающего растворимость молекулы в воде.

Получение синтанов, в структуре которых число фенольных ядер превышает количество сульфо-групп, осуществляется двумя способами:

а) путем снижения количества серной кислоты или сульфит-формальдегидной смеси, используемых для обработки фенолальдегидной смолы;

б) путем диспергирования многоядерных, нерастворимых в воде, полиоксисоединений (фенолальдегидных смол, дноксидифенилсульфона и др.) в растворе сульфоароматических соединений (вспомогательных сульфосинтанов, сульфитцеллюлозного экстракта и др.) с последующей конденсацией образующихся смесей посредством формальдегида.

Фенолальдегидную смолу, которая используется при выработке синтанов-заменителей таннидов, обычно получают путем конденсации оксibenзолов (фенола, крезолола и др.) HCHO при молярном соотношении этих реагентов от 2 : 1 до 2 : 1,4 [38, 41, 42, 43, 46]. Если в качестве катализатора при конденсации применяется соляная

кислота, средний молекулярный вес продукта, образующегося при взаимодействии 2 молей монооксибензола и 1,4 моля формальдегида, 309 [100]. Путем осаждения серной кислотой из этой смолы выделено 70,9% вещества с молекулярным весом 476; 15,5% фракции с молекулярным весом 394 и 8,25% соединений с молекулярным весом 320. Остающиеся 5,35% веществ состоят в основном из частиц неконденсированного фенола. Очень часто количество неизмененного фенола в составе новолака много выше и достигает 36% от количества оксибензола, введенного в реакционную смесь при конденсации [100]. Кроме того, смола обычно содержит 15—18% воды [46].

При обработке новолака уменьшенным количеством серной кислоты его предварительное подсушивание до влажности не более 7% совершенно необходимо.

Неконденсированный фенол также является балластной примесью реакционной смеси при сульфировании новолака. Монооксибензолы взаимодействуют с серной кислотой легче, чем продукты их конденсации с альдегидами. Поэтому значительная часть H_2SO_4 , особенно в первой стадии реакции, расходуется на образование одноядерных сульфокислот.

Чтобы устранить это осложнение, рекомендуется фенол, присутствующий в новолаке, перед сульфированием отгонять под вакуумом [100]. Если эта операция не производится, продукт взаимодействия смолы с серной кислотой содержит одноядерные фенолсульфокислоты, не образующие прочного соединения с коллагеном. Для того, чтобы обеспечить использование этих одноядерных сульфоароматических соединений в процессе дубления, по предложению Я. П. Беркмана их присоединяют к сульфированным молекулам новолака путем дополнительной конденсации с формальдегидом сульфомассы, разбавленной водой [102]. Таким образом, по этому варианту методики получения синтанов-заменителей таннидов, конденсация с формальдегидом проводится дважды: до сульфирования и после этой обработки.

Минимальное количество серной кислоты, достаточное для сообщения растворимости новолаку: 15—25 молей на 100 молей фенола в структуре смолы [46, 100].

Однако использовать при синтезе менее 25—30 молей H_2SO_4 нецелесообразно, так как дальнейшее снижение числа сульфо-групп приводит, по данным Я. П. Беркмана, к образованию соединений, значительная часть которых не сорбируется гольевым порошком в условиях анализа [46].

Введение сульфо-группы в структуру смолы, помимо сульфирования, может быть достигнуто обработкой сульфитом натрия и формальдегидом. В этом случае получают соединения, содержащие группу SO_3H в боковой цепи.

Данные, характеризующие сорбцию гольевым порошком вышеописанных сульфосинтанов, а также их дубящее действие, приводятся в табл. 213 [46].

Таблица 213

Взаимодействие с коллагеном при рН2 фенольных синтанов, содержащих различное количество сульфо-групп

Способ введения сульфо-групп	Молей H_2SO_4 или Na_2SO_3 на 100 молей исходного фенола	Количество веществ, сорбируемых голяевым порошком в условиях анализа, в % от количества растворимых веществ	Количество граммов сульфосинтана, связанного с 100 г белка, после обработки избытком дубителя	Объем высушенной рыхлой дермы, содержащей 100 г белка в cm^3
Сульфирование	90*	49,5	34	220
•	50	65,9	56	301
•	40	79,0	60	322
•	30	84,6	87	378
Обработка Na_2SO_3 и $HCHO$	50	—	80,6	348

Как показывают данные табл. 213, в результате обработки голя синтанами-заменителями таннидов образуется кожа, содержащая примерно столько же связанного дубящего вещества, как и продукт взаимодействия коллагена с растительными дубильными веществами. Формирование объема дермы, выдубленной синтанами-заменителями, примерно такое же, как после обработки таннидами.

Наиболее интересные результаты получаются, если сульфо-группа вводится в структуру синтана не путем сульфирования, а в результате обработки сульфитом и формальдегидом. В этом случае преобладание фенольной функции синтана-заменителя над его свойствами, обусловленными наличием в его структуре сульфо-групп, проявляется особенно отчетливо.

Уменьшение количества групп SO_3H в молекуле фенольного синтана приводит также к повышению термостойкости выдубленной им дермы.

Так, например, после обработки вспомогательными сульфосинтанами фенольного типа температура сваривания дермы достигает $70-72^\circ$.

После дубления коллагена синтаном-заменителем таннидов температура сваривания кожи повышается до $78-80^\circ$ и более (если для обработки дермы используется продукт взаимодействия новолака с сульфитом и формальдегидом).

Свойства, которые приобретает дерма, обработанная сульфосинтанами-заменителями таннидов, подтверждают, что эти последние, в отличие от вспомогательных сульфосинтанов, сообщают коллагену особенности, характерные для выдубленной кожи. Как уже было отмечено, это объясняется тем, что значительное число фенольных

* Сульфосинтан вспомогательного типа.

ядер в молекулах синтанов-заместителей не содержит сульфо-групп. Их общая численность составляет 50% и менее от количества ароматических ядер.

К получению синтанов такого же типа, помимо обработки новолака уменьшенным количеством серной кислоты или сульфитформальдегидной смеси, приводит также диспергация смолы при помощи вспомогательных сульфосинтанов, сульфитцеллюлозного экстракта, а также других ароматических соединений, содержащих большое число сульфо-групп.

Как уже было отмечено, все соединения этого типа являются стабилизаторами эмульсий и суспензий и, в частности, обладают способностью диспергировать осадки, выпадающие из раствора растительных дубильных веществ.

При добавлении к расплавленной фенолальдегидной смоле вспомогательного сульфосинтана, концентрированного раствора сульфитцеллюлозного экстракта, а также, например, сульфокислот бензола, нафталина или антрацена образуются высокодисперсные и достаточно устойчивые эмульсии.

В таких системах сульфо-группы пептизатора и фенольные гидроксилы смолы расположены в структуре различных молекул. Поэтому группы SO_3H мало влияют на взаимодействие между белком и окси-группами новолака и возникающие эмульсии можно применить для дубления кожи в качестве синтанов-заместителей таннидов.

Устойчивость таких эмульсий зависит от строения сульфоароматического соединения, использованного для диспергирования смолы. Трехъядерные сульфоароматические кислоты обладают более интенсивной эмульгирующей способностью, чем двухъядерные, а эти последние образуют более устойчивые дисперсии, чем одноядерные.

Об этом свидетельствуют цифры табл. 214 [100].

Таблица 214

Устойчивость эмульсий новолака в растворе сульфоароматических кислот

Эмульгатор	Концентрация в точке расслаивания эмульсии	
	сульфокислоты (г в 100 см ³)	смолы (г в 100 см ³)
Бензолсульфокислота	24,0	1,5
β-нафталинсульфокислота	6,4	12,25
	7,3	29,6
	10,8	70,0
Антрахиондисульфокислота	1,64	1,4
	2,0	3,3
	4,0	17,2
	5,0	58,0

Фенолсульфоокислота, так же как и бензолсульфоокислота, диспергирует новолак в очень незначительной степени [100].

Несмотря на то, что эмульсии смолы в концентрированных растворах вспомогательных сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта достаточно устойчивы, их расслаивание при разбавлении системы может осложнить использование таких смесей на кожевенных заводах. Иногда для устранения возможности выделения из раствора синтана нерастворимой смолы частицы новолака и молекулы диспергатора связывают метиленовыми мостиками путем конденсации концентрированной эмульсии с формальдегидом. Образующиеся при этом соединения сохраняют растворимость при смешении с водой в любых соотношениях.

Синтаны-заменители танидов, как и растительные дубильные вещества, коагулируют при добавлении к раствору солей. Эта особенность продуктов конденсации эмульгированного новолака используется иногда для выделения из них дубящей фракции. Например, путем введения избытка кристаллического сульфата аммония в раствор конденсированной формальдегидом смеси новолака и сульфитцеллюлозного экстракта удастся полностью осадить вещества, прочно фиксируемые коллагеном [41, 43]. После удаления сульфата аммония коагулят легко растворяется в воде. В жидкости после высаливания остаются низкомолекулярные сульфокислоты, присутствием которых объясняется появление прозрачной зоны в дерме, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом. Целесообразность освобождения синтанов-заменителей от таких балластных и вредных примесей путем высаливания очевидна.

Данные, характеризующие состав и формирование объема препаратов дермы, выдубленных продуктами конденсации с формальдегидом эмульсий новолака в синтане Антраценовом К и в сульфитцеллюлозном экстракте, приводятся в табл. 215 [46].

Таблица 215

Характеристика продуктов взаимодействия при pH2 коллагена и эмульсий новолака, конденсированных с формальдегидом

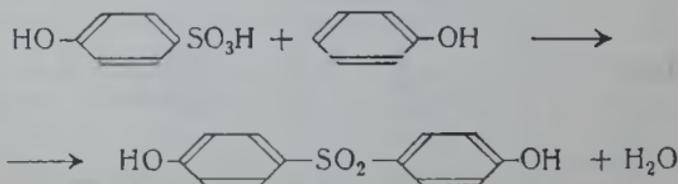
Эмульгатор	Количество новолака в % от веса фракций эмульгатора, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа	Количество граммов синтана, связанных со 100 г белка	Объем высушенной рыхлой дермы, обработанной синтаном, содержащей 100 г белка
Синтан Антраценовый К	0	19,6	165
	30	25,1	222
	50	30,7	251
	100	55,3	292
Сульфитцеллюлозный экстракт	0	37,5	227
	40	78,6	392
	60	96,5	398
	100	116,8	417

В результате взаимодействия с коллагеном синтанов-заместителей, так же как и вспомогательных сульфосинтанов, кислотная емкость белка насыщается сульфо-группами их структуры.

Соединение между органическими сульфо-группами синтана и белковыми группами основного характера является очень прочным. Оно устойчиво к действию воды и частично даже к разбавленной щелочи.

Это свидетельствует о том, что группы основного характера в структуре коллагена, обработанного сульфосинтанами, участвуют только в реакциях с сульфо-группами. Следовательно, фенольные гидроксилы синтана во взаимодействии с белковыми группами основного характера не участвуют. Тем не менее повышение температуры сваривания и усиление формирования объема дермы, которое происходит после обработки сульфосинтанами-заместителями, указывает на то, что фенольные гидроксилы ароматических ядер, не содержащие сульфо-групп, все же взаимодействуют с белком. Фенольные гидроксилы в данном случае, очевидно, реагируют с пептидными группами структуры коллагена. В тех случаях, когда свободных белковых групп основного характера в структуре коллагена не имеется, группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ являются центрами дополнительной фиксации синтанов-заместителей. Это подтверждается тем, что дубящие вещества этого типа связываются препаратами коллагена с блокированными группами основного характера. Этим синтаны-заместители отличаются от вспомогательных синтанов и лигносульфоновых кислот, которые реагируют с белком только в том случае, если в его структуре имеются реакционно-способные группы в остатках лизина, аргинина и гистидина [14].

Данные, которые были приведены выше, характеризуют свойства синтанов-заместителей, приготовленных из фенолальдегидной смолы. Вместо этой последней при синтезе иногда используется диоксифенилсульфон и его гомологи. Это кристаллическое соединение, нерастворимое в воде, может быть получено, например, путем нагрева в вакууме, при непрерывном удалении образующихся водяных паров, эквимолекулярных количеств безводных фенолсульфокислоты и фенола [13]. При этом происходит реакция:



диоксифенилсульфон

Аналитические показатели синтанов-заменителей, выработанных из новолака и диоксидифенилсульфона, различаются незначительно. Достаточно сопоставимых данных, характеризующих дубящее действие этих препаратов, не опубликовано.

Типичными синтанами-заменителями танидов являются дубители ПЛ и СПС, синтезированные в ЦНИКП [103, 104].

11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА С СОЛЯМИ СУЛЬФОКИСЛОТ

Все сульфоароматические вещества, применяемые при выработке краснотубной кожи, не являются индивидуальными соединениями. Путем фракционирования можно всегда выделить из их состава молекулы различного размера, частицы, содержащие неодинаковое количество функциональных групп, и т. д. Интенсивность взаимодействия всех этих фракций с коллагеном не совпадает и, кроме того, для каждой разновидности молекул зависит от того, является ли соединение, сорбируемое белком, сульфоароматической кислотой или ее солью. Наименее адстрингентные фракции синтанов и лигносульфоновых кислот в солеобразном состоянии коллагеном вообще не сорбируются или связываются непрочно.

Это осложнение имеет большое значение, так как обработка коллагена сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом чаще всего производится при рН 3—5.

В этих условиях в растворе присутствуют или соли сульфоароматических соединений, или смеси этих солей с сульфокислотами.

Как было отмечено в начале главы, при взаимодействии белковых групп основного характера с солями сульфокислот рН раствора повышается вследствие образования ионов щелочи по уравнению:



Таким образом, в процессе реакции с белком количество свободной сульфокислоты, если таковая имелась в системе до взаимодействия, уменьшается. Этим объясняется то, что активная кислотность системы сильнее влияет на процесс взаимодействия между коллагеном и сульфоароматическими соединениями, чем на дубление танидами.

С повышением рН раствора сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта их связывание коллагеном уменьшается, вместе с тем ослабляется формирование объема дермы.

Влияние активной кислотности среды на реакцию между коллагеном и сульфоароматическими соединениями очень сильно проявляется при количественном анализе сульфосинтанов и сульфитцеллюлозных экстрактов при помощи гольевого порошка. Для

определения содержания фракций, сорбируемых коллагеном, сульфоароматические соединения, используемые в кожевенном производстве, подвергаются исследованию примерно в таких же условиях, как и растительные дубильные вещества, т. е. путем взбалтывания значительного избытка гольевого порошка с разбавленными растворами анализируемого материала [76].

Я. П. Беркман и А. И. Киприанов разработали аналитический метод раздельного определения сульфоароматических кислот и их солей в составе вспомогательных сульфосинтанов и показали, что в условиях анализа при помощи гольевого порошка эти соли коллагеном чаще всего не сорбируются [105].

Эти данные приводятся в табл. 216.

Таблица 216

Содержание сульфокислот, их солей и веществ, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, в различных вспомогательных сульфосинтанах

Вспомогательный сульфосинтан	Сульфокислот в %	Солей сульфокислот в %	Соединений, сорбируемых гольевым порошком
Из крезоло	26,45	21,86	31,5
„ нафталина	61,86	6,68	59,0
„ „ „ „	29,60	4,83	29,4
„ сырого антрацена	40,95	6,05	35,5
„ „ „ „	10,77	3,93	9,4

Если анализ вспомогательных сульфосинтанов производится в условиях, когда сульфокислоты полностью нейтрализованы, часть образовавшихся при этом солей все же гольевым порошком сорбируется. В растворах синтанов-заменителей таннидов количество веществ, поглощаемых гольевым порошком, изменяется в зависимости от активной кислотности среды в меньшей степени, чем при анализе вспомогательных продуктов, но все же вполне ощутимо.

Это показано на рис. 156 [99]. На этой кривой, изображающей изменение содержания веществ, сорбируемых гольевым порошком, имеется изгиб при рН 3. Он соответствует завершению нейтрализации сульфо-групп.

Анализы, результаты которых изображены на рис. 156, проводились при одинаковом соотношении между количеством гольевого порошка и сухого остатка синтана. Изменение этого соотношения влияет на кислотный режим взаимодействия даже в том случае, если не производится подкисления и подщелачивания раствора, содержащего соль сульфокислоты.

Согласно приведенной выше реакции взаимодействия, совершенно очевидно, что в результате повышения концентрации полностью или частично нейтрализованного синтана в аналитическом растворе активная кислотность системы будет уменьшаться. Это можно пояснить следующим примером.

Предположим, что для обездубливания применяется 6 г гольевого порошка на 100 см³ аналитического раствора. Так как 1 г коллагена связывает примерно 1 м-экв кислоты, общая кислотная емкость аналитической навески гольевого порошка 6 м-экв.

Примем, что исследуемый раствор содержит 0,2 г соли сульфокислоты с эквивалентным весом (на 1 группу SO₃H) 200. Следовательно, для обездубливания применяется 1 м-экв сульфоароматической соли и в результате ее фиксации белком, согласно выше-

приведенному уравнению, образуется такое же количество щелочи, часть которой несомненно связывается белком.

Допустим теперь, что в 100 см³ аналитического раствора содержится не 0,2, а 0,4 г, то есть 2 м-экв сульфоароматической соли. Так как все ее анионы могут быть фиксированы белковыми группами основного характера, в данной системе при этой реакции освобождается в 2 раза больше щелочи, чем в предыдущем примере, т. е. 2 м-экв. Кислотный режим взаимодействия в этом случае будет совершенно иным, чем до этого.

Если одновременно с сульфоароматической солью в растворе присутствует некоторое количество сульфокислоты, в результате вышеприведенной реакции произойдет ее частичная нейтрализация.

Поэтому концентрация аналитического раствора синтана или сульфитцеллюлозного экстракта много сильнее влияет на результаты определения количества веществ, сорбируемых гольевым порошком, чем содержание в исследуемом растворе таннидов. Это показано на рис. 157 [100]. Стабилизации кислотного режима взаимодействия между коллагеном и солями сульфоароматических кислот способствует введение в раствор какого-либо буфера, например ацетатного. Влияние такой добавки к анализируемому сульфосинтану также показано на рис. 157. Кривые на этом рисунке свидетельствуют о том, что уксусная кислота, которая сама интенсивно сорбируется коллагеном, в очень разбавленных аналитических растворах фенольного синтана-заменителя до некоторой степени препятствует фиксации анионов сульфокислоты. Однако вследствие стабилизации кислотного режима взаимодействия, снижения про-

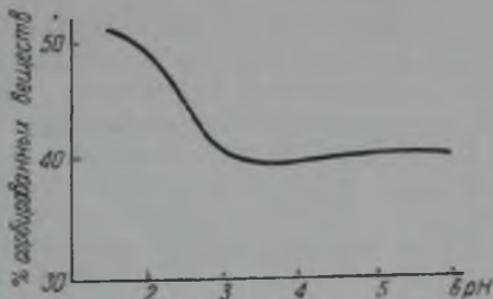


Рис. 156. Влияние pH на результаты анализа фенольного синтана

центного содержания фракции синтана, сорбируемой коллагеном, которое обычно происходит при увеличении аналитической концентрации, не наблюдается. Создание в растворе сульфосинтанов или сульфитцеллюлозного экстракта буферных смесей, например, путем нейтрализации до pH 7 при помощи NaOH или NH₄OH и последующего подкисления до pH 3,5—4 при помощи уксусной кислоты, очень сильно влияет на свойства продукта взаимодействия дермы с сульфитцеллюлозным экстрактом и сульфосинтанами (особенно с продуктами, относящимися к группе заместителей танидов).

Об этом свидетельствуют, например, результаты следующего опыта [100].

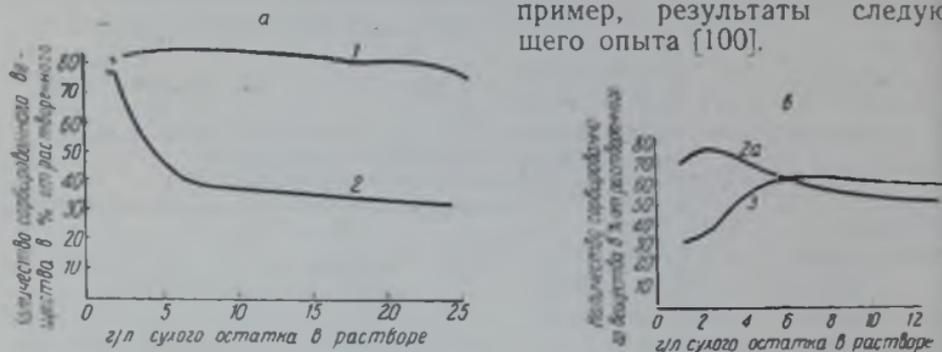


Рис. 157. Влияние соотношения между коллагеном гольевого порошка и растворенным веществом на их сорбцию при анализе экстракта каштана (1), сульфосинтанов при pH 3,6 (2 и 2а) и смеси одного из них с ацетатным буфером (3)

Сравнимые образцы плотного голья были погружены в раствор фенольного синтана-заместителя при pH 3,6. Половина образцов обрабатывалась в присутствии ацетатного буфера (0,1 N), а вторая — без этой добавки. Для сквозного прокраса образцов, выдубленных в буферном растворе, понадобилось 11 суток. После высушивания этого препарата он превратился в кожу с хорошо сформированным объемом и гладкой красноватой лицевой поверхностью.

Средние слои образцов, погруженные в раствор синтана, не содержащего буфера, остались непродубленными даже через 40 суток взаимодействия: произошел задуб. После высушивания поверхности (лицевой) слой этого препарата сделался ломким.

Результаты этого опыта, а также многие другие аналогичные наблюдения, свидетельствуют о том, что добавление буферных смесей к растворам синтанов-заместителей при их изготовлении или в момент применения еще больше приближает свойства этих продуктов к свойствам танидов.

12. ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФОСИНТАНОВ И СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ЭКСТРАКТА ПРИ ОБРАБОТКЕ КОЛЛАГЕНА ТАНИДАМИ

Данные, которые были приведены выше, показывают, что из всех сульфоароматических соединений, используемых при выработке кожи, дубящими веществами в полном смысле этого слова

являются только синтан-заменители таннидов. Именованная выдубленной кожей дерму, обработанную сульфитцеллюлозным экстрактом и вспомогательными сульфосинтанами, можно только условно, ввиду того что эти вещества почти не повышают температуры сваривания коллагена, снижают его устойчивость к действию протеолитических ферментов и в очень незначительной степени способствуют формированию объема продукта взаимодействия при его высушивании.

Это объясняется диспергирующим действием групп SO_3H в молекулах сульфоароматических соединений на тонкую структуру коллагена. Этот эффект может быть ослаблен и практически почти полностью компенсирован путем применения сульфосинтанов или сульфитцеллюлозного экстракта в сочетании с обработкой дермы такими дубящими веществами, как, например, соли хрома или танниды. Это дает возможность сократить расход растительных дубильных веществ и в некоторых случаях способствует ускорению процесса дубления.

В результате взаимодействия сульфитцеллюлозного экстракта или сульфосинтанов с коллагеном всегда происходит прочная блокировка всех или большей части белковых групп основного характера группами SO_3H структуры многоядерных сульфоароматических соединений.

При обработке дермы сульфосинтанами вспомогательного типа, так же как и лигносульфоновой кислотой, эта реакция является единственной или, во всяком случае, сильно преобладающей. Поэтому после насыщения кислотной емкости белка вследствие его взаимодействия с каким-либо соединением этого типа остальные с ним уже не реагируют. В этом можно убедиться, если, например, предварительно обработать дерму нафталиновым сульфосинтаном и затем сульфитцеллюлозным экстрактом [14].

Аналогичные результаты получаются также при изменении последовательности обработки коллагена теми же веществами. После взаимодействия дермы со смесями вспомогательных сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта она приобретает несколько большую пористость и термостойкость, чем после обработки каждым из этих соединений в отдельности. Об этом свидетельствуют данные табл. 217 [45].

Для сравнения в табл. 217 приведены показатели, характеризующие свойства исходного препарата, а также полученной из него кожи, обработанной экстрактом дубовой древесины.

Блокировка белковых групп основного характера, которая происходит вследствие взаимодействия с сульфосинтанами и сульфитцеллюлозным экстрактом, препятствует также молекулярному скреплению структуры коллагена путем добавления формальдегида [14]. Как было отмечено выше, температура сваривания дермы, обработанной НСНО, повышается на 17—20°. Если формализацию подвергается не голье, в продукт его взаимодействия с сульфо-

синтанами, температура сваривания увеличивается только на 1—4°.

Таблица 217

Свойства кожи овчины, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, синтаном Антраценовым Н и их смесями (рН 3,5)

Характеристика препарата	Суммарный удельный вес после сушки	Температура сваривания в °
Исходное голье	1,25	64,0
Кожа обработанная:		
сульфитцеллюлозным экстрактом (рН 3,5)	1,17	63,8
синтаном Антраценовым Н (рН 3,5)	1,21	62,2
смесью вышеупомянутых веществ (рН —3,5)	1,00	65,5
раствором экстракта дубовой древесины	0,55	73,0

Синтаны-заменители таннидов, в отличие от других сульфоароматических соединений, используемых при дублении кожи, фиксируются не только белковыми группами основного характера, но и в результате взаимодействия между фенольными гидроксильными и пептидными группами структуры коллагена. Поэтому содержание связанных веществ в коже, обработанной вспомогательными сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом, после дополнительного дубления синтанами-заменителями таннидов повышается, однако в меньшей степени, чем при дублении голья.

Аналогичное явление происходит и при сочетании обработки коллагена сульфоароматическими веществами вспомогательного характера с его дублением таннидами. Дополнительные мостики между смежными белковыми цепями, которые образуются вследствие взаимодействия молекул растительного дубильного вещества с пептидными группами структуры коллагена, до некоторой степени компенсируют диспергирующее действие сульфо-групп синтана. Важное значение имеет также то обстоятельство, что растворы таннидов и сопутствующих им примесей являются буферными системами. Поэтому образование ионов щелочи, которое происходит при взаимодействии белка с сульфоароматическими солями, при смешении этих последних с растительными дубильными экстрактами не приводит к резким изменениям кислотного режима системы.

Г. А. Арбузовым и П. Ф. Шипковым особенно подробно был исследован состав продуктов взаимодействия коллагена с сульфитцеллюлозным экстрактом и таннидами [62, 106, 107]. Обработка этими веществами проводилась в различной последовательности

(сульфитцеллюлозный экстракт, затем таннины и наоборот), а также их смесями. Для того чтобы рассчитать количество лигносульфоно-вой кислоты и таннидов, фиксированных одним и тем же препара-том гольевого порошка, помимо общего количества веществ, свя-занных белком, определялось также количество серы. Кислотный эквивалент сульфо-групп в структуре лигносульфоновой кислоты, фиксированной гольевым порошком при различных значениях рН, был определен отдельно. Оказалось, что в результате снижения активной кислотности системы количество фиксируемых анионов лигносульфоновой кислоты падает, но их средний эквивалентный вес растет (табл. 218).

Таблица 218

Средний эквивалентный вес (на 1 сульфо-группу) лигносульфоновой кислоты, фиксируемой гольевым порошком при разных значениях рН

рН раствора	Количество граммов фиксированных анионов лигносульфоновой кислоты на 100 г белка	Содержание серы в % от лигносульфоновой кислоты	Вес 1 экв. лигносульфоновой кислоты (в единицах молекулярного веса)
2	42,8	4,43	728
3	36,1	4,10	780
4	32,9	3,89	835
5	30,5	3,38	945
6	21,6	3,17	1010

Как уже было отмечено, менее адстрингентные фракции сульфокислот после их превращения в соли коллагеном не сорбируются. Данные табл. 218 подтверждают, что адстрингентность фракций лигносульфоновой кислоты зависит от их эквивалентного веса (на 1 сульфо-группу).

В табл. 219 приведены результаты опытов Г. А. Арбузова, характеризующие состав препаратов гольевого порошка, обработанных сульфитцеллюлозным и дубовым экстрактами [107].

Данные табл. 219 свидетельствуют о том, что таннины дуба вытесняют значительную часть анионов лигносульфоновой кислоты, предварительно фиксированных коллагеном. Фракция этих последних, сохраняющая связь с белком, до некоторой степени препятствует связыванию таннидов дуба. Общий привес гольевого порошка, предварительно обработанного сульфитцеллюлозным, а затем дубовым экстрактом, особенно при низких значениях рН, очень значителен.

При взаимодействии гольевого порошка со смесью этих экстрактов сильно снижается фиксация и таннидов, и анионов лигносульфо-вой кислоты.

Состав препаратов гольевого порошка, обработанных сульфитцеллюлозным и дубовым экстрактами

Условия обработки гольевого порошка	рН		Веществ, связанных со 100 г белка, в г			Изменение фиксации в % от связывания при индивидуальной обработке	
	I фазы обработки	II фазы обработки	всего	танин-дов	лигно-сульфо-новой кислоты	таниндов	лигносульфо-новой кислоты
Только экстрактом дубовой древесины	3	—	87,0	87,0	—	—	—
	4	—	72,1	72,1	—	—	—
	5	—	62,2	63,2	—	—	—
	6	—	58,2	58,2	—	—	—
Только сульфитцеллюлозным экстрактом	2	—	42,8	—	42,8	—	—
	4	—	32,9	—	32,9	—	—
	6	—	21,9	—	21,9	—	—
Обработка сульфитцеллюлозным экстрактом и дубука танидами дуба	2	3	91,2	66,2	25,0	-23	-42
	2	4	88,0	57,0	31,0	-21	-28
	2	5	87,3	60,5	26,8	-4	-37
	2	6	71,5	62,7	8,8	+7	-84
	4	3	107,0	88,7	18,3	+2	-44
	4	4	81,5	65,1	17,4	-7	-50
Обработка смесью дубового и сульфитцеллюлозного экстрактов	3	—	57,5	41,2	16,3	-53	-55
	5	—	38,3	30,9	7,4	-51	-76
	6	—	31,2	27,4	3,8	-53	-79
Дубление танидами дуба и дополнительная обработка сульфитцеллюлозным экстрактом	3	2	88,9	66,0	22,9	-24	-47
	5	2	76,3	54,9	21,4	-13	-50
	3	4	74,0	63,7	10,3	-27	-69
	5	4	61,7	52,1	9,6	-18	-71

Приведенные в табл. 219 данные характеризуют содержание в дерме веществ, устойчивых к промывке водой (прочно связанных). Если анализ кожи производится по ГОСТ, содержание анионов лигносульфоновой кислоты, связанных коллагеном, отличается от их дозировки по отношению к танидам не так сильно, как это вытекает из данных табл. 219. Это изображено на рис. 158 [87].

Дополнительная обработка сульфитцеллюлозным экстрактом препарата коллагена, предварительно выдубленного танидами, как это показано в табл. 219, приводит к их частичному вытеснению. Вместе с тем фиксация анионов лигносульфоновой кислоты очень сильно снижается.

Если дерму, выдубленную таннидами, перед обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом высушить, крупные молекулы лигносульфоновой кислоты в структуру коллагена вообще почти не проникают. Содержание их в таком продукте взаимодействия не превышает 3—4% от веса белка [14].

В период, предшествующий созданию современных скорых способов дубления, было предложено много методик выработки кожи с применением таннидов и сульфитцеллюлозного экстракта [41, 108, 109]. Как подсчитал Г. А. Арбузов, их использование дает возможность значительно снизить расход таннидов [107].

Показатели образующейся при этом кожи в большей или меньшей степени приближаются к характерным для фабрикатов, выдубленных растительными дубильными экстрактами без каких-либо добавок [88]. Гигротермической устойчивости, соответствующей требованиям ГОСТ на жесткие кожи и юфть, дерма, обработанная сульфитцеллюлозным экстрактом в комбинации с таннидами, обычно не приобретает [110].

В табл. 220 приводятся данные, характеризующие состав препаратов коллагена, обработанных в разной последовательности таннидами и продуктом конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом [14]. Расчет содержания этих веществ в гольевом порошке, как и в предыдущем опыте, производился по данным относительно количества серы.

Как показано в табл. 220, сочетание дубления таннидами с обработкой сульфосинтаном вызывает такие же изменения состава препарата, как и комбинирование растительных дубильных веществ с сульфитцеллюлозным экстрактом.

Вещество, используемое для последующей обработки, частично вытесняет ранее связанное и фиксируется в меньшем количестве, чем при взаимодействии с исходным препаратом коллагена. Это объясняется тем, что белковые группы основного характера являются центрами фиксации и таннидов, и сульфоароматических кислот. Поскольку возможно такое взаимное вытеснение, ясно, что энергия взаимодействия упомянутых выше функциональных групп белка с фенольными гидроксилами структуры таннидов и ионами RSO_3^- молекул сульфоароматических соединений является достаточно близкой.

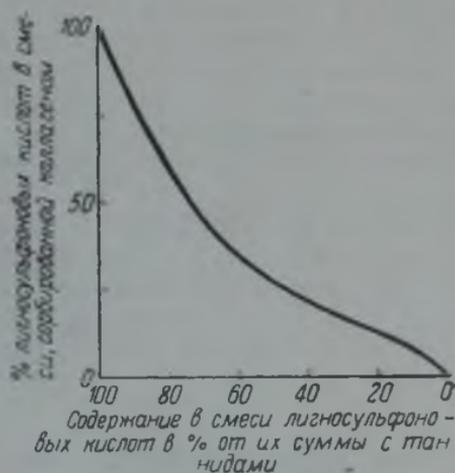


Рис. 158. Сорбция лигносульфоновых кислот из их смеси с таннидами мимозы

Состав препаратов гольевого порошка, обработанных нафталиновым синтаном и танидами

Таблица 220

Условия обработки		Веществ, связанных со 100 г белка, в г			Изменение фиксации в % от связывания при индивидуальной обработке	
I фаза	II фаза	всего	тани-дов	синтана	тани-дов	синтана
Таниды квебрахо, рН 5,6	—	63,1	63,1	—	—	—
Синтан, рН 1,5	Таниды квебрахо, рН 5,6	61,5	43,3	18,2	-31,2	-31,0
Таниды еловой коры, рН 4,2	—	78,7	78,7	—	—	—
Синтан рН 1,5	Таниды еловой коры, рН 4,2	86,8	70,3	16,5	-10,3	-37,4
Танин, рН 3,0	—	76,2	76,2	—	—	—
Синтан, рН 1,5	Танин, рН—3	74,7	56,1	18,6	-26,3	-31,0
Таниды квебрахо, рН 5,6	—	50,7	50,7	—	—	—
То же	Синтан, рН 1,5	58,4	42,4	16,0	-16,2	-39,3
Таниды еловой коры, рН 4,2	—	88,3	88,3	—	—	—
То же	Синтан, рН 1,5	81,5	58,3	23,2	-34	-11,9

Попытки дубления танидами в сочетании с вспомогательными сульфосинтанами очень многочисленны [9, 32, 111, 112, 113, 114, 115].

Как уже было отмечено в начале главы, дерма, обработанная вспомогательными сульфосинтанами в кислой среде, так же как и после пикелевания смесями NaCl и HCl, приобретает значительную пористость. В такой полуфабрикат таниды проникают очень быстро. Это свойство вспомогательных сульфосинтанов проявляется и в том случае, если их смешивают с раствором растительных дубильных веществ, что приводит также к пептизации танидных осадков.

П. С. Коноваленко и М. И. Хадык установили, что в результате совместной разварки синтана Антраценового Н и экстракта еловой коры этот последний приобретает способность к равномерному распределению в средних слоях плотной дермы [9]. Таким образом, устраняется характерное для танидов ели явление задуба.

Кожи, при дублении которых, помимо таннидов, используются вспомогательные сульфосинтаны, отличаются низкой гигротермической устойчивостью [33].

В результате пятилетнего хранения кож, выдубленных смесью, состоящей из 70—80% таннидов и 20—30% сорбируемых веществ сульфитцеллюлозного экстракта, разрывная прочность фабриката снизилась на 10—20% [88].

Как будет показано далее, это диспергирующее действие сульфогрупп на структуру коллагена удастся компенсировать путем дополнительного дубления солями хрома.

Сульфоароматические соединения, которые относятся к группе синтанов-заменителей таннидов, как показывает наименование этих продуктов, в целом ряде случаев используются при выработке кожи в смесях, содержащих более половины растительного экстракта, без какого-либо дополнительного дубления [88]. Аналитические показатели такой кожи и фабрикатов, полученных путем дубления растительными таннидами без всяких примесей, очень близки. При их хранении в течение 8—11 лет заметного уменьшения прочности не произошло [88].

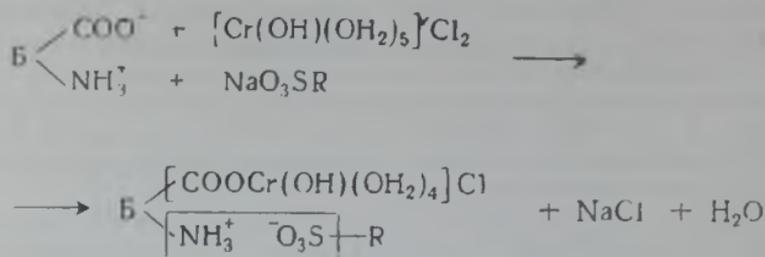
Большое количество синтанов-заменителей таннидов применяются для дубления в смеси с таннидами примерно с 1937 г. Сведений о преждевременном разрушении кожи, при выработке которой они были использованы, не имеется.

13. ДУБЛЕНИЕ ДЕРМЫ СОЛЯМИ ХРОМА, АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В СОЧЕТАНИИ С ОБРАБОТКОЙ СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ЭКСТРАКТОМ

В связи с тем, что продукт взаимодействия коллагена с вспомогательными сульфосинтанами и сульфитцеллюлозным экстрактом всегда обладает незначительной гигротермической устойчивостью, целесообразность сочетания обработки дермы этими материалами с хромированием совершенно очевидна. Из всех известных в настоящее время дубящих веществ основные соли хрома сильнее всего увеличивают устойчивость коллагена к нагреву во влажном состоянии.

Принципиальная возможность и значение сочетания дубления коллагена основными солями хрома с обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом или сульфосинтанами подтверждается тем, что эти последние реагируют с белковыми группами основного характера, в то время как важнейшими центрами фиксации комплексных катионов Cr^{3+} , Al^{3+} и др. являются карбоксильные группы остатков аспарагиновой и глютаминовой кислот.

Реакции с коллагеном солей сульфоароматических кислот и соединений хрома как бы взаимно дополняют друг друга. Это можно изобразить следующей схемой:



В структуре белка, подвергнутого комбинированному воздействию сульфоароматических соединений и основных солей хрома (а также алюминия и ряда других материалов), блокированы и положительно и отрицательно заряженные группы белковых цепей. Вместе с тем устраняется образование ионов сильной щелочи, обычно сопутствующее связыванию дермой сульфоароматических солей.

Закономерности комбинированной обработки коллагена дубящими неорганическими солями и вспомогательными сульфосинтаными и сульфитцеллюлозным экстрактом были подробно изучены в Советском Союзе.

В результате этих работ установлено, что реакция, схема которой была приведена выше, сильно усложняется вследствие координации сульфо-групп или других групп структуры сульфоароматических соединений во внутренней сфере хромового комплекса.

Это явление было изучено Л. П. Гайдаровым на примере смесей сульфитцеллюлозного экстракта и раствора основного сульфата хрома [116, 117].

Результаты опытов катафореза этих смесей приводятся в табл. 221 [117].

При вычислении эквивалентной концентрации лигносульфоновой кислоты принято, что ее эквивалентный вес (на 1 сульфо-группу) 500.

Данные табл. 221 подтверждают, что в результате координации полярных групп структуры лигносульфоновой кислоты во внутренней сфере хромового комплекса он приобретает отрицательный заряд. Только при значительном избытке хромовой соли в смеси с анионами лигносульфоновой кислоты некоторое количество хромовых комплексов сохраняет катионный характер и может быть изолировано от остальной массы растворимых частиц путем катафореза.

Обсуждая приведенные выше результаты, Л. П. Гайдаров высказывает предположение, что во внутренней сфере хромового комплекса координируются анионы не лигносульфоновой кислоты, а сопутствующих примесей, например уксусной или муравьиной кислоты. Взаимодействие с хромовыми солями также остатков и этих кислот, некоторое количество которых присутствует в сульфит-

Таблица 221

Влияние смешения сульфитцеллюлозного экстракта и сульфата хрома (осн. 29,6 и 44,9%) на знак заряда растворимых частиц

Концентрация соли лигносульфоновой кислоты		Направление переноса после образования смесей, содержащих основную соль хрома в количествах (в миллимолях одноядерных комплексов в 1 л)			
в г/л	в м. экв в 1 л	0	19,8	38	66
0	0	—	к катоду (слабо к аноду)	к катоду (слабо к аноду)	к катоду
2	4	к аноду	к аноду	к аноду	к аноду (коричневый раствор) и к катоду (зеленый раствор)
5	10	" "	" "	" "	
10	20	" "	" "	" "	
20	40	" "	" "	" "	к аноду

целлюлозном экстракте, не исключено. Тем не менее никаких доказательств невозможности образования хромлигносульфоновых комплексов в упомянутой выше работе не имеется.

Так как количество ионов карбоновых кислот в сульфитцеллюлозном экстракте, полученном из сульфитно-спиртовой барды, незначительно, преобладающей является координация во внутренней сфере хромового комплекса сульфо-групп и, может быть, также других полярных групп структуры лигносульфоновой кислоты.

При сочетании хромирования с обработкой дермы сульфитцеллюлозным экстрактом, помимо явлений, обусловленных втягиванием белковых карбоксилатов во внутреннюю сферу хромового комплекса, наблюдаются изменения, которые можно объяснить только координацией анионов лигносульфоновой кислоты.

Как было отмечено выше, сульфитцеллюлозный экстракт диффундирует в дерму довольно медленно, особенно при pH раствора > 3 .

Г. А. Арбузов показал, что устранение процесса образования ионов щелочи вследствие хромирования дермы перед обработкой солями лигносульфоновой кислоты способствует ускорению прокрашивания голья сульфитцеллюлозным экстрактом, особенно при pH 4,5 и 6,0 [118].

Данные, характеризующие связывание коллагеном соединений хрома и лигносульфоновой кислоты при обработке ими одного и того же препарата дермы, приведены в табл. 222 [118].

Таблица 222

Связывание коллагеном соединений хрома и лигносульфоновой кислоты при обработке ими одного и того же препарата дермы

Характеристика препарата	Содержание в препарате на 100 г белка в %		Водостойкость по методу Поварнина — Фариона в %	Содержание окиси хрома в препарате в % по отношению к Cr_2O_3 хромированного голя
	окиси хрома	лигносульфоновой кислоты		
Хромированное голяе (0,75% Cr_2O_3 от веса голяе, осн. 33%)	2,36	—	92,8	100
Голяе, выдубленное сульфитцеллюлозным экстрактом, без хромирования при pH:	2	—	69,2	0
	4,5	—	68,0	0
	6,0	—	52,0	0
Хромированное голяе, обработанное сульфитцеллюлозным экстрактом при pH:	2	1,87	86,3	79,2
	4,5	1,78	97,1	75,5
	6,0	1,65	99,0	70,0
Голяе, обработанное смесью сульфитцеллюлозного экстракта и хромовой соли (0,75% Cr_2O_3 от веса голяе) при pH:	2	0,30	79,5	12,7
	4,5	0,69	82,5	29,3
	6	0,69	79,8	29,3

Данные табл. 222 показывают, что анионы лигносульфоновой кислоты, так же как и отрицательно заряженные ионы других кислот, имеющих координационное сродство к Cr^{3+} , обладают способностью отщеплять хромовые комплексы, фиксированные коллагеном. Это происходит в результате замещения белковых карбоксилатов, координированных во внутренней сфере Cr^{3+} , сульфогруппами или иными группами структуры лигносульфоновой кислоты.

Если образование хромлигносульфоновых комплексов произошло до взаимодействия с коллагеном в результате смешения сульфитцеллюлозного экстракта и дубящей хромовой соли, эта последняя фиксируется коллагеном в очень незначительных количествах.

Результаты испытания термостойкости по методу Поварнина—Фариона свидетельствуют о том, что, несмотря на осложнения, обусловленные координацией анионов лигносульфоновой кислоты во внутренней сфере хромового комплекса, сочетание обработки коллагена сульфитцеллюлозным экстрактом с хромовым дублением имеет очень большое значение. Наименее эффективным способом хромирования является введение основной хромовой соли в раствор сульфитцеллюлозного экстракта. Предварительное хромовое дубление несомненно является более целесообразным, однако оно также приводит к снижению температуры сваривания дермы [119]. Это подтверждают, например, следующие примеры [120]:

Характеристика образца	Температура сваривания в °С
Голье	64
Голье, обработанное сульфитцеллюлозным экстрактом	63
Хромированная дерма (1% окиси хрома от голья)	95
Хромированная дерма, дополнительно обработанная сульфитцеллюлозным экстрактом	75
Голье, обработанное сульфитцеллюлозным экстрактом, дополнительно выдубленное хромом (1% окиси хрома от веса голья)	87
Голье, обработанное сульфитцеллюлозным экстрактом, дополнительно выдубленное основной солью алюминия (2% Al_2O_3 от веса голья)	84

Данные, которые приведены выше, показывают, что наиболее эффективным является последующее хромирование дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом. Это, несомненно, объясняется тем, что сульфо-группы молекул лигносульфоновой кислоты, фиксированных коллагеном, блокированы группами основного характера. Поэтому процесс образования хромлигносульфоновых комплексов при последующем хромировании проявляется в очень незначительной степени. Последующее хромирование дермы, обработанной сульфитцеллюлозным экстрактом, целесообразно также и потому, что это дает возможность полнее использовать дубящие соли хрома и способствует формированию объема фабриката.

Так как хромовое дубление дермы облегчает быструю диффузию в ее структуру сульфитцеллюлозного экстракта, а последующее хромирование повышает термостойкость и формирование объема кожи, И. Б. Басс рекомендует производить обработку солями хрома в два приема: до и после взаимодействия полуфабриката с лигносульфоновой кислотой [121]. В другом, более раннем, сообщении он указывает на целесообразность многократного чередования хромирования с обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом [122].

Присутствие в сульфитцеллюлозном экстракте солей кальция в случае взаимодействия с хромированным гольем в меньшей степени влияет на формирование объема дермы, чем в случае обработки образцов, не подвергнутых предварительному или последующему хромовому дублению [123].

К повышению термостойкости продукта взаимодействия коллагена и лигносульфоновой кислоты, помимо хромирования, приводит также дубление основными солями алюминия [120].

В результате работ, проведенных в Украинском научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности, установлено также, что обработку дермы сульфитцеллюлозным экстрактом можно использовать в сочетании с основными солями трехвалентного железа [124].

Применение для дубления кожи солей железа в этой комбинации, как и во всех других случаях, может привести к преждевременному разрушению коллагена. Как было отмечено, соединении:

железа являются очень активными катализаторами окисления белка. Установлено, что интенсивные сопряженные окислительные реакции возникают в случае одновременного присутствия в дерме солей железа и непредельных жиров. Аналогичный эффект может иметь место также при наличии в коже и других веществ, попадающих в нее случайно в процессе эксплуатации. Поэтому обнадеживающие результаты отдельных испытаний обуви с подошвой из кожи, выдубленной железолигноссульфовыми комплексами, не являются доказательством возможности их применения в кожевенном производстве.

Сказанное выше относится не только к методам комбинированной обработки дермы солями железа и сульфитцеллюлозным экстрактом, но и к аналогичным попыткам железного дубления в сочетании с воздействием на коллаген различных сульфосинтанов.

14. ХРОМОВОЕ ДУБЛЕНИЕ В СОЧЕТАНИИ С ОБРАБОТКОЙ ДЕРМЫ СУЛЬФОСИНТАНАМИ

При обработке одних и тех же препаратов коллагена солями хрома и углеводородными сульфосинтанами осложнения, обусловленные координацией сульфо-групп ароматических соединений во внутренней сфере хромового комплекса, проявляются в меньшей степени, чем при сочетании хромирования и воздействия лигносульфовых кислот. Это объясняется тем, что энергия связи этих последних с ионом-комплексобразователем выше, чем, например, у сульфокислот нафталина или антрацена, а также продуктов их конденсации с формальдегидом.

Тем не менее, если поместить в раствор соединений такого типа свежесажденную гидроокись хрома или нерастворимую в воде соль этого металла основностью $66\frac{2}{3}\%$, можно обнаружить сорбцию значительных количеств сульфокислоты [15, 125]. В том, что возникшие таким образом комплексные соединения имеют меньшую прочность, чем лигносульфонатохромиаты, можно убедиться, если подвергнуть хромовую кожу обработке избытком продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида концентрации 20% [125].

После такого воздействия на свежевыдубленную и невысушенную хромовую кожу при pH 3,5 и температуре 67° в течение 2 недель, в раствор перешло только 10,5% фиксированной хромовой соли.

Аналогичная обработка при комнатной температуре привела к удалению только 7,75% хрома, связанного кожей. Поэтому температура сваривания хромированной дермы после дополнительной обработки углеводородными сульфосинтанами снижается в меньшей степени, чем после взаимодействия с сульфитцеллюлозным экстрактом.

Применение незначительного количества нейтрализованного нафталинового синтана в качестве добавки при хромовом дублении

сообщает коже большую полноту, особенно если в системе одновременно присутствует формиат или фталат натрия [126, 127].

В связи с тем, что углеводородные сульфосинтаны связываются с коллагеном в сравнительно небольшом количестве (около 20% от веса белка), было предложено их применение в сочетании с предварительным хромовым дублением только при выработке мягких кож [128].

С точки зрения рационального использования хромовых солей предварительное хромирование дермы, предназначенной для обработки углеводородным сульфосинтаном, является значительно более целесообразным, чем хромирование в растворе этого материала. Метод изготовления таких смесей, получивших наименование бестан, в крупном заводском масштабе путем восстановления хром-пика в растворе нафталинового или антраценового сульфосинтанов был предложен Я. П. Беркманом и А. И. Киприановым [129]. По данным Я. П. Беркмана, можно подсчитать, что из раствора бестана в дерму переходит не более 50% хромовой соли [130]. Если обработка проводится при низких значениях рН, количество хрома, сорбируемого дермой из раствора бестана, незначительно. Такой фабрикат при эксплуатации обуви быстро разрушается [131].

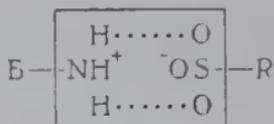
Сочетание хромирования с обработкой голяя вспомогательными сульфосинтанами фенольного типа не изучено. Однако можно полагать, что анионы сульфокислот многоядерных фенолов обладают не меньшим координационным сродством к хромовому комплексу, чем анионы лигносульфоновой кислоты. Известно, что многие оксисульфосоединения ароматического ряда образуют окрашенные или труднорастворимые внутриклеточные соединения с ионами металлов и поэтому применяются в аналитической химии [132].

Кожы, выдубленные солями хрома в комбинации с вспомогательными сульфосинтанами или сульфитцеллюлозными экстрактами, имеют ряд недостатков. Они тоньше фабрикатов таннидного дубления и обладают повышенной влагоемкостью и водонепроницаемостью. Чтобы парализовать диспергирующее действие на структуру коллагена большого числа сульфо-групп и предохранить дерму от преждевременного разрушения при эксплуатации, кожи указанной выше типа должны содержать большое количество фиксированной хромовой соли. Физические свойства такого фабриката очень сильно отличаются от свойств кожи после дубления таннидами. Все эти недостатки кожи, обработанной вспомогательными синтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом в сочетании с хромированием, в значительной степени устраняются при использовании тройной комбинации: а) дубящие соли хрома; б) танниды; в) сульфоароматические соединения, прочно фиксируемые коллагеном (синтаны, сульфитцеллюлозный экстракт, а также их смеси).

Принципы применения таких тройных комбинаций при дублении рассматриваются в следующей главе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди различных групп структуры органических веществ сульфо-группа отличается рядом специфических особенностей. Она сообщает им растворимость в воде и характер сильного электролита. С белковыми группами основного характера сульфокислоты или их соли образуют слабо диссоциированные соединения. Это можно объяснить тем, что, помимо ионной связи, при этом образуются дополнительные водородные мостики:



Их упрочнению способствует наличие в молекуле цепей сопряженных двойных связей, например конденсированных ароматических циклов. Так же как и в соединениях фенольного характера, не содержащих групп SO_3H , которые были рассмотрены в предыдущей главе, к аналогичному увеличению прочности водородных связей приводит соединение ароматических ядер посредством группы $-\text{CH}_2-$, а также некоторых других мостиков, несмотря на образование разрыва в цепи сопряжения.

Поэтому, в отличие от сульфокислот бензола, нафталина и их простейших производных, продукты сульфирования антрацена или, например, дисульфодинафтилметан образуют с белковыми группами основного характера соединения, которые путем промывания водой разрушить не удастся. Если во взаимодействии с белком участвуют соли сульфокислот, попутно образуются ионы щелочи и активная кислотность системы уменьшается.

Вследствие подавления диссоциации белковых групп основного характера, т. е. по тем же причинам, как после пикелевания, продукт реакции коллагена и сульфоароматических кислот в воде не набухает, а также приобретает значительную пористость, которая сохраняется и после высушивания.

Благодаря диссоциации белковых карбоксилов этот эффект при $\text{pH} > 3-4$ исчезает и сменяется дополнительным набуханием дермы, обработанной солями сульфоароматических кислот.

В результате прочной блокировки белковых групп основного характера сульфо-группами структуры многоядерных ароматических соединений коллаген теряет способность связывать сильные кислоты более простого строения. Изоионная точка белка, обработанного сульфоароматическими соединениями, сильно повышается, а изоэлектрическая — падает до $\text{pH} 3$ и ниже.

Кривые потенциометрического титрования белков сульфокислотами иногда используются для характеристики свободной энергии их взаимодействия. Однако форма этих кривых не дает

возможности судить об устойчивости продукта реакции к промывке водой.

Вследствие фиксации в структуре дермы органических соединений, содержащих ион RSO_3^- , интенсивность взаимодействия смежных молекул белка сильно ослабляется. Это проявляется в снижении температуры сваривания коллагена и уменьшении его устойчивости к кислотному или ферментативному гидролизу. Если в частице ароматического соединения присутствует не одна, а несколько сульфо-групп, между молекулярными цепями белка в продукте взаимодействия образуются дополнительные мостики. Однако отмеченное выше диспергирующее действие сорбированных ионов RSO_3^- при этом не исчезает, хотя проявляется несколько слабее. При наличии в одном и том же ароматическом ядре и сульфо- и оксигруппы способность этой последней к образованию прочных водородных связей с пептидными группами белка, характерных для продуктов взаимодействия коллагена с многоядерными фенолами (например, танидами), подавляется.

Несмотря на диспергирующее действие многоядерных сульфоароматических соединений, сорбированных коллагеном, они используются в процессе дубления кожи.

Это объясняется: а) необходимостью сокращения расхода растительных дубильных экстрактов; б) несложностью операций синтеза и низкой стоимостью сульфоароматических соединений; в) способностью многоядерных сульфоароматических соединений, смешанных с растворами растительных дубильных веществ, пептизировать выпавшие из них осадки, а также облегчать и ускорять диффузию танидов в дерму; г) возможностью ослабления диспергирующего действия сульфоароматических соединений на коллаген путем усовершенствования методов синтеза, а также их применения в сочетании с различными дубящими веществами.

Сульфоароматические вещества, используемые в кожевенном производстве, можно классифицировать следующим образом:

I. Соединения, совсем не содержащие фенольных окси-групп или содержащие их в очень незначительном количестве:

а) вспомогательные сульфосинтаны из углеводов, а также иных исходных продуктов нефенольного характера;

б) сульфитцеллюлозный экстракт.

II. Соединения фенольного характера:

а) вспомогательные сульфосинтаны фенольного типа;

б) синтаны-заменители танидов.

Вспомогательные сульфосинтаны нефенольного характера чаще всего синтезируются из сырого антрацена путем его сульфирования, а также из нафталина. В этом последнем случае сульфокислоты приобретают способность прочно фиксироваться белком только после связывания нескольких нафталиновых ядер посредством метиленовых и некоторых других мостиков.

Состав всех технических продуктов этого типа неоднороден. Они фиксируются коллагеном очень прочно в количестве, не превышающем 25% от веса белка. Дерма, обработанная вспомогательными сульфосинтанами, обладает очень низкой температурой сваривания и, что особенно важно, низкой гигротермической устойчивостью.

При обработке дермы сульфитцеллюлозным экстрактом коллагеном фиксируется лигносульфоновая кислота. Она образуется из лигнина в процессе сульфитной варки целлюлозы. Число свободных фенольных гидроксильных групп в структуре лигносульфоновой кислоты не превышает 1 на 3—4 ароматических ядра. Сульфогруппы расположены не в этих последних, а в боковых цепях. Один ион $R-SO_3^-$ приходится примерно на 2 фенилпропановых остатка в частицах лигносульфоновой кислоты. Вес молекул этого соединения очень разнообразен. Он колеблется в пределах от 1000 до 20 000. Сульфитцеллюлозный экстракт вырабатывается или из отходов щелоков, остающихся после сульфитной варки целлюлозы, или из сульфитно-спиртовой барды, которая образуется после сбраживания щелока и отгонки спирта. Большее количество веществ, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, содержится в щелоке, который остается после получения мягкой целлюлозы.

Эквивалентный вес лигносульфоновой кислоты (на 1 сульфогруппу) значительно выше, чем в молекулах вспомогательных сульфосинтанов углеводородного типа. Поэтому в результате обработки голья сульфитцеллюлозным экстрактом в структуре коллагена фиксируется до 50% лигносульфоновой кислоты от веса белка.

В толщу дермы сульфитцеллюлозный экстракт диффундирует при $pH > 3$ медленнее, чем таннины.

Продукт взаимодействия коллагена и лигносульфоновой кислоты обладает незначительной термической и ферментативной устойчивостью.

На свойства дермы, обработанной лигносульфоновой кислотой, влияют также сопутствующие этой последней вещества. При наличии в растворе солей кальция сухой остаток сульфитцеллюлозного экстракта сорбируется коллагеном интенсивнее, чем в присутствии ионов натрия или аммония. Однако диспергирующее действие на структуру коллагена Ca^{2+} , как и катионов других щелочно-земельных металлов, в сочетании с аналогичным эффектом, обусловленным фиксацией лигносульфоновой кислоты, приводит к снижению температуры сваривания дермы и ослаблению формирования ее объема при высушивании.

Поэтому при выработке сульфитцеллюлозного экстракта из щелока или сульфитно-спиртовой барды обычно производится удаление соединений кальция осаждением в виде гипса или мела.

Если вспомогательные сульфосинтаны синтезируются путем конденсации с альдегидом фенолсульфокислот, в процессе этой обработки происходит частичное десульфирование. При этом из сульфо-

кислот фенола и его гомологов при конденсации HCHO, наряду с двухъядерными молекулами, образуются трех-, четырех- и пяти-ядерные, в структуре которых имеются только две сульфогруппы.

Сложные смеси возникают также при получении вспомогательного сульфосинтана путем обработки фенолальдегидной смолы концентрированной серной кислотой при эквимолярной дозировке этой последней по отношению к исходному, неконденсированному оксибензолу.

Несмотря на содержание большого числа ароматических оксигрупп, вспомогательные сульфосинтаны фенольного типа фиксируются коллагеном главным образом при помощи ионов RSO_3^- . Образующийся при этом продукт взаимодействия не защищен от гидролиза.

Ослабление диспергирующего действия на белок сульфо-групп структуры вспомогательных синтанов фенольного типа может быть достигнуто заменой сульфонирования обработкой сульфитом и формальдегидом. При этом образуются соединения, содержащие сульфо-группу не в ароматическом ядре, а в боковой цепи. Этим путем удастся синтезировать продукты, которые сообщают коллагену более высокую температуру сваривания, чем фенольные синтаны, при получении которых была использована серная кислота.

Общим признаком всех синтанов-заменителей танидов является то, что в их структуре количество фенольных ядер значительно превышает число сульфо-групп. Такие соединения синтезируются путем:

а) сульфирования фенолальдегидных смол минимальным количеством серной кислоты, достаточным для обеспечения растворимости продукта (0,15—0,5 молей H_2SO_4 на 1 моль исходного неконденсированного фенола);

б) обработкой такими же дозами сульфита в присутствии формальдегида;

в) диспергирования фенолальдегидных смол или полиоксидиарилсульфонов в сульфоароматических соединениях (например, вспомогательных сульфосинтанах, а также в сульфит-целлюлозных экстрактах) и последующей конденсацией этой смеси с формальдегидом.

В молекулы синтанов-заменителей танидов сульфо-группы вводятся в меньшем количестве, чем число ароматических ядер, и только для обеспечения их растворимости в воде. Часть фенольных гидроксильных групп их структуры обладает такими же свойствами, как оксигруппы молекул растительных дубильных веществ. Поэтому синтаны-заменители танидов связываются с коллагеном не только вследствие насыщения его кислотной емкости сульфо-группами, но и в результате взаимодействия между фенольными гидроксильными группами —CO—NH— белка.

На свойства дермы, обработанной синтанами-заменителями танидов, сульфо-группы их структуры влияют значительно меньше,

чем на продукт взаимодействия коллагена с сульфоароматическими соединениями, в структуре которых число сульфо-групп и фенольных ядер примерно совпадает.

После дубления голья синтанами-заменителями танидов температура сваривания дермы достигает 80°. Она съезживается при высыхании примерно так же, как после обработки растительными дубильными веществами.

В связи с тем, что растворы сульфоароматических кислот имеют очень низкое значение pH, они используются при обработке коллагена в частично или полностью нейтрализованном состоянии. Поэтому в процессе взаимодействия дермы с сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом при $\text{pH} > 2,5-3$ в растворе образуются ионы щелочи, уменьшающие активную кислотность системы. Одним из следствий этого процесса является уменьшение количества веществ, сорбируемых гольевым порошком, из раствора синтанов или сульфитцеллюлозного экстракта в условиях анализа даже при незначительном увеличении навески исследуемого препарата.

Стабилизация кислотного режима взаимодействия между коллагеном и солями сульфоароматических кислот путем введения в систему буферных смесей способствует ускорению диффузии в толщу дермы синтанов-заменителей танидов и улучшает свойства выдубленной ими кожи.

Путем сочетания обработки коллагена растительными дубильными веществами и сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом диспергирующее действие на структуру белка сульфо-групп, сорбируемых дермой, в значительной степени ослабляется. Поскольку в связывании танидов участвуют белковые группы основного характера, которые блокируются и при взаимодействии с сульфоароматическими соединениями, на фиксацию этих веществ коллагеном при их совместном применении влияют условия обработки.

Дубящий препарат, используемый вторым, частично вытесняет ранее связанный коллагеном, но фиксируется в меньшем количестве, чем при взаимодействии с исходным белком.

В дерму, обработанную вспомогательными сульфосинтанами, таниды диффундируют очень быстро.

Ускорение прокраса происходит и при взаимодействии со смесью этих веществ.

Положительно заряженные, дубящие соединения Cr^{3+} и анионы сульфоароматических солей реагируют с различными функциональными группами структуры белка. Кроме того, хромирование коллагена в значительной степени парализует диспергирующее действие сульфо-группы на его структуру. Поэтому сочетание обработки дермы сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом с хромовым дублением в ряде случаев приводит к образованию хорошо сформированной кожи, обладающей достаточной термостойкостью.

При сочетании хромирования голя с обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом процесс сильно усложняется вследствие координации анионов лигносульфоновой кислоты во внутренней сфере хромового комплекса. Поэтому сульфитцеллюлозный экстракт растворяет значительное количество соединений хрома, фиксированных коллагеном. При использовании для обработки коллагена смеси лигносульфоновой кислоты и солей хрома фиксация этих последних очень незначительна. Дубящее действие соединений Cr^{3+} при их сочетании с обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом сильнее всего проявляется при последующем хромировании.

Вспомогательные сульфосинтаны углеводородного типа обладают меньшим координационным сродством к хромовому комплексу, чем лигносульфоновая кислота. Однако при дублировании продуктами типа бестан (хромовыми солями углеводородных синтанов) достигается значительно худшая фиксация соединений Cr^{3+} , чем при разделении хромирования дермы и обработки синтаном.

Из различных способов использования сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта для обработки кожи наиболее целесообразным является их применение в сочетании с хром-таннидным дублированием.

Использованная литература к главе XIV

1. Коноваленко П. С., Михайлов А. Н., Пищулина А. Ф., Мендлина Н. Г., Сборник «Дубильные материалы СССР», т. 4, 1936, стр. 307.
2. Коноваленко П. С., Арбузов Г. А., Пищулина А. Ф., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 9, 1937, стр. 33.
3. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 1950.
4. Терентьев А. П., Казицына Л. А., Суворова С. Э., «Журнал общей химии», т. 19—1951, 1949.
5. Богданов С. В., Труды совещания по циклическому сырью, изд. Академии наук СССР, 1936, стр. 217.
6. Иоффе И. С., Сульфирование органических веществ, Ленинград, 1944.
7. Сьютер Ч., Химия органических соединений серы, ч. I, II и III, Иноиздат, 1950—1951.
8. Беркман Я. П. (ред.), Сборник «Советские синтетические дубители», Укр-гизместпром, 1935.
9. Коноваленко П. С. и Хадык М. И., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11, 1935, стр. 694.
10. Воюцкий С. С. и Дятлов Г. А., Справочная книга по производству дубильных экстрактов, ч. I и II, Гизлегпром, 1938.
11. Михайлов А. Н. (ред.), Синтетические дубители (Обзоры), изд. ВНИТО-кожобувмех, 1947.
12. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
13. Клотц И., сборник «Аминокислоты и белки», Иноиздат, 1952.
14. Gustavson K. H., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939; K. Z., 103—43, 1943; Teknisk Tidskr., 1943, № 7, стр. 59 k—64 k; Ingeniors Vetenskaps Akademien, № 177, 1944; JALCA, 1947, стр. 313; 1949, стр. 321; 1950, стр. 789.
15. Otto G., Felzmann C., Coll., 1933, стр. 373 и 584; Colloquiumsber., Darmstadt, 1949, № 5, стр. 34; Das Leder, 1951, стр. 281.

16. Блок Р. и Боллинг Д., Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, Иноиздат, 1949.
17. Spreeman J. V., JALCA, 1947, стр. 271.
18. Порай-Кошиц А. Е., Избранные труды, издание Академии наук СССР, 1949.
19. Кутянин Г. И., «Легкая промышленность», № 8, 1948, стр. 27.
20. Беркман Я. П. и Савицкий А. Я., «Журнал прикладной химии», т. VIII—135, 1935.
21. Кутянин Г. И., «Легкая промышленность», № 4, 1948, стр. 22.
22. Merrill H., JALCA, 1948, стр. 481.
23. Пасынский А. Г., «Журнал общей химии», т. XVI—1449, 1946.
24. Steinhart R., Fuggitt H., Haggis M., J. Res. N.B.S., т. 24—35, 1940; т. 25—519, 1940; т. 26—293, 1941; т. 28—191 и 201, 1942; т. 29—315, 1942; т. 30—123, 1943.
25. Meggy V. A., Frölich H., J. Soc. Dyers and Col., 1950, стр. 510; Mell. Textilber., 1951, стр. 307.
26. Пасынский А. Г., Сборник «Совещание по белку», изд. Академии наук СССР, 1948, стр. 64.
27. Френкель П. Я. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 44.
28. ГОСТ 938-45. Кожевенные фабрики, правила приемки и испытаний.
29. Беркман Я. П., Пути развития производства и применения синтетических дубящих веществ, изд. ЛООНИТОкож, 1939.
30. Михайлов А. Н., Сборник «Физико-химия коллагена, танинов и процессов дубления», Гизлегпром, 1941, стр. 162.
31. Поварнин Г. Г., Коноваленко П. С., Бородина О. Я. и Пищулина А. Ф., Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1935.
32. Беркман Я. П. и Бабун В. П., сборник «Советские синтетические дубители», 1935, стр. 184.
33. Михайлов А. Н., Бреслер С. М. и Садовников Н. Л., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», № 11, 1939, стр. 27.
34. Михайлов А. Н., Коллоидная химия танинов, Гизлегпром, 1935.
35. Воюцкий С. С., Рациональные методы очистки и сульфитирования растительных дубильных экстрактов, Гизлегпром, 1937.
36. Маслов И. Г., Кожевенное производство, 2 изд., Гизлегпром, 1952.
37. Труды совещания по циклическому сырью, изд. Академии наук СССР, 1936.
38. Михайлов А. Н. (ред.), Синтетические дубители (Обзор журнальной и патентной литературы), изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
39. Полляк Л., Применение сульфитцеллюлозных экстрактов (Обзор), изд. НИТОкожобувмех, 1945.
40. Резник Л. Я., Сульфитцеллюлозные экстракты, Гизлегпром, 1935.
41. Ph. Chen, Syntans and Newer Methods of Tanning, 1950.
42. Binko I. в книге V. Kubelka, Trisliva rostlinna, Brno, 1941.
43. Balfe M. и др., Manufacture and practical application of German synthetic tanning materials, изд. Hobart, 1947.
44. Поварнин Г. Г., Сборник работ ЦНИКП, № 3, 1934, стр. 126.
45. Михайлов А. Н., Бюллетень «Новости техники в кожевенном производстве», № 2, 1947, стр. 14.
46. Беркман Я. П., «Легкая промышленность», № 6, 1945, стр. 23.
47. Кафтанов С. В. (ред.), Общая химическая технология топлива, М., 1947.
48. Беркман Я. П., сборник «Советские синтетические дубители», Укргизместпром, 1935, стр. 30.
49. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1950.
50. Кутянин Г. И., «Легкая промышленность», № 11—12, 1946, стр. 40; № 4, 1948, стр. 22; № 5, 1949, стр. 14.
51. Moeller W., Pollak L., Smaic M., Coll., 1917, стр. 74; 1918, стр. 257; 1921, стр. 236.
52. Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 118.

53. Беркман Я. П., Бабун В. П., Сборник «Советские синтетические дубители», Укргизместпром, 1935, стр. 229.
54. Красухин М. Н., «Легкая промышленность», № 10, 1952, стр. 38.
55. Беркенгейм А. М., Химия и технология лекарственных препаратов, ОНТИ, 1938.
56. Беркман Я. П., «Промышленность органической химии», т. 5—251, 1938.
57. Коноваленко П. С., «Кожевенно-обувная промышленность СССР», 1936, прилож. 1, стр. 41.
58. Li J., Vrago G., JALCA, 1927, стр. 580; Coll. 1932, стр. 338; 1933, стр. 772.
59. Никитин Н. И., Химия древесины, изд. Академии наук СССР, 1951.
60. Шорыгина Н. Н., Кефели Т. Я. и Семечкина А. Ф., «Журнал общей химии», т. 17—2058, 1947; т. 18—528, 1948; «Гидролизная промышленность», № 2, 1948, стр. 6; Доклады Академии наук СССР, т. 64, стр. 689, 1949.
61. Plarreg I., Colloquiumsberichte, Darmstadt, т. 5—1949, стр. 60.
62. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлеглом, 1941.
63. Арбузов Г. А., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
64. Красникова Н. С., Сборник «Дубильные материалы СССР», т. 4, 1936.
65. Якимов П. А., «Вестник кожевенной промышленности», № 12, 1929, стр. 695.
66. Мендлина Н. Г., Сборник «Дубильные материалы СССР», т. 4, 1936, стр. 165.
67. Бородин О. Я., Сборник работ ЦНИКП, № 4, 1934, стр. 98.
68. Лютин Л. В., Физико-химические основы технологии коллоидных графитовых препаратов, ОНТИ, 1935; Коллоидно-химические основы применения глинистых растворов в буровой технике, Госгеоллиздат, 1941; Стабилизация минеральных суспензий, Госгеоллиздат, 1947.
69. Хвала А., Химические вспомогательные вещества в текстильной промышленности, Гизлеглом, 1948.
70. Эйгелес М. А., Исследования по флотации неметаллических ископаемых, Госгеоллиздат, 1947.
71. Ребиндер П. А. и Сегалова Е. Е., «Природа», № 12, 1952, стр. 45.
72. Шехтер А. Б., Серб-Сербина Н. И. и Ребиндер П. А., «Доклады Академии наук СССР», т. 89—129, 1953.
73. Mauthé G., Das Leder, № 12, 1951.
74. Врагова Т. М., Михайлов Н. М. и Сметкин А. И., Производство литейных концентратов из сульфитно-спиртовой барды, 1947.
75. Шарков В. И., Гидролизное производство, т. II, Гослесбумиздат, 1948.
76. Всесоюзный Единый Метод исследования в кожевенном производстве (ВЕМ), Анализ дубильных материалов и экстрактов, Гизлеглом, 1939.
77. Sohn A., Das Leder, 1951, стр. 207.
78. Хадык М. И., Воюцкий С. С., Павлович П. И., Михайлов А. Н., Резник Л. Я., Каратеев А. В., Коноваленко П. С. и Майзель М. М., Технология дубильных экстрактов, Гизлеглом, 1935.
79. Резник Л. Я. и Скляр А. З., Сборник «Дубильные материалы СССР», т. III, 1934.
80. Егоркин Н. И., Якимов П. А., «Вестник кожевенной промышленности», 1928, № 1, стр. 24; № 2—3, стр. 93; 1929, № 6, стр. 340.
81. Арбузов Г. А. и Зихерман И. Я., Сборник рефератов из работ ЦНИКП, № 1, 1929, стр. 41.
82. Арбузов Г. А. и Шипков П. Ф., Сборник рефератов из работ ЦНИКП за 1929 г., стр. 44.
83. Арбузов Г. А., Сборник работ ЦНИКП, № 1, 1933, стр. 35.
84. Коротеев Т. И., «За овладение техникой в кожевенном производстве», № 10, 1932, стр. 35.
85. Жемочкин А. И., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1929, стр. 49.
86. Басс И. Б., «Вестник кожевенной промышленности», № 1, 1931, стр. 43; № 10, 1931, стр. 461; № 11—12, 1931, стр. 523.

87. Grassman W., Coll., 1935, стр. 521; 1937, стр. 145.
88. Stather F., Coll., 1937, стр. 193 и 570; 1940, стр. 49; 1941, стр. 217 и 297; 1943, стр. 210; JALCA., 1952, стр. 664; *Gerbereichemie und Gerbereitechnologie*, 1948.
89. Masner L., Coll., 1935, стр. 439.
90. Lollar R., JALCA., 1947, стр. 232.
91. Михайлов А. Н. и Когенман С. М., Сборник „Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления“, Гизлегпром, 1941.
92. Беркман Я. П., Труды конференции по кожевенной технологии, изд. ВНИТОкожобувмех, 1947.
93. Цветкова Н. А., Бреслер С. М. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950, стр. 117.
94. Тищенко Д. Е., „Журнал прикладной химии“, № 5, 1948.
95. Осипенко Ф. и Липкина Е., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, 1934, стр. 472.
96. Хадык М. П., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 3.
97. Schütte H., Eckgram G., Stiasny Festschrift, 1937, стр. 370; *Svensk Kemisk Tidskr.*, 62—113, 1950.
98. Meunier L., *Bull. Soc. Chim*, т. 126—732, 1927.
99. Сметкин А. И., „Легкая промышленность“, № 6—7, 1946.
100. Küntzel A., Coll. 1940, стр. 441, 455; *Colloquiumsberichte, Darmstadt*, № 2, 1948, стр. 18; № 5, 1949, стр. 3; *Das Leder*, 1950, стр. 206 и 251; 1951, стр. 127.
101. Беркман Я. П., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 7, 1937, стр. 42.
102. Беркман Я. П., Авторское свидетельство № 54203 от 22-V-38.
103. Научно-исследовательские работы за 1949 г., Аннотации, Гизлегпром, 1951.
104. Коноваленко П. С., „Легкая промышленность“, № 2, 1952, стр. 33.
105. Беркман Я. П., и Киприанов А. И., Рациональный анализ синтетических дубителей, Изд. НТУ ВСНХ УССР, 1927.
106. Арбузов Г. А. и Шипков П. Ф., Сборник рефератов из работ ЦНИКП за 1929 г. № 1, стр. 44.
107. Арбузов Г. А., Сборник работ ЦНИКП, № 9, 1936, стр. 100.
108. Жемочкин А. И., „Вестник кожевенной промышленности“, № 8, 1928, стр. 368.
109. Жемочкин А. И. и Русаков М. Г., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 38.
110. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия танидов, ЦНИКП, 1940.
111. Рамм С. Н., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 2, 1931, стр. 102.
112. Бабун В. П., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 1, 1939, стр. 30.
113. Пальцев Ф. Т., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 10, 1939, стр. 37.
114. Вайсберг И. Е. и Овруцкий М. Ш., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 5, 1934, стр. 280.
115. Коноваленко П. С. и Фукс М. Г., Сборник по обмену опытом (Наркомстпром), 1936.
116. Гайдаров Л. П., „Легкая промышленность“, № 6, 1949.
117. Гайдаров Л. П., „Легкая промышленность“, № 7, 1949, стр. 18.
118. Арбузов Г. А., Сборник работ ЦНИКП, № 6, 1934, стр. 16.
119. Курайтис С. А., „Легкая промышленность“, № 1, 1949, стр. 16.
120. Бреслер С. М., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 134.
121. Басс И. Б., „Легкая промышленность“, № 7—8, 1943.
122. Басс И. Б., Френкель М. Д., „Легкая промышленность“, № 5, 1941, стр. 47.
123. Бреслер С. М., Михайлов А. Н., Рефераты научно-исследовательских работ ЦНИКП, № 3, 1946, стр. 13.

124. Никишин В. Н., Белкин Г. М. и Боярский М. И., Сборник „Железосульфитпеллюлозное дубление“, Укргизместпром, 1940.
125. Riegse J. JALCA, 1942, стр. 544.
126. Фокина Н. С., Буланже И. Н. и Котов М. П., „Легкая промышленность“, № 12, 1951, стр. 32.
127. Theis E. R., JALCA, 1952, стр. 219.
128. Беркман Я. П. и Бабун В. П., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 11, 1936, стр. 38.
129. Беркман Я. П. и Киприанов А. Н., Патенты, № 11154, и № 12219.
130. Беркман Я. П., Сборник „Советские синтетические дубители“, Укргизместпром, 1935, стр. 30.
131. Котов М. П., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 5, 1934, стр. 280.
132. Кульберг Л. М., Органические реактивы в аналитической химии. Госхимиздат, 1950.

ГЛАВА XV

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТАННИДОВ ПРИ ДУБЛЕНИИ

1. КРАСНОДУБНАЯ, ХРОМ-КРАСНОДУБНАЯ И КРАСНОДУБНО- ХРОМОВАЯ КОЖА

Краснодубной кожей именуется фабрикат, для дубления которого используется таннидная смесь. Эта последняя, помимо растительных дубильных веществ и сопутствующих им соединений, очень часто содержит сульфитцеллюлозный экстракт и сульфосинтаны. Процесс обработки полуфабриката таннидной смесью называется красным дублением, так как кожи при этом приобретают красноватый или коричневый оттенок.

Если красному дублению подвергается хромированный полуфабрикат, кожа именуется хром-краснодубной.

Последующая обработка основными хромовыми солями продукта взаимодействия голя с таннидной смесью приводит к образованию краснодубно-хромовой кожи.

Красное дубление можно использовать при выработке фабриката любого назначения, в том числе жесткой кожи для деталей низа обуви (подошвы, стельки и пр.), приводных ремней и многих других изделий, а также мягкой кожи, в частности юфти, которая применяется в качестве материала для изготовления верха тяжелой обуви [1, 2, 3]. Жесткие и мягкие краснодубные кожи обладают совершенно различным составом и свойствами, регулируемые подбором исходного сырья, а также методами производства [4, 5, 6, 7].

При выработке жестких кож используется более толстое и плотное сырье. Для такого фабриката характерен высокий условный модуль упругости при напряжении 100 кг/см^2 ($800\text{—}2000 \text{ кг/см}^2$) [8]. Поэтому в процессе получения подошвенной и стелечной краснодубной кожи полуфабрикат чаще всего не подвергается сильному рыхлению путем длительного зольения. В процессе отделки после дубления в него вводится лишь незначительное количество жира. Отделочные операции завершаются прессованием (прокаткой). Повышению толщины жестких краснодубных кож и приобретению свойств, характерных для фабрикатов этого типа, способствует

введение в дерму значительного количества дубящих веществ и сопутствующих им соединений. Большая часть веществ, сорбированных жесткими кожами в процессе дубления, не извлекается при обработке водой в процессе экстрагирования измельченных образцов по ГОСТ [9].

Наряду с этими связанными с коллагеном составными частями краснодубной кожи в ней содержатся компоненты, которые в процессе обработки водой по ГОСТ переходят в раствор.

Количество связанных дубящих соединений в составе жестких краснодубных кож обычно колеблется в пределах 60—80%, а количество вымываемых веществ — в пределах 20—45% от веса белка.

Так как при выработке жестких краснодубных кож в дерму вводится большое количество различных материалов, содержание в них белка составляет лишь около 40—50% от абсолютно-сухого вещества готового фабриката.

Для производства юфти обычно применяется более тонкое сырье, чем при изготовлении жестких кож. Характерной особенностью юфти являются ее значительная тягучесть и мягкость (удлинение в момент разрыва выше 40%, условный модуль упругости при напряжении 100 кг/см² 300—600 кг/см²) и в то же время низкая водопроницаемость.

Совокупность этих свойств достигается путем: а) длительного золена, общая продолжительность которого часто превышает 12 суток; б) мягчения; в) введения меньшего количества связанных дубящих веществ, чем при обработке жестких кож (содержание связанных дубящих соединений в юфти составляет обычно 37—45% от веса белка); г) тщательной промывки полуфабриката после дубления (количество веществ, вымываемых водой, по ГОСТ в готовой юфти составляет примерно 6—10% от веса белка); д) введения при отделке очень большого количества жиров (до 70% от веса белка); е) механической разминки высушенной кожи в процессе ее отделки.

Среди различных операций выработки краснодубной кожи одной из наиболее сложных является дубление. В этой области в капиталистических странах особенно живучими оказались традиции, которые сложились в глубокой древности. Еще в XIX и в начале XX века в России и в других странах преобладающим способом красного дубления являлась «сыпня». Эга обработка производится в чанах. Голье, предназначенное для дубления, укладывается врасстил, а промежутки между пластинами полуфабриката засыпаются измельченным дубильным материалом, например, дубовой, ивовой или еловой корой и т. д. Чередующиеся слои дубильного материала и полуфабриката, погруженные в разбавленную таннидную вытяжку, заполняют большую часть объема сыпного чана. Смена жидкости, а также измельченного дубильного материала производится очень редко. В условиях сыпни и полуфабрикат, и раствор таннидов неподвижны.

Помимо обработки в сыльне, красное дубление может осуществляться также следующими способами:

- а) при помощи флота, т. е. достаточно концентрированного раствора таннидов;
- б) посредством сокового хода, т. е. в чанах, заполненных дубящим раствором постепенно возрастающей концентрации;
- в) во вращающейся аппаратуре (обычно в барабанах) растворами дубильных экстрактов.

Очень часто превращение голя в красnodубную кожу производится не одним из перечисленных выше способов, а путем их последовательного применения.

Наиболее типичными являются следующие формы красного дубления, одним из характерных различий которых является неодинаковая продолжительность обработки:

- а) сыпчный метод (продолжительность от 4 мес. до 3 лет);
- б) сыпчно-барабанный метод (продолжительность 2—4 мес.);
- в) соковый метод обработки в соковом ходе и флоте (продолжительность 52—67 суток) [1];
- г) соково-сыпчный метод обработки в соковом ходе, сыпнях и флоте (120—125 суток) [1];
- д) соково-сыпчно-барабанный метод (50—60 суток);
- е) соково-барабанный метод (16—33 суток);
- ж) динамическая обработка в барабане (1—4 суток).

Указанные выше сроки дубления характерны для голя из шкур крупного рогатого скота весом 20—25 кг.

Приведенные выше данные показывают, что в том случае, если красное дубление осуществляется полностью в барабане, его продолжительность резко сокращается.

Однако при реализации преимуществ вращающейся аппаратуры в условиях красного дубления возникают серьезные осложнения. Их преодоление является крупным достижением советских специалистов по технологии кожи. В результате опытов Центрального научно-исследовательского института кожевенно-обувной промышленности и ряда заводов были созданы методы, допускающие возможность проведения красного дубления полностью в барабанах. Это привело к резкому сокращению продолжительности обработки, которая не превышает 3—4 суток, а в некоторых случаях достигает 16—24 час. За разработку и промышленное освоение методов проведения красного дубления в максимально сокращенные сроки В. Н. Александрову, И. Б. Бассу, Д. Н. Жемочкину и М. Д. Френкелю в 1946 г. была присуждена Сталинская премия.

Одним из важнейших мероприятий, способствовавших широкому распространению быстрых методов красного дубления в барабане, является предварительное хромирование голя. Такая кожа, в отличие от красnodубной, именуется хром-красnodубной. Менее точным является общепринятое обозначение такого фабриката как кожи комбинированного дубления.

Для классификации методов красного дубления, кроме рассмотренных выше различий в продолжительности процесса и характере применяемой аппаратуры, можно использовать также особенности механизма внедрения танидов в толщу дермы. Если обработке подвергается неподвижный полуфабрикат, таниды и другие составные части дубящего раствора проникают в его средние слои только вследствие диффузии.

При обработке во вращающейся аппаратуре распределение дубящих веществ в толще дермы сильно ускоряется в результате возникновения при движении полуфабриката эффектов нагнетания и вмивания (гл. II).

С этой точки зрения методы дубления — сыпочный, соковый и соково-сыпочный — можно именовать диффузионно-стационарными. Они резко отличаются от динамического способа внедрения дубящих веществ, которое полностью осуществляется в барабане. Методы соково-барабанный, сыпочно-барабанный и соково-сыпочно-барабанный являются смешанными.

Важнейшие особенности всех этих типов красного дубления рассматриваются далее в этой главе.

2. СЫПОЧНЫЙ МЕТОД КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ

Дубление в сыпне можно использовать при выработке как жестких, так и мягких кож [1, 5, 10]. Засыпке корьем подошвенного полуфабриката предшествует сообщение ему дополнительного кислотного нажора. Это достигается: а) путем обработки органическими кислотами; б) путем обработки серной кислотой.

Органические кислоты вводятся в полуфабрикат различными методами. В некоторых случаях голье обрабатывается раствором танидов, остающихся после сыпни. В них обычно содержится большое количество органических кислот. При выработке «хлебной» подошвы аналогичный результат обычно достигается иным способом. По этому методу кожевенное сырье для ослабления связи дермы с волосом и эпидермисом обрабатывается взвесью муки в растворе хлористого натрия. В результате брожения в этой «болтушке» образуются органические кислоты. Таким образом, голье пропитывается раствором органического пикеля. В результате перенесения этого полуфабриката в разбавленный раствор танидов, не содержащий хлористого натрия, происходит сильное дополнительное набухание дермы.

После нажора, вызванного органическими кислотами, полуфабрикат засыпается обычно дубильными материалами, содержащими большое количество сбраживаемых сахаров (например, кора́ми ивы, дуба или ели).

Общая продолжительность сыпочного дубления подошвенной кожи после нажора органическими кислотами — от нескольких месяцев до трех лет. За это время производятся пересыпки, т. е. смены

жидкости и дубильного материала. Общее содержание танидов в материалах, вносимых в сыпну, за все время дубления подошвы этого типа достигает 100% от веса готовой кожи, т. е. около 250% от веса содержащегося в ней белка [5].

Помимо органических кислот, образующихся в результате брожения вытяжек из дубильных материалов или муки, для нажора голяя при выработке подошвенной кожи сыпчным способом используются растворы H_2SO_4 концентрации 0,6%. Этот способ увеличения толщины голяя применяется перед дублением спиртовой подошвенной кожи. После обработки серной кислотой, которая обычно продолжается в течение 6—12 час., полуфабрикат подвергается заличке в разбавленном растворе танидов и затем вносится

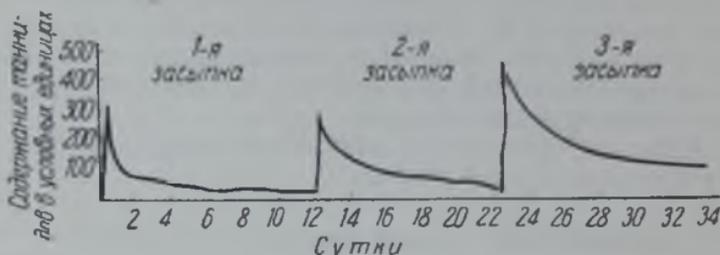


Рис. 159. Изменение содержания танидов в растворе в процессе сыпчного дубления

в сыпну. Для засыпки полуфабриката спиртовой кожи обычно используются дубильные материалы, богатые танидами. Продолжительность обработки достигает 80—110 суток. За это время производится 3—4 пересыпки. Общее содержание танидов в дубильных материалах, используемых при обработке, 63—100% от веса готовой кожи, т. е. около 150—250% от веса содержащегося в ней белка.

Голье, предназначенное для выработки мягких кож, перед дублением в сыпне подвергается заличке в разбавленных растворах танидов, не вызывающих нажора дермы. Чтобы избежать дополнительного кислотного набухания полуфабриката под действием органических кислот, которые образуются в результате брожения танидной вытяжки, в начальной стадии дубления обработка иногда производится в растворах, содержащих хлористый натрий [1].

Общая продолжительность сыпчного дубления мягкой кожи достигает 4—6 мес. при 3—4 пересыпках, с общим расходом танидов около 100% от веса белков дермы.

При выработке юфти с применением сыпчно-барабанного метода дубления время пребывания в сыпне сокращается до 2 мес. при одной пересыпке [1].

В процессе сыпчного дубления в чанах происходит одновременно два процесса: выщелачивание измельченного дубильного материала и сорбция полуфабрикатом растворившихся танидов. Как показали И. Г. Манохин и Ю. Л. Кавказов, в первые часы

после засылки полуфабриката скорость экстрагирования таннидов сильно превышает скорость их сорбции [11, 12]. Максимальная концентрация дубящего вещества в растворе создается через 6 час. взаимодействия. После этого концентрация таннидов снова падает и скорость извлечения таннидов и их сорбция белком быстро выравниваются. Это показано на рис. 159.

В табл. 223 приводятся данные, характеризующие изменение состава полуфабриката в процессе сыпчного дубления ивовой корой [13].

Таблица 223

Изменение состава полуфабриката и отдушины в процессе сыпчного дубления юфти

Процессы сыпчного дубления, которые прошли полуфабрикат и отдушина	Содержание в полуфабрикате в % от веса белка			Таннины в отдушине в % от ее веса
	сорбированных веществ	связанных веществ	вымываемых веществ	
Заличка	6,86	4,86	2,00	—
1-я сыпня (6 суток)	16,32	14,36	1,96	1,04
2-я " (10 ")	20,70	19,00	1,70	1,99
3-я " (14 ")	32,10	29,40	2,70	1,75
4-я " (18 ")	43,16	40,30	2,86	3,02
5-я " (21 ")	59,36	56,30	3,06	4,11

Как уже было отмечено, характерной особенностью сыпчного дубления является ферментативное окисление, которое приводит к значительному повышению удельного веса компактного вещества кожи (гл. XIII) [14].

3. СОКОВЫЙ ХОД. МНОГОКРАТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ И ПРИНЦИП ПРОТИВОТОКА ПРИ КРАСНОМ ДУБЛЕНИИ

При погружении гольевого порошка в раствор таннидов коллаген прежде всего сорбирует самые адстрингентные фракции растительного дубильного вещества. При этом в первую очередь блокируются наиболее реакционноспособные центры структуры коллагена.

Если в системе отсутствует значительный избыток белка или дубящего вещества, через некоторое время сорбция почти прекращается, несмотря на то, что способность к взаимодействию гольевого порошка и остающихся в растворе частиц таннидов полностью не исчерпана.

Если перенести тот же гольевой порошок в свежую порцию дубящего раствора, он дополнительно сорбирует некоторое количество наиболее адстрингентных молекул таннидов. С другой стороны, концентрация равновесного раствора таннидов после внесения в него свежей порции непродубленного гольевого порошка снова уменьшается. В этих условиях менее адстрингентные фракции дубя-

шего вещества, оставшиеся после первого обездубливания, сорбируются наиболее реакционноспособными центрами структуры белка.

Поэтому насыщение танидами сорбционной емкости гольевого порошка происходит в результате его последовательного взаимодействия с рядом растворов растительного дубильного вещества, а для полного их поглощения белком при отсутствии большого избытка гольевого порошка необходимо добавить несколько порций этого последнего.

Такие же закономерности можно обнаружить и при взаимодействии с гольевым порошком смесей растительных дубильных веществ, синтанов и сульфитцеллюлозного экстракта, а также до некоторой степени упомянутых выше сульфоароматических веществ при отсутствии в растворе танидов.

Особое значение многократное использование растворов танидов, а также их смесей с сульфосинтанами или сульфитцеллюлозным экстрактом приобретает при дублении неизмельченного голья.

Поверхностные слои дермы прежде всего сорбируют наиболее адстрингентные частицы танидов, медленнее диффундирующие в его толщу, чем молекулы, которые обладают пониженной вяжущей способностью. Эти последние фиксируются белком не так интенсивно и в меньших количествах. В то же время они обладают способностью быстро прокрашивать голье. Поэтому более равномерное распределение танидов в толще кожи достигается в том случае, если в начальной стадии взаимодействия применять растворы, из которых самые адстрингентные фракции дубящего вещества удалены. Это достигается путем использования свежеприготовленных танидных растворов для дубления полуфабриката, который ранее был обработан менее адстрингентными фракциями дубящего вещества.

Таким образом, возникает система противотока, т. е. последовательного применения одного и того же раствора сперва для обработки почти полностью продубленной кожи, а затем по мере удаления более адстрингентных танидных фракций для дубления полуфабриката, содержащего все меньшее количество танидов, и в заключительной стадии взаимодействия — голья.

При сыпчотом дублении постепенное увеличение адстрингентности танидной вытяжки регулируется тем, что частицы, обладающие меньшей вяжущей способностью и чаще всего более низким молекулярным весом, экстрагируются из дубильного материала легче всего и в первую очередь.

Наиболее совершенной технической формой осуществления противотока при красном дублении неподвижного полуфабриката является соковый ход. Принцип его действия показан на рис. 160.

Соковый ход, схема которого изображена на этом рисунке, состоит из 6 чанов. Допустим, что система заполнена полуфабрикатом и раствором танидов. В головном чане А находится полуфабрикат, который подвергается дублению уже в течение 4 суток

и погружен в наиболее концентрированный сок. В хвостовой чан *Д*, заполненный многократно использованным раствором таннидов, внесено непродубленное голье. В остальных чанах сокового хода расположен полуфабрикат, который подвергается дублению в течение: 1 суток (чан *Г*), 2 суток (чан *В*), 3 суток (чан *Б*). Чан *Е* — запасной.

На следующий день полуфабрикат, прошедший соковый ход, из головного чана *А* направляется в дальнейшую обработку, а использованный раствор из чана *Д* сливается. Чан *Е* заполняется свежим раствором таннидов и в него переносится полуфабрикат из чана *Б*. Затем частично продубленные кожи переносятся из чана *В* в чан *А*, из чана *Г* в чан *Б*, из чана *Д* в чан *Г*, из чана *Д* в чан *В*. Чан *Д* становится запасным, а в чан *Г* вносится новая порция непродубленного голья. В этот момент чан *Г* является хвостовым, а чан *Е* — головным.

Аналогичное перемещение полуфабриката производится каждые сутки. При этом одновременно изменяется положение головного, запасного и хвостового чанов.

В рассмотренной выше системе раствор остается в одном и том же чане в течение всего цикла дубления, т. е. в течение 5 суток. За это время через него проходит 5 партий полуфабриката, начиная от наиболее продубленного и кончая гольем.

Принцип противотока осуществляется и в том случае, если голье, внесенное в соковый ход, остается в том же чане в продолжение всего цикла дубления и производится постепенное перемещение жидкости по направлению от головного чана, в который вносится свежий раствор таннидов, к хвостовому. В некоторых случаях в соковом ходе во взаимно противоположных направлениях перемещаются и полуфабрикат и дубящий раствор. Если в систему описанного выше типа вносится регулярно одинаковое количество голья и дубящих веществ, содержание этих последних в использованной жидкости хвостового чана должно быть постоянным.

Как показали В. С. Люкшин и Н. В. Чернов, полное постоянство состава раствора во всех чанах такого установившегося сокового

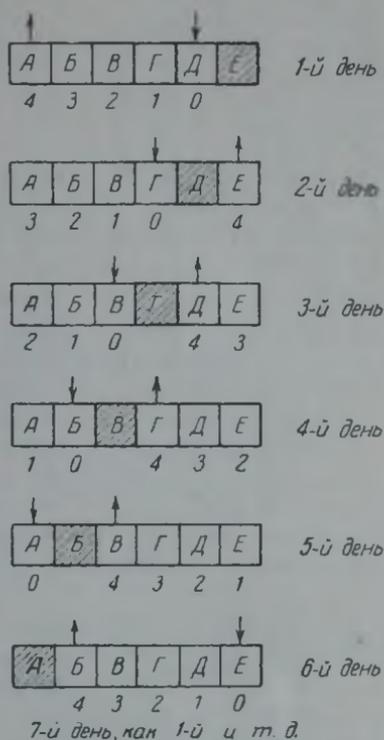


Рис. 160. Схема сокового хода. Цифрами обозначено число суток дубления, заштрихован пустой чан, ↑ — головной чан, ↓ — хвостовой чан

хода может быть достигнуто только в том случае, если одновременно с выгрузкой одной партии продубленного полуфабриката отработанный раствор из хвостового чана сливается полностью [15]. Если производится только частичная смена жидкости, в дубящем растворе головного и остальных чанов сокового хода происходит постепенное повышение концентрации недубящих соединений, сопутствующих танидам.

Чтобы дубящие вещества сокового хода могли равномерно реагировать со всем содержащимся в нем полуфабрикатом, отдельные кожи должны быть разделены простоями жидкости и подвергаться частым переборкам. Обычно объем раствора в соковом ходе превышает объем полуфабриката в 6—10 раз.

Аналитические данные, характеризующие состав раствора в различных чанах типичного сокового хода, изображены на рис. 161.

Его кривые свидетельствуют о том, что во время пребывания в соковом ходе раствора танидов их концентрация постепенно уменьшается [16, 17, 18]. В то же время количество нетанидных примесей, рассчитанное в процентах от веса сухого остатка раствора, возрастает. Падение концентрации танидов в растворе обусловлено

их сорбцией полуфабрикатом в процессе дубления в соковом ходе. Схематически этот процесс изображен на рис. 162 [9].

Г. А. Арбузов, О. Я. Бородин и Н. П. Тарасенко исследовали высаливаемость и прочность фиксации гольевым порошком танидов из разных чанов сокового хода [20, 21, 22]. Они установили, что изученные ими растворы имеют не только различный состав, но и содержащиеся в них таниды обладают различными свойствами. Это вполне понятно. В процессе дубления в соковом ходе происходит фракционирование путем сорбции коллагеном частицы танидов постепенно снижающейся адстрингентности.

Фракционирование танидов в соковом ходе очень сильно осложняется тем, что наиболее крупные частицы дубильного вещества, несмотря на их значительную адстрингентность, в дерму

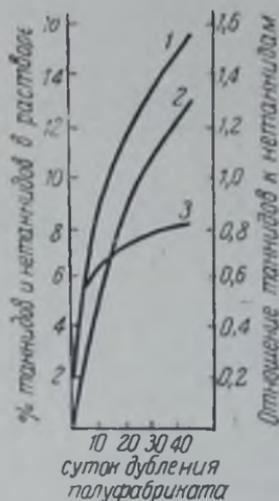


Рис. 161. Состав дубящего раствора, используемого при обработке полуфабриката соковым методом:

1 — отношение количества танидов к нетанидам; 2 — содержание танидов; 3 — содержание нетанидов

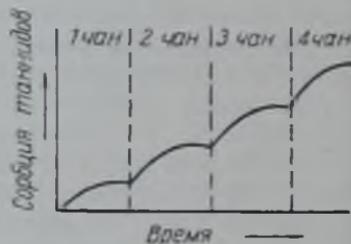


Рис. 162. Схема сорбции танидов полуфабрикатом при дублении в соковом ходе

не проникают. Поэтому жидкости хвостовых чанов сокового хода всегда очень мутные. Наряду с нетаннидами и фракциями дубильного вещества, обладающими незначительной вяжущей способностью, в них накапливаются соединения таннидного характера, образующие взвесь или выпадающие в осадок. В процессе анализа жидкости хвостовых чанов сокового хода, по ВЕМ, эти фракции учитываются как нерастворимые вещества [23]. Однако они обладают способностью осаждать желатину и притом соединяются с ней в большем количестве (по весу), чем хорошо растворимые фракции таннидов, содержащиеся в головных чанах сокового хода и сорбируемые гольем. При фракционировании раствора таннидов при помощи гольевого порошка накопления в растворе крупных молекул дубящего вещества не происходит. Это показано в табл. 224 [24].

Таблица 224

Изменения желатинового числа раствора таннидов в результате частичного обездубливания обводненным гольевым порошком и гольем (в соковом ходе)

Исследуемый раствор	Концентрация г/л таннидов	z — таннидов, связанных 100 г желатины
Вытяжка коры мимозы	30,0	154
Та же вытяжка после удаления из нее 50% таннидов путем обездубливания гольевым порошком	15,0	143
Та же вытяжка после удаления из нее 75% таннидов путем обездубливания гольевым порошком	7,5	135
Жидкость головного чана сокового хода	11,0	185
Жидкость хвостового чана сокового хода	3,0	238

Голье, подвергнутое полной нейтрализации сульфатом аммония, бисульфитом натрия или другими реагентами, которые используются для этой цели на кожевенных заводах, содержит значительное количество связанных ионов кальция [25].

При дублении этого голья в соковом ходе соединения кальция удаляются из дермы во время пребывания в хвостовых чанах. На это расходуется часть органических кислот, присутствующих в растворе таннидов. Поэтому полное устранение щелочного набухания дермы, которое сопровождается значительным увеличением ее пористости и водопроницаемости, происходит не после нейтрализации (обеззолки) голья, а в хвостовом чане сокового хода [26]. При дальнейшем дублении водопроницаемость дермы снова сильно уменьшается в результате сорбции таннидов и сопутствующих им органических кислот, вызывающих набухание белков.

Путем осуществления прокраса таннидами всей или большей части толщины дермы обычно достигается равномерное распределение дубящих веществ также и в последующих стадиях дубления в барабане или флоте.

Единственным материалом, применение которого для дубления плотной дермы в соковом ходе приводит к появлению задуба, является экстракт еловой коры [26]. Как уже было отмечено, это связано с тем, что он содержит фракцию, состоящую из очень крупных частиц, которые осаждаются при обработке водного раствора экстракта еловой коры этиловым спиртом (гл. XI).

П. С. Коноваленко, М. И. Хадык и другие исследователи показали, что в результате совместной разварки синтана Антраценовый Н и елового экстракта явление задуба при дублении этим последним в соковом ходе, а также в барабане устраняется [27].

Это объясняется следующими изменениями, обусловленными присутствием в системе упомянутого выше синтана: диспергированием коллоидных частиц растительного дубильного вещества, повышением пористости дермы и блокировкой анионами сульфоароматической кислоты белковых групп основного характера.

Как известно, уменьшение интенсивности связывания коллагеном таннидов, как и других дубящих веществ способствует их быстрой диффузии в дерму.

При добавлении синтана Антраценовый Н не к раствору таннидов еловой коры, а в случае дубления другими растительными экстрактами в соковом ходе, скорость прокраса дермы также заметно увеличивается.

При обработке полуфабриката в соковом ходе иногда используется также смесь таннидов и сульфитцеллюлозного экстракта [28, 29].

4. УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ

Принципиально возможно полностью осуществлять красное дубление путем обработки полуфабриката в соковом ходе, начиная от голя и заканчивая кожей с нормальным содержанием связанных веществ, соответствующим требованию потребителей.

Однако при таком способе введения в дерму дубящих веществ очень нерационально используется площадь кожевенных заводов, так как для очень длительной обработки в соковом ходе требуется большое количество чанов.

Поэтому в методиках ускоренного красного дубления обычно предусматривается пребывание полуфабриката в соковом ходе от 6 до 30 дней, после чего он поступает для додубки либо во флот, либо в барабан.

В этой стадии дубления для обработки полуфабриката можно применить достаточно концентрированные растворы дубильных экстрактов без опасения избыточного отложения дубящих веществ

в поверхностных слоях дермы, которые уже были в значительной мере продублены в соковом ходе.

Тем не менее принцип противотока соблюдается, хотя и менее строго, и в процессе обработки полуфабриката в барабане или флоте. Экстракты, поступающие на кожевенный завод после их разварки или разбавления до требуемой концентрации, применяются прежде всего в заключительной стадии дубления, а затем те же растворы повторно используются на промежуточных этапах и, наконец, вносятся в соковой ход.

Обработка частично продубленной кожи в барабане и флоте во многих случаях также осуществляется по принципу противотока. Совершенно очевидно, что при наличии ряда барабанов или нескольких чанов, предназначенных для создания флота, могут быть организованы такие же системы перемещения жидкости и полуфабриката, как и при обработке в соковом ходе. Метод дубления в барабанах по принципу сокового хода с перемещающейся жидкостью именуется фазным. Обычно такая система состоит из 2—5 фаз.

С точки зрения осуществления принципа противотока подкрепочный способ дубления в барабане является менее совершенным. При работе по этому принципу добавление концентрированных экстрактов в барабан производится по мере уменьшения концентрации дубящих веществ в растворе, который в нем находится. Полная или частичная смена жидкости в барабане и направление ее в соковой ход при дублении подкрепочным способом осуществляется после завершения дубления каждой партии кожи, а в некоторых случаях эпизодически.

Для процесса обработки красnodубного полуфабриката в дубильных барабанах характерны следующие параметры [5, 6, 7].

Начальная концентрация дубящих веществ	25—170 г/л
Продолжительность обработки	8—96 час.
pH	3,5—4,5
Температура	25—38°
Отношение объемов раствора и полуфабриката	от 1:1 до 3:1
Отношение суммарного объема полуфабриката и жидкости к емкости барабана	от 1:2 до 1:1,25
Число об/мин. барабана	4—6

Ускорению процесса дубления в барабане способствует повышение температуры взаимодействия, использование концентрированных растворов дубящих веществ и особенно эффект их нагнетания и вминания в дерму вследствие изгибания, а также трения полуфабриката в процессе вращения.

Красное дубление во флоте также может проводиться по принципу противотока, аналогично соковому ходу. От этого последнего система обработки полуфабриката во флоте отличается следующим:

1) частично продубленная красnodубная кожа обычно размещается в жидкости флота горизонтально, а не развешивается вертикально, как это принято в процессе дубления в соковом ходе;

2) в связи с изложенным в п. 1 один чан флота вмещает значительно больше полуфабриката, чем чан сокового хода. Соотношение между объемом частично продубленной красnodубной кожи и объемом жидкости флота примерно 1 : 3;

3) обмен растворов флота на более концентрированные и менее отработанные производится не ежедневно, как обычно принято в соковом ходе, а много реже: через 5—15 суток;

4) концентрация и температура хвостового чана флота выше, чем в головном чане сокового хода или в стадии дубления, предшествующей погружению полуфабриката во флот.

Методики ускоренного соково-барабанного или сокового дубления очень разнообразны. Ниже приводятся типичные варианты соково-барабанного способа выработки подошвенной кожи [7]:

1. Голье после золения и нейтрализации завешивается в хвостовой чан сокового хода (рН 5—6, температура не ниже 16°, концентрация дубящих веществ 3 г/л). Продолжительность дубления в соковом ходе 17—20 суток с ежедневным взаимным перемещением жидкости и полуфабриката по принципу противотока. Содержание дубящих веществ в растворе головного чана 70 г/л, рН 3,8—4,2, температура не выше 28°. Отношение объемов полуфабриката и жидкости во всех чанах сокового хода от 1 : 6 до 1 : 7.

Из сокового хода полуфабрикат поступает во флот, состоящий из 3—4 чанов и функционирующий по системе противотока. Общая продолжительность пребывания во флоте 15—20 суток, т. е. в каждом растворе 5—6 дней.

Концентрация наиболее концентрированного (головного) раствора флота 120 г дубящих веществ в 1 л, хвостового раствора — 85 г/л. Температура обработки повышается не более, чем до 28°, рН 3,8—4,2, отношение объемов полуфабриката и жидкости 1 : 2,5. После флота дерма должна быть прокрашена дубящими веществами в наиболее плотных топографических участках и содержать около 80% всего количества дубящих веществ, которые в нее вводятся во всех стадиях обработки [5].

Додубливание кожи в барабане производится в две фазы. Сначала полуфабрикат поступает в раствор экстракта, уже использованного для дубления одной партии кож, т. е. в первую фазу. Продолжительность этой обработки составляет 10—15 час., температура 22—26°, рН — 3,8—4,2. Отношение объема полуфабриката к объему жидкости от 1 : 2 до 1 : 2,5.

После удаления из барабана раствора первой фазы додубливания туда вносится экстракт, имеющий концентрацию 130—170 г веществ, сорбируемых гольевым порошком, в 1 литре. Продолжительность обработки полуфабриката во второй фазе процесса додубливания 36—60 час., температура в конечной стадии 35—38°, рН 3,8—4,2.

2. Если обработка во флоте отсутствует и дубление производится только в барабане и соковом ходе, длительность пребывания

в нем полуфабриката возрастает до 25—30 суток. Концентрация раствора головного чана составляет 120 г дубящих веществ в 1 л. Остальные параметры дубления в соковом ходе и барабане, как в предыдущем случае.

По данным Н. В. Чернова, для дубления юфти по соково-барабанному способу применяется следующая методика [5].

Обработка полуфабриката в соковом ходе продолжается 8—12 суток. Температура жидкости головного чана не выше 25°, содержание в ней дубящих веществ 22 г в 1 л. Отношение объемов полуфабриката и жидкости от 1:6 до 1:8.

Додубка производится в барабане по фазному принципу. Начальная концентрация головной фазы 24 г дубящих в 1 л, рН 4. Температура обработки в барабане не должна превышать 30° [7]. Общая продолжительность около двух суток.

В капиталистических странах значительным спросом со стороны кустарей-сапожников пользуются подошвенные кожи, обладающие очень большой жесткостью, т. е. резко повышенным модулем упругости при значительной толщине.

При использовании ускоренных методов дубления одним из наиболее распространенных способов уменьшения тягучести жестких кож является нагревание в заключительной стадии дубления во флоте. Так, по данным Н. В. Чернова, температура таких «закалочных» чанов в США достигает 50—60°, а концентрация 120—150 г таннидов в 1 л [1]. Продолжительность такой обработки достигает 3 суток [5]. Помимо повышения жесткости, она способствует увеличению веса подошвенной кожи, что очень выгодно владельцам заводов.

В Англии обработкой в теплом флоте завершается процесс соково-сыпчного дубления подошвенной кожи [30]. В этой стране длительность пребывания в растворе, подогретом до 37—42°, составляет 5—7 суток. Для утолщения фабриката и уменьшения его деформируемости в каждый литр этой теплой жидкости вводится до 0,4 экв органических кислот, диспергирующее действие которых снижается путем добавления нейтральных солей (хлоридов, сульфатов и др.) в количестве 0,2—0,3 экв на каждый литр раствора [31]; рН такой смеси \approx 3. Несмотря на присутствие в теплом флоте, применяемом в Англии при дублении подошвенной кожи, нейтральных солей, эта обработка приводит к частичному гигротермическому разрушению кожи. Допустимым считается, если в подошвенной коже после теплого флота содержится не более 5% продуктов деструкции коллагена, растворимых в щелочи, от общего количества белка в коже [30].

Ускорение прокраса дермы в процессе соково-барабанного дубления достигается путем введения в раствор вспомогательных сульфосинтанов в количестве 20—25% от общего веса веществ, поглощаемых из дубящего раствора гольевым порошком в условиях анализа [5].

Чтобы ослабить диспергирующее действие сульфо-групп молекулы синтана на структуру коллагена, В. П. Бабун, а также И. Е. Вайсберг и М. Ш. Овруцкий предлагают вводить эти вспомогательные материалы в дубящую смесь, применяемую в соковом ходе, и затем подвергать полуфабрикат додубливанию в барабане раствором растительных дубильных экстрактов без примесей [32, 33].

При замене в дубящем растворе сокового хода 16—18% растительных таннидов на сорбируемые составные части сульфосинтана общая продолжительность дубления подошвенной кожи соково-барабанным методом сокращается с 45—48 до 14—15 дней [34].

Аналогичная схема процесса была предложена А. И. Жемочкиным и М. Г. Русаковым в качестве методики соково-барабанного дубления жестких кож таннидами в сочетании с сульфитцеллюлозным экстрактом [29].

5. ДИНАМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ СОЛЕЙ ХРОМА ИЛИ АЛЮМИНИЯ

Как уже было отмечено, при красном дублении кожи диффузионно-стационарным способом, т. е. с применением сыпни, сокового хода и флота, распределение дубящих веществ в толще дермы происходит очень медленно. Даже при использовании достаточно концентрированных растворов экстрактов для завершения дубления подошвенной кожи соковым методом требуется более 50 суток [1, 5].

Применение смешанных способов обработки, предусматривающих динамическое додубливание в барабане полуфабриката, полностью прокрашенного дубящими веществами диффузионно-стационарным способом в соковом ходе и флоте, приводит к сокращению продолжительности дубления еще на 15—20 суток. Применение таких вариантов методики выработки красnodубной кожи дает возможность реализовать преимущества динамического способа распределения дубящих веществ в толще дермы только частично.

Совершенно очевидно, что с экономической точки зрения наиболее целесообразным является введение в полуфабрикат дубящих веществ при помощи барабана во всех стадиях дубления, начиная от обработки голяя. Помимо резкого сокращения длительности производственного цикла, т. е. лучшего использования оборотных средств предприятия, рентабельность этого последнего в результате применения динамического способа дубления увеличивается также вследствие сокращения количества потребной рабочей силы и более эффективного использования производственной площади завода.

Важное значение имеет также сокращение потерь таннидов, которое происходит в том случае, если дубление полностью осуществляется в барабанах. Этот последний вопрос рассматривается далее.

Единичные попытки применения динамических способов красного дубления делались еще в XIX в. Известно, например, что в восьми-

десятих годах прошлого столетия Владимирский кожевенный завод в Петербурге проводил дубление подошвенной кожи во вращающейся аппаратуре [1]. Однако широкое применение динамического способа красного дубления стало возможным только в Советском Союзе в результате усовершенствования этого процесса на основе научного анализа закономерностей распределения танинов в толще дермы, а также исследования механизма их взаимодействия с коллагеном.

Медленность диффузии растительных дубильных веществ в средние слои дермы объясняется тем, что одновременно с этим процессом происходит связывание молекулами белка частиц растительного дубильного вещества, с которыми они соприкасаются. В этом взаимодействии участвуют белковые группы основного характера, а также атомы азота и кислорода пептидных групп белка, не блокированные в результате образования водородных мостиков со смежными цепями коллагена. Количество таких реакционных центров в структуре белка возрастает еще более после сваривания дермы или образования желатины. Поэтому растительные дубильные вещества в препараты голя, подвергнутого свариванию, вообще не диффундируют, реагируя только с их внешней поверхностью. Аналогичное явление наблюдается и при взаимодействии танинов со студнями желатины концентрации выше 2—3% (гл. XI).

С другой стороны, многочисленные наблюдения подтверждают, что предварительная блокировка центров структуры белка, участвующих во взаимодействии с дубящими соединениями, способствует ускорению диффузии этих последних в средние слои дермы.

Не меньшее значение имеет и другой способ облегчения распределения танинов в толще полуфабриката, который особенно применим в случае дубления в барабанах. Как было отмечено в гл. II, размеры межмолекулярных промежутков в структуре обводненного коллагена, по данным рентгеновского структурного анализа, не превышают 15 Å. Помимо межмолекулярных полостей, в структуре дермы имеются поры различного диаметра, расположенные в промежутках между элементами микроструктуры. Если голя находится в состоянии стекловидного кислотного напора, диаметр этих пор не больше 40 Å. В нейтральной обводненной дерме поперечник самых крупных промежутков между элементами ее микроструктуры примерно равен 1700 Å. Путем обработки голя в растворах пикельных смесей, обезвоживающих солей, а также сульфоароматических кислот диаметр этих пор очень сильно увеличивается. Это проявляется в значительном увеличении проницаемости структуры дермы для жидкостей.

Это подтверждается данными опытов А. Н. Михайлова и П. Я. Френкель, которые приводятся в табл. 225 [25, 35].

По предложению Б. М. Штыкана для расчета диаметра пор дермы d , обеспечивающих ее проницаемость, в опытах, результаты

Влияние обработки дермы толщиной 0,5 см растворами обезвоживающих солей, сульфоароматических кислот и пикельными смесями на проницаемость образцов для жидкости и средний диаметр пор

Содержание в исходном растворе						Проницаемость для равновесного раствора в см^3 через 1 см^2 в час при давлении 0,16 <i>ати</i>	Средний диаметр пор в <i>м</i> .
кислоты			соли				
формула или наименование	концентрация		формула	концентрация			
	экв/л	г/л		экв/л	г/л		
—	—	—	—	—	—	0*	—
—	—	—	—	—	—	0,63**	160
H ₂ SO ₄	0,15	7,4	NaCl	1,2	70	0,50	140
H ₂ SO ₄	0,15	7,4	NaCl	3,8	220	4,80	440
H ₂ SO ₄	0,20	9,8	NaCl	1,2	70	1,00	200
H ₂ SO ₄	0,20	19,8	NaCl	3,8	220	4,00	400
H ₂ SO ₄	0,29	14,3	NaCl	1,2	70	2,90	340
H ₂ SO ₄	0,29	14,3	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	79	2,33	300
HCl	0,29	10,6	NaCl	1,2	70	4,24	420
H ₂ SO ₄	0,29	14,3	NaCl	3,8	220	5,00	450
H ₂ SO ₄	0,29	14,3	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,8	250	8,55	580
H ₂ SO ₄	0,50	24,5	NaCl	1,2	70	2,95	350
H ₂ SO ₄	0,50	24,5	NaCl	3,8	220	11,00	660
—	—	—	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,0	198	8,35	570
Синтан Антра- ценовый Н	—	50	—	—	—	24,1	980

которых приведены в табл. 225, применена следующая формула [36]:

$$d = 2 \sqrt{\frac{8 \cdot \eta \cdot l (R+1) \cdot Q}{pR}} \quad (\text{XV}, 1)$$

где η — вязкость воды при 18° (равная 0,0107 пуаз);
 l — толщина образца в *см* (в данном случае $l = 0,5$ *см*);
 R — отношение объема межструктурных промежутков к объему сухого вещества обводненной дермы (в данном случае $R = 3,6$);
 Q — объем жидкости, проникающей в 1 сек. через 1 см^2 ;
 p — давление (в данном случае $p = 0,16$ *ати*).

Данные табл. 225 свидетельствуют о том, что в результате использования в описанных выше опытах обезвоживающих обработок диаметр пор, пронизывающих дерму, во много раз увеличивается.

В процессе дубления в барабане эти поры, вследствие нагнетания жидкости в дерму при ее изгибании и разминке, являются основными путями распределения дубящих частиц в микроструктуре полуфабриката. В этих условиях диффузионные процессы имеют значительно меньшее значение. Они способствуют главным образом

* Голье после нейтрализации (NH₄)₂SO₄.

** Голье после электродиализа.

проникновению дубящего вещества в зоны тонкой структуры коллагена, окружающие упомянутые выше капилляры.

Совершенно очевидно, что увеличение диаметра пор, которое происходит после обработки дермы растворами пикеля, обезвоживающими солями и вспомогательными сульфосинтанами, способствует проявлению эффекта нагнетания в дерму дубящего раствора в процессе обработки в барабане. Повидимому, вследствие большего молекулярного веса лигносульфоновой кислоты она способствует увеличению проницаемости дермы в меньшей степени, чем вспомогательные сульфосинтаны.

Для испытания проницаемости голя в опытах, результаты которых приведены в табл. 225, применены те же равновесные растворы соединений, которые были использованы для предшествующей обработки.

Если вместо таких растворов применить при изучении проницаемости воду, полученные данные имели бы совершенно иной характер. Нейтральные соли, пропитывающие дерму, при погружении в воду диффундируют в нее много быстрее, чем кислота, сорбированная белком. Поэтому после обработки пикелеванного голя водой оно быстро набухает и характерная для него повышенная проницаемость исчезает.

То же самое происходит и в том случае, если дерма после пикеля вносится в дубящий раствор, не содержащий солей.

Иные результаты получаются после погружения в воду или дубящий раствор полуфабриката, обработанного вспомогательными сульфосинтанами в кислой среде. Эти сульфоароматические кислоты фиксированы коллагеном очень прочно, поэтому повышенная проницаемость обработанной ими дермы сохраняется и при последующей промывке водой, а также в процессе дубления.

Дополнительным фактором, способствующим увеличению диаметра пор, пронизывающих голю, является золение полуфабриката. Как показали опыты А. Н. Михайлова и Е. И. Хохловой-Галиной, максимальную проницаемость приобретает дерма, подвергнутая золению в течение 7—8 суток. Удлинение этой обработки приводит к быстрому снижению пористости полуфабриката [25, 37]. Ускорение проникновения танидов в толщу дермы, в результате удаления из нее межзучных веществ путем золения, было обнаружено Е. Д. Каверзневой и Ю. С. Московской, а также другими исследователями [38, 39].

В гл. XII уже было отмечено, что вследствие сульфитирования танидов скорость их проникновения в дерму возрастает. Поэтому при осуществлении красного дубления динамическим способом обычно используют растительные экстракты, подвергнутые сульфитированию.

Как уже было отмечено, достижению равномерного и быстрого продуба голя динамическим методом способствует: а) использование достаточно прозеленного голя; б) блокировка части функцио-

нальных групп белка, реагирующих с таннидами; в) сохранение в процессе дубления таннидами, особенно в начальных стадиях взаимодействия, повышенной пористости полуфабриката; г) применение растительных дубильных экстрактов, подвергнутых сульфитированию; д) повышение температуры обработки в конечных стадиях дубления.

Опыт советских специалистов по технологии кожи показывает, что увеличение продолжительности зольения до 7—9 суток, т. е. до образования оптимальной пористости полуфабриката путем щелочной обработки дермы, не является обязательным. При создании методики дубления подошвенной кожи, рассматриваемой далее в этой главе, чаще всего применялось голье, подвергнутое зольению в течение 2—4 суток [6, 7].

Эффект сульфитирования растительных экстрактов, которое обычно производится при их подготовке к дублению динамическими методами, сам по себе еще недостаточен для обеспечения равномерного и быстрого распределения таннидов в толще дермы при обработке в барабане.

Данные относительно способов регулирования скорости распределения таннидов в дерме, которые используются в различных методиках динамического красного дубления, свидетельствуют о значительном сокращении его продолжительности в результате блокировки части функциональных групп белка, реагирующих с таннидами, а также сохранении пористости дермы в процессе обработки.

Наиболее эффективными являются приемы ускорения дубления путем его проведения в условиях, обеспечивающих использование обоих упомянутых выше факторов. Это достигается, например, в результате обработки голья перед таннидным дублением кистым раствором вспомогательных сульфосинтанов. Многоядерные сульфоромагические кислоты блокируют белковые группы основного характера и, кроме того, очень сильно повышают пористость дермы.

Одна из таких схем дубления подошвенной кожи динамическим методом приводится ниже [40].

Пикелеванное голье обрабатывается в барабане синтаном Антраценовый К. Количество составных частей синтана, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, составляет 7% от веса голья после зольения. Отношение объемов полуфабриката и жидкости в барабане 1 : 1,2. Продолжительность процесса 32 часа. Остающаяся жидкость имеет рН 2. Полуфабрикат, обработанный синтаном, промывается водой и затем додубливается таннидами путем трехфазной обработки в барабане в течение 3¹/₂ суток. Удельный вес экстракта в третьей (головной) фазе 1,067, температура 35°.

Применение для обработки голья после пикеля сульфитцеллюлозного экстракта вместо вспомогательного сульфосинтана также приводит к блокировке белковых групп основного характера. Однако дерма не приобретает при этом такой значительной пористости, как

в результате взаимодействия с вспомогательными сульфосинтанами. Поэтому, по данным И. Б. Басса, додубливание таннидами полуфабриката, обработанного сульфитцеллюлозным экстрактом, должно быть более продолжительным, чем после взаимодействия с синтаном [41].

Для блокировки белковых групп основного характера, помимо многоядерных сульфоароматических кислот, можно применить также полиметафосфорную кислоту. Введение ее соли в пикельную смесь вместо хлористого натрия приводит дерму в состояние, способствующее быстрому динамическому распределению таннидов в ее толще [42]. Для завершения дубления в барабане подошвенного полуфабриката, подвергнутого полиметафосфатной обработке, достаточно 2—3 суток.

В этом случае, так же как и после взаимодействия коллагена с многоядерными сульфоароматическими кислотами, гуанидиновые группы остатков аргинина в фиксации таннидов не участвуют и температура сваривания дермы, которая зависит от этой реакции, не повышается или увеличивается в очень незначительной степени. Поэтому особого внимания заслуживает методика динамического дубления таннидами, разработанная на Рыбинском (ныне Щербаковском) кожевенном заводе [43, 44, 45].

В результате этих опытов установлено, что голье, которое путем пикелевания приведено к изоэлектрическому состоянию (рН 4,5—5,0 в средних слоях дермы), удается продубить в барабане растительными экстрактами в течение трех суток. Пикелевание, которое проводится по описанной выше методике, можно рассматривать как очень совершенную нейтрализацию. Средние слои дермы после такой обработки имеют характерную синеватую окраску.

Данные табл. 225 свидетельствуют о том, что препараты голья после электродиализа, т. е. в состоянии, близком к изоэлектрическому, пронизаны порами, которые при дублении в барабане являются путями распределения таннидов.

В рассматриваемой методике рекомендуется производить таннидное дубление по двухфазному методу. Температура жидкости в первой (хвостовой) фазе 25—30°. Соотношение объемов полуфабриката и жидкости 1:1,8. Продолжительность обработки 24 часа.

Дубящий раствор второй фазы готовится путем сульфитирования растительного дубильного экстракта при 90—100° в течение 6—7 час. в присутствии сульфированного жира. Количество этого последнего составляет 2% от веса экстракта. Продолжительность дубления во второй фазе 48 час., отношение объемов полуфабриката и жидкости 1:2, рН 4,3—4,5, температура 35—38°.

И. Б. Басс, а также, повидимому, и авторы описанной выше методики динамического красного дубления считают, что ускорению процесса дубления в данном случае способствует нагревание растительных экстрактов в присутствии сульфированного жира [45].

Однако количество этого последнего в данном случае очень незначительно и вряд ли может быть решающим.

Большее значение имеет то обстоятельство, что голье в состоянии, близком к изоэлектрическому, обладает достаточно устойчивой пористостью.

Совершенно очевидно, что одним из важнейших факторов, способствующих ускорению процесса дубления во всех упомянутых выше методиках, является повышение температуры раствора, которое способствует не только диффузионным процессам, но благодаря снижению вязкости жидкости также проникновению таннидной смеси в пористую структуру дермы, подвергаемой разминанию в барабане.

Максимально допустимая температура красного дубления жестких кож, не содержащих большого количества кислоты, 38°. При более высокой температуре возможно гигротермическое разрушение дермы (гл. XII).

Помимо описанных выше обработок для подготовки дермы к красному дублению в барабане можно использовать хромирование полуфабриката. Этот принцип выработки красnodубной кожи описывается далее, после рассмотрения данных, характеризующих свойства фабриката, не содержащего солей хрома или иных неорганических дубящих веществ.

6. ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ДУБЛЕНИЯ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА МЯГКОЙ КРАСНОДУБНОЙ КОЖИ

Состав и свойства кожи, образующейся в результате красного дубления, в значительной степени зависят от методов проведения этой обработки. Требования, которые предъявляются к полуфабрикату, предназначенному для получения жестких, например подошвенных, материалов и юфти, а также других типов мягких кож, настолько различаются, что эти виды продукции редко вырабатываются одним и тем же предприятием.

Дубление всегда приводит к уменьшению деформируемости белка. Кривые на рис. 163, заимствованном из работы Г. Г. Поварнина, Э. М. Островитянова и А. П. Виноградова, подтверждают, что этот эффект усиливается в результате повышения количества фиксированного дубящего вещества [46]. Особенно отчетливо эта закономерность проявляется при испытании деформируемости обводненных образцов.

Помимо уменьшения содержания дубящих веществ, образованию мягкой кожи способствует устранение кислотного напора дермы в процессе красного дубления.

Г. Г. Поварнин и М. Г. Любич показали, что вследствие дополнительного набухания коллагена при низких значениях рН модуль упругости кожи, выдубленной таннидами, повышается [47].

По данным Г. Г. Поварнина и С. Б. Шименовича, аналогичный

результат получается и в том случае, если кислотное набухание происходит в процессе дубления при низких значениях рН [48]. Эти данные приводятся ниже:

Характеристика образца	Модуль упругости в условных единицах
Дубление без нажора	192
Дубление в растворе молочной кислоты 0,02 N	234
То же, 0,04 N	241
Дубление после нажора в H_2SO_4 0,02 N	637
То же, 0,04 N	722

Повышению подвижности микроструктуры мягких красnodубных кож способствует также удаление из дермы большей части межуточных веществ путем интенсивного зольения, а также мягчения голяя.

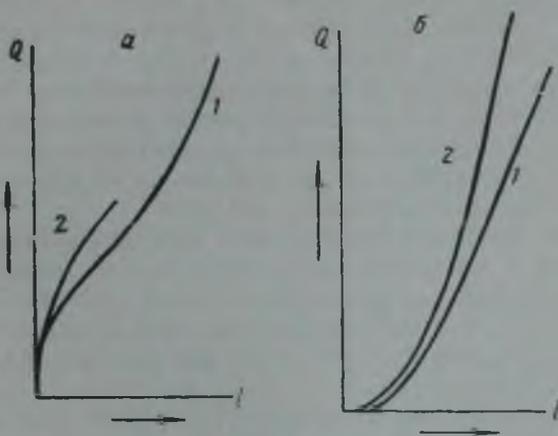


Рис. 163. Изотермы растяжения красnodубных кож с коэффициентом дубности: 13,2 (1) и 51,7 (2) при влажности 28% (а) и 160% (б) на 100 частей сухого вещества

Чтобы содержание связанных дубящих веществ не превышало 37—45% от веса белков кожи, для обработки используются разбавленные растворы таннидов, а также их смесей со вспомогательными сульфосинтанами и сульфитцеллюлозным экстрактом. Даже в конечных стадиях процесса дубления нехромированного голяя при обработке юфти в барабане или флоте концентрация веществ, сорбируемых голяевым порошком, не превышает 24—25 г/л [5, 7]. Температура этого раствора не должна быть выше 25—30°, так как более интенсивный нагрев полуфабриката приводит к повышению модуля упругости дермы.

После дубления при выработке обувной юфти и других типов мягких красnodубных кож полуфабрикат подвергается интенсивной промывке водой. Этим устраняется возможность фиксации дубящих веществ, содержащихся в растворе, пропитывающем кожу в процессе ее сушки. Вместе с тем промывка способствует удале-

нию из полуфабриката различных соединений, сопутствующих таннидам, например сахаров, присутствие которых склеивает микроструктуру высушенной дермы и уменьшает ее подвижность. Несмотря на то, что дубление юфти происходит в жидкостях, не вызывающих значительного кислотного нажора, все же в результате внедрения в структуру дермы таннидов происходит некоторое утолщение полуфабриката и, как следствие, уменьшение его площади на 4—6% [49].

Далее будет показано, что увеличение объема полуфабриката при красном дублении без нажора объясняется внедрением дубящего вещества. Обводненность системы при этом несколько снижается.

Содержание связанных веществ, характерное для юфти, может быть достигнуто путем обработки голяя сульфитцеллюлозным экстрактом, а также некоторыми вспомогательными сульфосинтанами без применения таннидов или иных дубящих веществ. Как было отмечено в предыдущей главе, такие попытки делались неоднократно. Ввиду того, что продукт взаимодействия коллагена со вспомогательными сульфосинтанами и сульфитцеллюлозным экстрактом не обладает устойчивостью к гидролизу и термическим воздействиям, эти опыты закончились неудачей.

Вследствие сильного разрыхления микроструктуры дермы в процессе зольения и мягчения полуфабриката, а также в результате введения в мягкую красnodубную кожу умеренного количества дубящих веществ, она обладает значительной пористостью. Особенно подробное исследование пористости мягких красnodубных кож выполнил А. А. Пчелин [50].

Снижению водопроницаемости отделанной юфти способствует введение большого количества жира в заключительной стадии обработки [4, 5, 6, 7].

7. ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ДУБЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА КРАСНОДУБНЫХ ПОДОШВЕННЫХ КОЖ

Наиболее распространенной разновидностью красnodубной кожи жесткого типа является фабрикат, который используется в качестве подошвы.

Эта часть обуви в процессе ее эксплуатации подвергается разнообразным воздействиям и выполняет очень сложные функции. Подошва изолирует ногу от почвы, предохраняет обувь от проникновения в нее воды и грязи и др. [2].

Чтобы ноги не испытывали неудобства от неровностей почвы, подошвенная кожа должна быть достаточно толстой и при напряжении в 100 кг/см^2 обладать условным модулем упругости порядка $800\text{—}2000 \text{ кг/см}^2$ [8]. Такая незначительная деформируемость красnodубной подошвенной кожи не допускает введения в дерму большого количества жиров. Поэтому пониженная влагоемкость и

водопроницаемость подошвенного фабриката, в отличие от юфти, должна быть обеспечена не посредством увеличения содержания жира, а иными способами, в частности путем красного дубления.

Приобретению красnodубной подошвенной кожей необходимой жесткости, толщины, а также пониженной влагоемкости и водопроницаемости способствует: а) использование толстого и плотного кожевенного сырья; б) уменьшение продолжительности зольения полуфабриката; в) введение в дерму значительного количества дубящих веществ как во время прокраса, так и после завершения этого процесса; г) приведение полуфабриката перед дублением или в начальной стадии этой обработки в состояние кислотного нажора; д) повышение температуры обработки в конечных стадиях дубления, а также в начальном периоде сушки; е) наполнение материалами, склеивающими микроструктуру продубленной дермы; ж) прессование при помощи подошвенного катка.

В современных методиках выработки жестких кож эти мероприятия используются в различных сочетаниях. При этом подошвенному фабрикату сообщаются различные свойства. Для их количественной характеристики в результате исследований Г. Г. Поварнина, Н. В. Чернова и других советских ученых созданы многочисленные методы анализа [1, 2, 51, 52].

К сожалению, эти показатели, так же как и результаты многих других лабораторных испытаний, не характеризуют важнейшее свойство красnodубной подошвы — ее износоустойчивость. К. М. Платунов показал, что эта часть обуви при ходьбе и беге 60—80 раз в 1 мин. подвергается одновременно изгибу, сжатию и истиранию [1]. Прибор, удачно имитирующий эту сложную деформацию, сконструирован А. И. Позняком, однако в должной степени он еще не получил распространения [53]. Поэтому до настоящего времени общераспространенным методом определения износоустойчивости подошвенной кожи остается трудоемкое и не очень точное испытание путем опытной носки обуви. Помимо методов обработки кожи, ее результат зависит от множества других факторов: особенностей кожевенного сырья, топографического участка кожи, из которого вырезаны исследуемые образцы, сезона испытаний, климатических условий, в которых оно проводится, характера почвы, конструкции обуви и др. [30, 53].

В целях получения сопоставимых данных для опытной носки обычно используют большое количество обуви, причем подметка или подошва одной из двух полупар, выдаваемых каждому носчику, изготавливается из контрольной кожи, свойства которой уже известны.

В связи с тем, что испытания износоустойчивости способствуют выявлению наилучших способов выработки кожи и указывают пути повышения ее качества, в Советском Союзе проведено большое число опытных носок и методика ее разработана очень подробно [53, 54, 55, 56, 57].

В результате этих опытов установлено, что для изготовления подошв целесообразно использование толстого и плотного сырья. Как показали Н. Д. Закатова и Н. Н. Черников, средние слои дермы изнашиваются медленнее, чем зоны, прилегающие к ее наружной (лицевой) и внутренней поверхностям [53]. Поэтому износоустойчивость подошвы при увеличении ее толщины возрастает не по линейному закону, а быстрее.

Увеличение толщины подошвенных кож способствует также повышению их жесткости, показателем которой является произведение условного модуля упругости на площадь сечения образца [1, 8]. Допустим, например, что имеются 2 образца подошвы шириной 1 см каждый и с одинаковым условным модулем упругости 1000 кг/см². Жесткость первого образца, толщина которого составляет 0,5 см, равна 500 кг. Несмотря на то, что второй образец толщиной 0,3 см имеет такой же условный модуль, его жесткость только 300 кг.

Вследствие увеличения продолжительности зольения полуфабриката перед красным дублением подвижность его структуры возрастает. Это приводит к некоторому уменьшению жесткости отделанной подошвенной кожи и к незначительному снижению носкости. Об этом свидетельствуют цифры табл. 226 [53].

Таблица 226

**Влияние продолжительности зольения
голяя при выработке
подошвенной кожи на условный
модуль упругости пресованного
фабриката и его носкость**

Продолжительность зольения в сутках	Модуль упругости в условных единицах	Продолжительность износа в условных единицах
4—5	100	100
16	89	95
30	83	96

Кривые на рис. 163 (стр. 737) показывают, что в результате увеличения количества дубящих веществ в структуре дермы ее деформируемость уменьшается. Поэтому минимальное количество фиксированного дубителя в подошвенной коже составляет обычно 60% от веса белка. Встречаются также жесткие красnodубные кожи, которые содержат до 90% связанных веществ и более от веса коллагена.

Помимо фиксированного дубителя, в подошве всегда содержится некоторое количество соединений, растворимых в воде и удаляемых из красnodубной кожи при ее экстрагировании в усло-

виях анализа по ГОСТ [9]. Эти вещества именуется водными вымываемыми. Таниды, которые в них содержатся, в процессе носки обуви частично фиксируются белком [24].

Количество водных вымываемых веществ в подошвенных кожах составляет примерно 15—20% от веса сухого вещества, или 30—50% от веса белка. И водные вымываемые и связанные дубящие вещества распределены в толще дермы не совсем равномерно. В среднем слое их всегда несколько меньше, чем в наружных. В случае недостаточной (для данного метода) продолжительности дубления это различие бывает очень значительным [61].

Количество небелковых веществ в жестком красnodубном фабрикате может быть искусственно повышено путем «наполнения» кожи, т. е. введения в нее после завершения продуба концентрированных растительных или сульфитцеллюлозных экстрактов, а также некоторых других материалов. Такое наполнение обычно приводит к увеличению жесткости фабриката, но в то же время часто снижает его износостойчивость. Если наполнение не сопровождается гигротермическим разрушением фабриката, как это иногда бывает, увеличение скорости износа незначительно. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные [53].

	Подошва без наполнения	Подошва с наполнением
Модуль в условных единицах	93	97
Продолжительность носки в услов- ных единицах	96	90

Аналогичный вывод можно сделать по данным табл. 230, которая приведена далее (стр. 745).

Вместе с тем наполнение обводненной жесткой кожи после завершения прокраса приводит к увеличению ее толщины, площади и объема, а также к снижению влагоемкости и водонамокаемости [5, 62, 63, 64]. Так, например, И. Б. Басс указывает, что в результате танидного наполнения красnodубных подошвенных кож толщина прессованного (прокатанного) фабриката увеличивается более, чем на 10% [63].

Если для наполнения используются растительные дубильные экстракты или их смеси с сульфитцеллюлозными экстрактами, последующее вымывание несвязанных веществ водой можно в значительной степени устранить обработкой уротропином и другими соединениями [65]. Уменьшению количества веществ, вымываемых из кожи водой, способствует также ее обработка алюмо-калиевыми квасцами.

При дублении нейтрального голяя толщина и объем полуфабриката в результате внедрения дубящих веществ и соединений, которые сопутствуют танидам, несколько возрастает. Одновременно происходит сокращение площади кожи. Несмотря на увеличение объема полуфабриката, содержание в нем воды в процессе красного дубления падает. Таким образом, прирост объема зависит

исключительно от внедрения дубящих веществ. Это показано в табл. 227 [66, 67].

Таблица 227

Изменение состава полуфабриката в процессе сокового дубления экстрактом дубовой древесины

Момент измерения	Характеристика раствора в момент измерения		Содержание сорбированного вещества в %		Содержание воды в %			Объем в % от веса голя
	удельный вес	pH	от веса белка	от веса абсолютно сухого полуфабриката	от веса белка	от веса в момент измерения	от веса абсолютно сухого полуфабриката	
Перед дублением	—	—	0	0	175,3	63,7	175,3	100
После чана сокового хода:								
4-го	1,018	5,6	29,9	23,0	198,2	60,5	169	116
8-го	1,052	5,0	63,7	39,0	195,5	54,5	141	124
13-го	1,095	4,9	71,8	41,8	175,2	50,6	124	118
18-го	1,120	4,4	89,1	47,1	166,7	46,8	117	119
После сокового хода и флота продолжительностью 14 суток при 20°	1,150	4,2	100,4	50,3	152,9	43,3	102	117
После сокового хода и флота продолжительностью 14 суток при 35°	1,150	4,2	116,4	53,8	151,2	41,7	98,5	120
После дубления при комнатной температуре 6 мес.	1,150	4,2	125,5	56,8	164,5	42,2	105	128
Сушка и размочка после сокового хода	—	—	67,9	40,5	178,6	54,4	127	118
Сушка и размочка после флота при 35° в течение 4 суток	—	—	106,3	51,6	167,9	47,6	111	124,0

Данные табл. 227 свидетельствуют о том, что удаление части вымываемых веществ в процессе размочки приводит к повышению влагосодержания в обводненных образцах.

Если дубящее вещество проникает в дерму, набухшую в кислоте, как это происходит, например, при сыпчном дублении, объем полуфабриката увеличивается в большей степени, чем в рассмотренном выше случае.

Вместе с тем уменьшение площади, которое при дублении без нажора составляет 5—6%, в случае кислотного набухания в сыпне достигает 10% [68].

В результате дубления дермы, приведенной в состояние нажора, полуфабрикат, помимо повышенной толщины и объема, приобретает большую жесткость, чем после обработки, которая не сопровождается кислотным набуханием.

Данные табл. 228 показывают, что это различие особенно сильно проявляется, если исследованию подвергается обводненная кожа [69].

Таблица 228

Влияние кислотного режима дубления экстрактом коры мимозы конц. 240—280 г/л танинов на свойства подошвенного полуфабриката в обводненном состоянии (дубление 100 суток при комнатной температуре)

Характеристика дубящего раствора			Показатели свойств полуфабриката в обводненном состоянии в % от показат. голяе после зольения		Прочность при растяжении образца шириной 1 см в кг	Модуль упругости обводненной кожи в кг/см ²	Температура свертывания	Белка, растворимого в щелочи, в % от всего белка	Связанных дубящих веществ на 100 г белка	Вымываемых веществ на 100 г абе. суток выжи
pH	экв. кислоты в 1 л	экв. соли в 1 л	вес	толщина						
4,6	0,010	0,130	114	104	189,0	110	74	2,6	50,0	37,6
3,5	0,105	0,135	116	107	190,5	210	71	2,8	55,6	38,2
3,1	0,195	0,130	121	112	177,0	640	65,5	2,9	61,3	39,7
3,0	0,305	0,165	124	113	159,0	830	65	2,9	64,5	38,5
3,0	0,385	0,190	124	113	170,0	1120	65,5	2,8	68,5	37,6
3,0*	0,285	0,135	138	113	144,5	860	64	2,9	79,5	35,0

В соответствии с теорией ориентации, предложенной Н. В. Черновым, основной причиной снижения прочности обводненных образцов в результате дубления с нажором в данном случае можно признать уменьшение подвижности микроструктуры дермы, которое обусловлено кислотным набуханием и повышением количества связанных дубящих веществ [62].

Сыпчный способ выработки подошвенных кож отличается от всех других методов дубления также тем, что во всех стадиях процесса в дерму проникают танидные вытяжки очень низкой концентрации. Поэтому сыпчная кожа содержит меньше веществ, вымываемых водой. Еще одной характерной особенностью такого фабриката является повышенная пористость, которая создается несмотря на то, что в процессе сыпчного дубления подошвенной кожи дерма обычно находится в состоянии кислотного набухания. Причины этой аномалии не совсем понятны. Так как показатели свойств кожи сильно зависят от особенностей исходного сырья, наибольшей сопоставимостью обладают образцы, вырезанные из половинок одной и той же шкуры, разрезанной по хребту до обработки, которая проводилась различными методами. Аналитические показатели таких сопоставимых полужонок, выдубленных соково-барабанным и сыпчным способами, приводятся в табл. 229 [61].

* Голяе поступило в дубление в состоянии кислотного нажора.

Аналитические показатели сравнимых полукож, выдубленных сыпчным и соково-барабанным методами

Показатели	1-я кожа		2-я кожа		3-я кожа	
	сыпчного метода	соково-барабанного метода	сыпчного метода	соково-барабанного метода	сыпчного метода	соково-барабанного метода
Гольевое вещество (на абс. сухую кожу)	51,9	46,5	53,2	45,0	53,2	47,5
Связанных дубящих веществ (на абс. сухую кожу)	39,4	39,6	39,2	37,7	38,5	37,5
Связанных дубящих веществ на 100 г белка	76,0	86,5	74,0	83,6	72,8	81,4
Водные вымываемые на абс. сухую кожу	8,3	13,3	7,7	16,6	8,0	12,2
В том числе вымываемых таннидов на абс. сухую кожу	3,1	9,8	3,0	11,5	3,4	7,6
Вымываемых веществ на 100 г белка	16,0	28,6	14,5	36,9	15,1	25,8
Отношение количества связанных и вымываемых веществ	4,8	3,0	5,1	2,3	4,8	3,2
Увеличение веса воздушно-сухого образца после намокания 30 мин. в %	23,8	14,7	38,0	13,4	23,6	16,2
То же через 2 часа	27,6	18,7	39,6	17,2	30,3	19
1 сутки	34,3	31,5	41,4	22,5	35,1	27,2
2 суток	34,5	32,0	42,0	24,1	35,8	28,4

Данные табл. 229 подтверждают, что сыпчные кожи содержат очень мало вымываемых веществ (особенно таннидов) и обладают повышенной пористостью. Поэтому они быстрее всасывают воду, чем образцы после соково-барабанного дубления. В обоих случаях испытанию подвергались непрессованные (непрокатанные) образцы.

Н. В. Чернов показал, что характерным признаком кож, подвергнутых длительному сыпчному дублению, является очень высокий удельный вес компактного вещества [14]. Этот вопрос был рассмотрен ранее в гл. XIII. Там было показано, что повышение плотности сухого вещества кожи в процессе сыпчного дубления отчасти объясняется ферментативными окислительными процессами, возможность которых в присутствии корьевых дубильных материалов можно считать доказанной [70].

Окисление белка обычно сопровождается его деструкцией. Этим можно отчасти объяснить то, что длительное сыпчное дубление не только не приводит к повышению износоустойчивости подошвенной кожи, но даже производит противоположное действие [54, 55, 56].

Впервые это было установлено путем массовой опытной носки в СССР в результате работы Подошвенной комиссии, членами

которой были И. Г. Манохин, Г. Г. Поварнин, Н. В. Чернов, П. И. Павлович и А. М. Гольденберг. Эта работа была начата в 1923 г. и полностью завершена в 1929 г. Опытная носка обуви проводилась в различных областях Советского Союза. Обобщенные результаты, характеризующие износоустойчивость подошвенной кожи, выработанной разными методами, приводятся в табл. 230 [55].

Таблица 230

Влияние на условный показатель износоустойчивости подошвенной кожи района использования обуви и методов дубления кожи

Методы дубления	Износоустойчивость (в условных единицах) подошвенной кожи, использованной				
	в Бело-русской ССР	в Украинской ССР	в Москов-ской обл.	в Ленин-градской обл.	в районе Кавказа
Соково-барабанный без наполнения	95,1	92,3	87,8	73,7	64,2
Соково-барабанный с наполнением	92,1	87,3	83,9	72,1	62,3
Сыпочный (продолжитель-ность 83 суток)	93,9	89,5	87,6	73,6	63,2
Сыпочный (продолжитель-ность 110 суток)	90,7	85,5	84,1	69,5	56,5
Сыпочно-барабанный с наполнением при температуре выше 40°	89,7	85,6	83,6	68,8	57,6

Данные табл. 230 свидетельствуют о том, что район, т. е. условия носки подошвенной кожи, влияют на износоустойчивость значительно сильнее, чем метод ее дубления. Наихудшие показатели получены в результате опытной носки подошвы, изготовленной путем длительной сыпни, а также кожи, которая после дубления в барабане была подвергнута наполнению дубильным экстрактом при температуре выше 40°. В результате работы Подошвенной комиссии выработка кожи сыпчным методом, экономическая нецелесообразность которого была уже отмечена, в Советском Союзе прекратилась.

Одинаковая или худшая износоустойчивость подошвенной кожи сыпчного дубления по сравнению с фабрикатом, подвергнутым обработке ускоренными методами, помимо работы Подошвенной комиссии, подтверждена рядом других испытаний [57, 71].

Наиболее опасным способом регулирования свойств подошвенной кожи в связи с возможностью ухудшения ее износоустойчивости является повышение температуры полуфабриката в конечных стадиях дубления (а также при отделке обводненного полуфабриката и в начальном периоде его сушки) до температуры выше 38—40°.

Повышение модуля упругости обводненной подошвенной кожи, которое при этом происходит, обусловлено изменениями в структуре коллагена, характерными для начальной стадии процесса сваривания.

Если нагреванию подвергается обводненная дерма, не содержащая таннидов, сваривание проявляется в ее усадке и появлении свойств высокоэластичного тела [25]. Как было отмечено в гл. I, это объясняется нарушением части водородных связей между цепями белка.

Несколько иной характер приобретает после сваривания дерма, продубленная таннидами. Даже если эти последние связаны с коллагеном, в их молекулах всегда имеются свободные фенольные гидроксилы, немедленно реагирующие с центрами структуры белка, которые освобождаются в результате интенсивного термического воздействия.

Поэтому красnodубная кожа, содержащая танниды, после сваривания не приобретает высокой эластичности. Усадка объема образца, которая при этом происходит вследствие «термического додубливания», сопровождается увеличением жесткости дермы. Одновременно, так же как и после сваривания голя, происходит уменьшение прочности обводненного фабриката. Этот признак гигротермического разрушения кожи используется при ее анализе по ГОСТ [9]. Он свидетельствует о том, что мостики между цепями белка, соединенными друг с другом посредством молекул таннидов, неравноценны водородным связям в структуре коллагена, которые нарушаются в результате термического воздействия.

Уменьшение прочности обводненных образцов красnodубной кожи можно обнаружить даже после ее длительного нагревания при 40° [72, 73].

Процесс термической деструкции, сопровождающийся увеличением жесткости красnodубной кожи, особенно усиливается при повышении содержания кислоты в коже, а также температуры нагревания.

В табл. 231 содержатся данные, характеризующие изменение свойств красnodубных кож, показатели которых были приведены в табл. 228 после нагревания в течение 14 суток при 38° в растворах экстракта коры мимозы, в присутствии различного количества муравьиной кислоты [69].

Данные относительно влияния нагрева кожи в подкисленном растворе дубильного экстракта показывают, что даже при 38° происходит несомненно гигротермическое разрушение кожи, проявляющееся в усадке толщины, снижении прочности, образовании белка, растворимого в щелочи, и др. Вместе с тем жесткость кожи несколько возрастает.

Нагрев в растворе экстракта коры мимозы, не содержащем муравьиной кислоты, также приводит к некоторому повышению жесткости обводненной кожи, которое объясняется теми же про-

Влияние на состав и свойства красnodубной кожи нагревания в течение 14 суток при 38° в растворах экстракта мимозы (140 г танинов в 1 л) в присутствии различных количеств муравьиной кислоты

Показатели	После обработки растворами:					
	pH 4,6 0,02 экв кислоты и 0,165 экв соли в 1 л	pH 3,5 0,085 экв кислоты и 0,165 экв соли в 1 л	pH 3,15 0,175 экв кислоты и 0,160 экв соли в 1 л	pH 3,1 0,270 экв кислоты и 0,190 экв соли в 1 л	pH 3,0 0,345 экв кислоты и 0,220 экв соли в 1 л	pH 3,0 0,220 экв кислоты и 0,160 экв соли в 1 л
Вес в % от веса до нагрева	103	101	95,0	91	90	78
Толщина в % от толщины до нагрева . .	100	95,8	90,8	96,1	92,3	84,7
Весовой выход сухой кожи в % от веса голяя после зольения	77,2	79,6	83,5	83,2	83,4	84,3
Прочность при растяжении обводненного образца шириной 1 см в кг:						
до нагрева	189,0	190,5	177,0	159,0	170,0	145,0
после нагрева	185,0	179,0	96,5	74,6	67,5	39,5
Потеря прочности в результате нагрева в %	2,0	5,5	45,5	53,0	60,4	72,8
Модуль упругости в кг/см ² обводненной кожи:						
до нагрева	110	210	640	830	1120	860
после нагрева	180	360	930	1060	1020	940
Образование в процессе нагрева белка, растворимого в щелочи, в % от всего белка	1,1	1,9	3,8	7,1	7,8	12,7
Увеличение в результате нагрева количества связанных танинов в %	15,0	18,5	47,0	26,5	27,0	7,5

цессами, как и при более низких значениях рН. Хотя коллаген в состоянии, близком к изоэлектрическому, обладает повышенной термостойкостью, разрушению при нагревании подвергаются также и кожи, обработанные дубильными экстрактами без специальных добавок кислоты. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные табл. 232 [72, 73].

Таблица 232

Влияние на прочность обводненной кожи, выдубленной экстрактом дубовой древесины, температуры и продолжительности прогрева

Продолжительность прогрева в сутках	1	1	3	3	12
Температура прогрева в °С	40	50	40	50	40
Уменьшение прочности кожи в %	1,5	47,7	2,4	100	16,8

Повышение жесткости подошвенных кож путем нагрева в заключительных стадиях дубления широко используется в капиталистических странах, так как владельцы кожевенных заводов заинтересованы в уменьшении износоустойчивости подошвенной кожи, т. е. в увеличении ее потребления.

По данным Н. В. Чернова, в США соковое дубление подошвенной кожи часто завершается обработкой в закалочном чане при температуре 50—60° [1]. Это является одной из важных причин того, что, по заключению американских специалистов, подошвенная кожа, вырабатываемая в этой стране, отличается очень низкой износоустойчивостью [74].

В Советском Союзе, в период широкого применения соково-барабанного метода дубления подошвенной кожи, допускался нагрев полуфабриката в заключительных стадиях обработки в барабане до температуры не выше 38° [75]. Так как подкисления дубильных экстрактов не производилось, такой нагрев можно считать допустимым. В капиталистических странах в некоторых случаях для увеличения жесткости красnodубной подошвенной кожи, помимо нагрева в заключительных стадиях дубления, практикуется повышение температуры сушки полуфабриката, не содержащего солей хрома. Этим путем достигается увеличение скорости обезвоживания кожи, но вместе с тем, как отмечено выше, при температуре сушки 38—40° происходит постепенное гигротермическое разрушение полуфабриката, которое проявляется, например, в увеличении его истираемости. Это показано на рис. 164 [30].

Некоторое повышение жесткости обводненной красnodубной кожи происходит и в том случае, если она высушивается при ком-

натной температуре. Об этом свидетельствуют, например, следующие данные [26].

Модуль упругости обводненной красnodубной кожи непосредственно после сокового хода при сжатии при давлении 0,7 атм был равен $89,3 \text{ кг/см}^2$, модуль аналогичных образцов после сушки при комнатной температуре и обводнения повысился до $113,8 \text{ кг/см}^2$.

Одним из приемов повышения жесткости подошвенной кожи является введение в нее белковых веществ или их смесей с танидами и сульфитцеллюлозными экстрактами [76]. Такие смеси склеивают между собой элементы микроструктуры кожи и тем самым уменьшают их подвижность и деформируемость.

Данных о влиянии склеивания микроструктуры кожи на ее износостойчивость не имеется.

Дополнительным мероприятием, при помощи которого можно несколько повысить жесткость подошвенной кожи, является ее прессование (прокатка) в заключительной стадии обработки после сушки [4, 5, 77]. При этом фабрикат подвергают сжатию между металлической плитой и катящимся по ней роликом. Прессуемые кожи испытывают давление $600\text{--}700 \text{ кг}$ на каждый сантиметр ширины ролика.

Чем выше влажность кожи в момент прокатки, тем сильнее увеличивается ее жесткость [77, 78].

В результате размачивания фабриката эффект прокатки в значительной степени устраняется.

Помимо приемов обработки, свойства красnodубной кожи зависят также от материалов, используемых при дублении. Каждый тип танидов, так же как и различные растительные дубильные экстракты, обладают своими специфическими особенностями. Так, например, в структуре танида дубовой древесины имеются карбоксильные группы. Кроме того, в составе дубового экстракта всегда имеются нетанидные примеси кислотного характера. Поэтому выдубленная им кожа обладает более низкой гигротермической устойчивостью, чем полученная, например, путем обработки экстрактом ивовой коры. Таниды еловой коры, а также растворы елового экстракта медленно диффундируют в толщу дермы и часто способствуют образованию задуба [79].

Заметные изменения дубящих свойств танидов происходят в результате их сульфитирования.

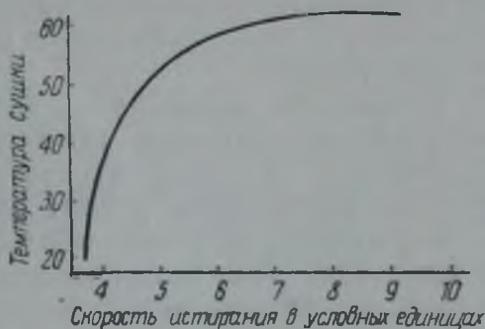


Рис. 164. Влияние сушки на скорость истирания красnodубной подошвенной кожи, не содержащей Сг (дубление проведено при низких значениях рН)

Помимо технического эффекта, применение тех или иных растительных дубильных экстрактов определяется их стоимостью, доступностью и т. д.

Чтобы устранить осложнения процесса дубления, которые возникают при использовании экстракта еловой коры, его чаще всего применяют в смеси с другими растительными дубителями и синтанами.

Сильно влияет на свойства красnodубной кожи также применение для дубления смесей, содержащих вспомогательные сульфосинтаны или сульфитцеллюлозный экстракт. Как уже было отмечено, фабрикат, вырабатываемый с применением этих материалов, всегда обладает более низкой гигротермической устойчивостью, чем кожи, при дублении которых были использованы только растительные экстракты.

В процессе носки обуви она может подвергаться нагреву во влажном состоянии. Поэтому повышенная гигротермическая устойчивость красnodубных кож наряду с износоустойчивостью является важным показателем качества фабриката.

Наиболее эффективным способом уменьшения скорости износа красnodубной кожи и одновременно повышения ее термостойкости оказалось сочетание красного дубления с хромированием полуфабриката, которое рассматривается в следующем разделе этой главы.

8. УЛУЧШЕНИЕ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТИ КОЖИ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ХРОМИРОВАНИЯ И КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ

Важным фактором, влияющим на износоустойчивость подошвенной кожи, являются обратимость деформации сжатия и скорость этого процесса. Если в период между двумя последовательными соприкосновениями подошвы с грунтом местные эффекты сжатия в точках вдавливания в кожу выступающих участков истирающей поверхности исчезают, материал обладает повышенной износоустойчивостью [53]. Этим объясняются, в частности, хорошие показатели носкости резиновой подошвы, деформация которой имеет в основном упругий характер и очень быстро исчезает после устранения давления или растяжения.

Кожи, образующиеся в результате дубления голя основными солями хрома, таннидами, формальдегидом и т. д., отличаются друг от друга не только по степени обратимости деформации сжатия, но и по скорости этого процесса. Это подтверждается, например, данными Г. И. Кутянина, которые приведены в гл. I.

Он показал, что обводненная хромовая кожа отличается значительно большей упругостью, чем красnodубная. Эти наблюдения Г. И. Кутянина объясняют причину того, что подошвенная кожа хромового дубления обладает более высокой износоустойчивостью, чем красnodубная. Так, например, по данным А. М. Каза-

кова, средняя продолжительность износа подошв, выдубленных соково-барабанным методом, составила 61,2 дня, в то время как продолжительность службы хромовых подошв, сравнимых с предыдущими, была 101—110 суток [81]. Эти данные являются типичными.

Несмотря на повышенную износостойчивость подошвенной кожи хромового дубления, она имеет очень ограниченное применение. Это объясняется следующими причинами [2]:

1) при использовании одинакового исходного сырья хромовая подошвенная кожа имеет на 10—20% меньшую толщину и на 5—10% меньшую площадь, чем красnodубная;

2) хромовая подошвенная кожа по сравнению с красnodубной отличается большей гигроскопичностью, влагоемкостью и промокаемостью;

3) относительная влажность воздуха много сильнее влияет на вес, толщину и площадь хромовой подошвы, чем на аналогичные показатели красnodубного фабриката;

4) хромовая подошва отличается очень низким коэффициентом трения при соприкосновении с мокрым асфальтом или влажной каменистой почвой, поэтому в дождливую погоду обувь на хромовой подошве скользит;

5) хромовая подошва быстро изнашивается, т. е. в процессе носки теряет первоначальные размеры и форму.

Целый ряд затруднений возникает также в процессе изготовления и отделки обуви на хромовой подошве. Эта последняя иногда отрывается при носке вследствие незначительной прочности держания винтов, шпилек и некоторых других типов креплений, связывающих детали низа обуви с ее верхом.

Путем импрегнирования твердыми жирами и другими материалами упомянутые выше недостатки хромовой подошвенной кожи устраняются только частично. Наиболее целесообразным путем сближения свойств хромового и красnodубного фабриката при частичном сохранении повышенной износостойчивости первого и ряда ценных свойств второго является сочетание хромирования полуфабриката с его красным дублением.

Если хромовую кожу непосредственно после дубления обработать танидами, она приобретает толщину, характерную для красnodубного фабриката, в то же время ее площадь возрастает на 4—8% [82]. Еще большее увеличение площади фабриката достигается в том случае, если он содержит мало окиси хрома и большое количество танидов.

С другой стороны, термостойкость кожи совмещенного красного и хромового дубления ниже, чем у дермы, содержащей только соли хрома, и выше, чем после красного дубления.

Аналогичную промежуточную величину имеет также износостойчивость хром-красnodубной и красnodубно-хромовой подошвы. Это подтверждают, например, данные, которые приводятся ниже [83].

Вид подошвенной кожи	Носкость в условных единицах
Хромового дубления	1,77
Хромового дубления со слабым додубливанием таннидами	1,75
Хромового дубления с умеренным додублива- нием таннидами	1,48
Хромового дубления с сильным додубливанием таннидами	1,22
Красного дубления (без хрома)	1,00

Аналогичные изменения износостойчивости получаются, если красnodубную кожу подвергать дополнительному хромированию.

Совмещение хромового и красного дубления имеет особое значение в тех случаях, когда это последнее производится смесями, в которых, помимо таннидов, содержатся синтаны или сульфит-целлюлозный экстракт. Благодаря наличию солей хрома диспергирующее действие анионов сульфоароматических кислот, фиксированных белком, подавляется и кожа, помимо повышенной износостойчивости, приобретает необходимую термостойкость. Поэтому, согласно ГОСТ 461—51, кожи для низа обуви винтовых и деревянно-шпичечных методов крепления, так же как и обувная юфта (ГОСТ 485—52), должны содержать соли хрома.

Нормы содержания окиси хрома в этих кожах значительно ниже, чем в кожах хромового дубления, в которые обычно вводится 3—4,5% Cr_2O_3 от веса белка [1].

В результате незначительного хромирования жестких кож и юфти обеспечивается сохранение ими свойств, характерных для красnodубного фабриката, и в то же время ему сообщаются износостойчивость и термостойкость более высокие, чем у этого последнего.

9. ПРИНЦИПЫ УСКОРЕНИЯ КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ ПУТЕМ ЕГО СОЧЕТАНИЯ С ХРОМИРОВАНИЕМ

Принципно возможны три типа сочетаний красного и хромового дубления: а) красное дубление хромированного голя; б) хромирование красnodубной кожи; в) добавление основных солей хрома в таннидную смесь.

Этот последний способ хромирования практического значения иметь не может. Как показал П. Ф. Шипков, смешение растворов растительных дубильных веществ и основных солей хрома приводит к образованию большого количества продуктов их взаимодействия, нерастворимых в воде [84]. Даже в единичных случаях, когда удавалось избежать этого осложнения, коллаген из смесей дубильных экстрактов и хромовых солей сорбировал очень незначительное количество этих последних (не более 10—15% от их содержания в растворе).

Из двух остальных способов совмещения хромирования и красного дубления наиболее целесообразным является первый, т. е. предварительная обработка голя основными солями хрома. При

этом последующее красное дубление очень ускоряется. Таким образом, одновременно достигается и улучшение эксплуатационных свойств кожи и сокращение длительности ее обработки.

Красное дубление хромированного полуфабриката обычно полностью проводится в дубильных барабанах. При этом, в зависимости от состояния дермы, подвергнутой хромированию, обработка подошвенной кожи танидами или смесями, содержащими также сульфосинтаны и сульфитцеллюлозный экстракт, продолжается от 1 до 3,5 суток.

Более быстрое распределение дубящей смеси, содержащей таниды в толще полуфабриката, как и при динамическом дублении без предварительного хромирования, достигается путем повышения пористости и водопроницаемости дермы.

Нагнетание в такой полуфабрикат танидной смеси путем обработки в барабане сильно облегчается.

В результате работ, выполненных в Центральном научно-исследовательском институте кожевенно-обувной промышленности, установлено, что одним из наиболее эффективных способов повышения пористости, а также проницаемости дермы для жидкостей является хромовое дубление, если оно производится, как обычно, в растворе нейтральной соли [35].

Как было показано в гл. IV, в случае несоблюдения этого последнего условия хромирование сопровождается кислотным набуханием коллагена, которое, в частности, проявляется в уменьшении пористости и водопроницаемости полуфабриката.

Аналогичное, но менее интенсивное набухание происходит в том случае, если соль, пропитывающая хромированную дерму, удаляется из нее путем промывки водой или, например, в результате обработки раствором танидов. Интересно, что кислотное набухание хромовой кожи после удаления из нее соли можно обнаружить только путем измерения проницаемости. Толщина и упругость обводненного образца почти не изменяются.

Процессу уменьшения пористости свежewedубленной хромовой кожи при удалении из нее соли в большей или меньшей степени препятствуют дополнительные мостики между белковыми молекулами, которые возникают в процессе хромирования, как и при взаимодействии коллагена с любыми другими дубящими соединениями. При рассмотрении закономерностей хромового дубления было показано, что скреплению смежных молекул коллагена частями основной хромовой соли способствует увеличение ее количества в структуре белка, а также снижение содержания кислоты в хромовой коже, которое характеризуется значением pH ее средних слоев.

Таким образом, показателем интенсивности хромового дубления, помимо температуры сваривания коллагена, может явиться изменение водопроницаемости свежewedубленной кожи после удаления из нее солей.

Сказанное выше подтверждается цифрами, которые приводятся в табл. 233 [35].

Таблица 233

Влияние хромового дубления и последующей промывки дермы на ее пористость и температуру сваривания

Дозировка Cr_2O_3 при дублении в % от веса голяя	Содержание Cr_2O_3 в % от веса абс. сухого полуфабриката	рН среднего слоя кожи	Кожи после дубления		Кожи после промывки водой	
			водопроницаемость в $\text{см}^3/\text{см}^2/\text{час}$	температура сваривания	водопроницаемость в $\text{см}^3/\text{см}^2/\text{час}$	температура сваривания
1,8	2,96	3,5—4	15,0	96	8,4	99
1,0	1,78	3,5—4	14,1	94	2,0	99
0,8	1,64	3,5—4	10,2	70	0,0	82
0,8	1,70	4,0—4,5	11,4	79	11,2	90
0,8	1,70	5,0—5,5	10,9	91	7,1	92

Для определения проницаемости использован раствор NaCl .

Данные табл. 242 показывают, что одним из способов сообщения полуфабрикату проницаемости, частично сохраняющейся после удаления соли, является «сытое» хромовое дубление. В этом случае рН средних слоев дермы особого значения не имеет.

Иначе обстоит дело, если для хромирования используется уменьшенное количество дубящей соли, что особенно типично для методов выработки хром-краснодубной кожи, принятых в СССР.

При низком содержании в коже хромовой соли обработка ею обеспечивает сохранение пористости дермы после промывки водой только в том случае, если значение рН ее средних слоев не ниже 4,5—5,0, т. е. если хромированный полуфабрикат содержит уменьшенное количество кислоты. Пористость подготовленной таким образом дермы сохраняется также при погружении в растворы нетаннидов дубового экстракта или в сульфитцеллюлозный экстракт. В результате внесения хромовой кожи в раствор вспомогательного сульфосинтана пористость даже возрастает.

В этом последнем случае рН разреза хромированного полуфабриката имеет меньшее значение, так как вспомогательные сульфосинтаны также сообщают коже повышенную водопроницаемость. Изменения этого показателя в результате обработки хромированного полуфабриката упомянутыми выше растворами приведены в табл. 234 [35].

В полном соответствии с этими данными (табл. 234) красное дубление хромированного полуфабриката особенно сильно ускоряется в том случае, когда таннидной смесью, содержащей вспомогательный сульфосинтан, обрабатывается кожа, средние слои которой имеют рН 4,8—5,0. Применение в качестве ускорителя дубления сульфитцеллюлозного экстракта не является эффективным.

Таблица 234

Влияние обработки хромированного полуфабриката синтаном Антраценовый Н, сульфитцеллюлозным экстрактом и нетаннидами дубового экстракта на водопроницаемость дермы (дозировка окиси хрома для дубления 0,8% от веса голья)

Характеристика образца	pH среднего слоя дермы после хромирования	Температура сваривания в °	Проницаемость для жидкости в см ³ /см ² час
Хромированная дерма	5,0—5,5	91	9,2
после промывки водой	—	92	7,1
после обработки нетаннидами дубового экстракта	—	77	6,7
Хромированная дерма	4,5—4,0	70	10,2
после промывки водой	—	82	0,0
после обработки нетаннидами дубового экстракта	—	70	0,0
после обработки синтаном Антраценовый Н	—	—	12,8
после обработки смесью синтана АН и нетаннидов дубового экстракта	—	—	15,9
после обработки сульфитцеллюлозным экстрактом	—	—	4,3
после обработки смесью сульфитцеллюлозного экстракта и нетаннидов дубового экстракта	—	—	0,0

Помимо отмеченных выше мероприятий, ускорению процесса красного дубления хромированного полуфабриката способствует повышение температуры и концентрации таннидной смеси.

Если дубящие хромовые соли распределены в толще дермы равномерно, ее термостойкость повышается и она выдерживает нагревание в дубильном барабане до 42—45° без гигротермического разрушения.

При внесении нехромированного голья в дубильный барабан, содержащий раствор таннидов, очень часто возникают различные осложнения: загрубение поверхностного (лицевого) слоя кожи, неравномерное распределение дубящих в толще дермы и др. В случае обработки хромированного полуфабриката эти осложнения обычно отсутствуют, что также дает возможность интенсифицировать процесс дубления.

10. МЕТОДЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГОЛЬЯ В ХРОМ-КРАСНОДУБНУЮ КОЖУ

Возможность полного отказа от сокового хода при красном дублении хромированного полуфабриката и проведения этой обработки целиком во вращающейся аппаратуре была установлена еще до выявления и обоснования упомянутой выше совокупности

мероприятий, способствующих быстрому распределению таннидной смеси в толще дермы.

Так, например, А. И. Жемочкин, М. Г. Фукс и И. Б. Басс предложили производить красное дубление хромированного полуфабриката, в котором рН средних слоев дермы не превышает 3,5 [41, 85]. Обработка по принципу противотока производилась в системе, состоявшей из 4—5 фаз. Дубление подошвенного полуфабриката таннидной смесью в барабане продолжалось 80 час. и более. В данном случае важнейшим мероприятием, способствовавшим ускорению процесса распределения растительного дубильного вещества в толще дермы, помимо использования вращающейся аппаратуры, явилось введение в таннидную смесь синтана Антраценовый Н.

Экономия растительных дубильных материалов достигалась в том случае, если обработка производилась раствором, состоявшим из 60% таннидов, 15% веществ сорбируемых гольевым порошком из аналитического раствора синтана Антраценовый Н и 25% лигносульфоновой кислоты (фракции сульфитцеллюлозного экстракта, поглощаемой гольевым порошком). Такая смесь получила условное наименование микст. Далее будет показано, что подошвенные кожи, обработанные хром-краснодубным методом с применением смеси микст, обладают высокой износостойчивостью.

Дальнейшее увеличение скорости динамического красного дубления полуфабриката по сравнению с упомянутым выше фазным методом было достигнуто в результате усовершенствования методики пикелевания и хромирования голья.

Как уже было отмечено, быстрое и равномерное распределение таннидной смеси в толще полуфабриката, содержащего незначительное количество солей хрома, происходит в том случае, если рН средних слоев хромированной дермы $> 4,5$.

Понижение содержания кислоты в хромированном полуфабрикате, подготовленном к красному дублению, может быть осуществлено двумя способами: 1) путем проведения пикелевания и хромирования голья при низких значениях рН и последующей нейтрализации; 2) путем проведения обработки в пикеле и в растворе основной хромовой соли таким образом, чтобы исключить необходимость последующей нейтрализации полуфабриката.

Этот второй способ является более целесообразным. Он способствует особенно быстрому распределению таннидной смеси в толще дермы.

Методика подготовки полуфабриката к процессу красного дубления путем пикелевания, хромирования и последующей нейтрализации голья была предложена работниками Новосибирского кожевенного завода [86].

Повышение рН хромированной дермы по этому методу производится посредством обработки сульфитом натрия в барабане в течение 2 час. С. Н. Рамм рекомендует выполнять эту операцию в отдельной сульфитной ванне [87]. В случае подготовки к таннид-

ному дублению тонкого полуфабриката, это последнее мероприятие дает удовлетворительные результаты.

В более плотную дерму, используемую при выработке жестких кож, нейтрализующий агент проникает очень медленно. Поэтому к уменьшению кислотности средних слоев толстого полуфабриката, которое имеет особенно большое значение, нейтрализация обычно не приводит.

Активная кислотность поверхностных слоев такого полуфабриката ниже, чем средних.

Значительно большее ускорение процесса динамического красного дубления и более равномерное проникновение танидной смеси происходит в том случае, если внутренние слои хромированной дермы обладают меньшей кислотностью, чем наружные. Целесообразность такого распределения кислоты в толще дермы установлена Центральным научно-исследовательским институтом кожевенно-обувной промышленности и работниками Щербаковского кожевенного завода [88, 89].

Повышенная кислотность поверхностных слоев хромированного полуфабриката не препятствует диффузии танидной смеси в толще дермы, так как эта избыточная кислота быстро переходит в окружающий раствор. В то же время этим способом устраняется образование стяжки, т. е. появление на лицевой поверхности кожи морщин, сохраняющихся после ее отделки.

Это обстоятельство подтверждено опытом ряда кожевенных заводов [90, 91, 92].

Д. Н. Жемочкин рекомендует следующую методику пикелевания и хромирования голья, предназначенного для красного дубления [88]:

После пикелевания значение рН поверхностного (лицевого) слоя дермы должно быть 3,6—3,8, среднего слоя 5—6. Это достигается путем полной нейтрализации голья после золена посредством сульфата аммония и последующего пикелевания в растворе H_2SO_4 7,5—8 г/л и NaCl 60—70 г/л.

Соотношение объемов жидкости и полуфабриката 1 : 1. Продолжительность этой обработки в процессе производства жестких кож 4—7 час. Пикелевание должно быть прервано в тот момент, когда рН разреза голья приобретает указанные выше значения. Если остаток непоглощенной кислоты превышает 0,1—0,2 г/л H_2SO_4 , она должна быть нейтрализована.

Раствор основной хромовой соли добавляется в отработанную пикельную смесь в 2 приема равными количествами, т. е. вводится каждый раз окиси хрома по 0,25—0,35% от веса щелочного голья. Оптимальное число основности первой порции хромовой соли 30—33%, второй 48—50%. Общая продолжительность хромирования подошвенно-стельчатого полуфабриката 6—10 час.

После такой обработки значение рН лицевого слоя дермы 4,2—4,5, среднего 4,8—5,0. Температура сваривания после хро-

мирования должна быть не ниже 78—85°. На заводах, использующих указанную выше методику пикелевания и хромирования полуфабриката, красное дубление завершается много быстрее, чем после удаления кислоты путем нейтрализации.

Так, например, распределение таннидной смеси в юфтевом полуфабрикate, подготовленном по описанному выше оптимальному методу, завершается в 16—17 час. [90, 93]. При несоблюдении вышеприведенных рекомендаций продолжительность красного дубления юфти достигает 30 час. [6].

Аналогичное расхождение можно обнаружить и при сопоставлении продолжительности обработки таннидной смесью подошвенного полуфабриката, хромированного при различном кислотном режиме [5, 44].

Как уже было отмечено, оптимальный кислотный режим подготовки полуфабриката к проведению красного дубления в барабане способствует более равномерному распределению таннидной смеси по слоям дермы, чем хромирование с последующей нейтрализацией. Об этом свидетельствуют цифры табл. 235 [88].

Таблица 235

Содержание связанных дубящих соединений в разных слоях дермы после хромирования с нейтрализацией и после подготовки полуфабриката по оптимальной методике

Слой кожи	г связанных веществ на 100 г бежка при красном дублении	
	после хромирования и нейтрализации	после хромирования по оптимальному варианту
Лицевой слой	100,6	87,4
Средний	66,0	72,6
Внутренний	83,3	79,2

Замедление красного дубления, обусловленное присутствием избытка свободной кислоты в средних слоях хромированной дермы, подтверждается также влиянием пролежки полуфабриката после обработки основными солями хрома.

Как известно, в процессе старения обводненной хромовой кожи ее активная кислотность возрастает вследствие освобождения из внутренней сферы хромовых комплексов части координированных анионов.

Л. П. Гайдаров установил, что в результате пролежки полуфабриката после хромирования скорость проникновения в него таннидов сильно замедляется [94]. Этот вывод подтверждается также опытом кожевенного завода имени Э. Тельмана в Москве [95].

Центрами фиксации таннидов при их проникновении в хромированный полуфабрикат, помимо функциональных групп структуры

коллагена, являются также связанные с ним хромовые комплексы, которые обладают способностью координировать молекулы, содержащиеся в таннидной смеси.

Поэтому предварительное заполнение внутренней сферы хромовых комплексов, фиксированных гольем, маскирующими аддендами, которые препятствуют координации таннидов и сульфоароматических соединений, способствует ускорению прокраса. Различные негативирующие остатки, содержащиеся во внутренней сфере хромовых комплексов, по их ускоряющему действию на прокрас хромированного полуфабриката таннидами можно расположить в следующей последовательности [96]: $\text{SO}_4 < \text{CNS} < \text{CH}_3\text{COO} < < \text{HCOO} < \text{сукцинат} < \text{SO}_3 < \text{тарtrat} < \text{лактат} < \text{гликолят} < < \text{малеинат} < \text{малонат} < \text{фталат} < \text{оксалат} < \text{цитрат} < \text{сульфофталат} < \text{сульфосалицилат} < \text{резорцилат}$.

Этот ряд несколько отличается от того, в который можно расположить те же анионы по их координационной активности в реакции взаимодействия с хромовым комплексом (гл. III).

Имеются указания на недопустимость использования высушенных препаратов основного сульфата хрома при дублении полуфабриката, предназначенного для последующей обработки таннидами [82].

Для красного дубления хромированного полуфабриката используются различные растительные танниды, а также их смеси с синтанами Антраценовый Н, ПЛ или сульфитцеллюлозным экстрактом.

Эти два последние материала, в отличие от синтана Антраценовый Н, не увеличивают проницаемости хромированной дермы, т. е. не способствуют ускорению распределению таннидов в ее толще.

Тем не менее дубитель ПЛ, который относится к типу сульфо-синтанов-заменителей таннидов, обладает ценными свойствами. В частности, он очень хорошо сочетается с экстрактом еловой коры, улучшая дубящее действие этого последнего [97, 98, 99].

Таннидные смеси, рекомендуемые в ряде описаний методики выработки хром-краснодубной кожи, обычно содержат не больше чем 40% сульфоароматических веществ, адсорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, и не менее 60% растительных дубильных веществ [6, 7, 88].

Сульфитирование экстракта дубовой древесины, используемого в таких смесях, не является обязательным.

Д. Н. Жемочкин указывает, что таннидная смесь для обработки жестких кож должна иметь рН 4,2 и в случае дубления юфти — рН 5. Снижение активной кислотности этих растворов часто производится путем добавления сульфита натрия [88].

Для упрощения производственной методики делаются попытки упразднить предварительную разварку дубильных экстрактов путем их внесения в дубильный барабан в сухом состоянии в виде кусков

и глыб вместе с полуфабрикатом и водой или раствором сульфата натрия [86, 100].

Это мероприятие вряд ли является целесообразным. Растворение дубильных экстрактов во время вращения барабана происходит при температуре около 40°. В этих условиях значительная часть растворяющихся таннидов сразу выпадает в осадок или образует крупные коллоидные частицы, которые медленнее проникают в структуру голя, чем высокодисперсные фракции.

Об этом свидетельствуют следующие цифры [101].

	Экстракт, разваренный при 90°	Экстракт, растворенный при 40°
Содержание низкоустойчивых фракций в % от общего количества таннидов	28,1	39,2
Количество таннидов, поглощенных хромированным полуфабрикатом после 48 часов вращения барабана, в % от их исходного количества	91,0	81,0

Красное дубление хромированного полуфабриката чаще всего проводится в две фазы и реже без смены раствора, т. е. однофазным методом. Этот вариант обработки способствует ускорению процесса распределения таннидной смеси в толще дермы. Однако отработанная жидкость после красного дубления однофазным методом содержит больше веществ, сорбируемых голевым порошком в условиях анализа, чем при двукратном использовании дубящего раствора.

При красном дублении жестких кож динамическим методом в таннидную смесь головной фазы обычно вносят 24—26% веществ, сорбируемых голевым порошком в условиях анализа (т. е. таннидов, лигносульфоновой кислоты и др.), от веса щелочного голя [6].

Аналогичная дозировка упомянутых выше веществ при дублении юфти составляет 10—12% [5].

Соотношение объемов полуфабриката и жидкости в барабане в случае обработки жестких кож от 1:1,2 до 1:1,5 и в случае дубления юфти от 1:1,4 до 1:2,2.

Максимальная температура дубления жестких кож 42° и мягких 30° [5].

Как уже было отмечено, при соблюдении рассмотренных выше условий, способствующих ускорению распределения таннидов в толще дермы, продолжительность красного дубления полуфабриката может быть сильно снижена [44, 90].

Интересно, что равновесие между кожей и окружающим раствором в процессе красного дубления в барабане устанавливается раньше, чем достигается равномерное распределение таннидной смеси в толще дермы.

Снижение концентрации раствора, омывающего полуфабрикат в дубильном барабане, почти полностью прекращается через 7—8 час. дубления.

Это показано на рис. 165 [101]. В этот момент в средних слоях дермы таниды вообще отсутствуют. При дальнейшем вращении барабана без дополнительного введения в него дубящих веществ достигается равномерное распределение танидной смеси во всей толще кожи. Поэтому нельзя согласиться с Г. А. Арбузовым, Н. В. Ометовым и М. Г. Утляковым, которые считают, что в момент установления равновесия между жидкостью и полуфабрикатами в барабане, — что обычно достигается через 6—8 час. вращения, — процесс дубления останавливается и для его завершения необходимо произвести смену дубящего раствора или повышение его концентрации [102].

Одновременно с поглощением хромированным полуфабрикатом танидной смеси происходит частичное растворение дубящих соединений хрома,

сорбированных коллагеном. Результаты лабораторных опытов П. Ф. Шипкова свидетельствуют о том, что после обработки танидами гольевого порошка, подвергнутого дублению основными солями хрома, 5—15% этих последних отщепляется от белка [84].

Растворение хромовых солей, фиксированных полуфабрикатом, в производственных условиях, повидимому, выше, чем в лабораторных. Чем выше значение рН танидной смеси, тем слабее проявляется эффект нарушения связи между коллагеном и дубящими хромовыми комплексами [84, 87].

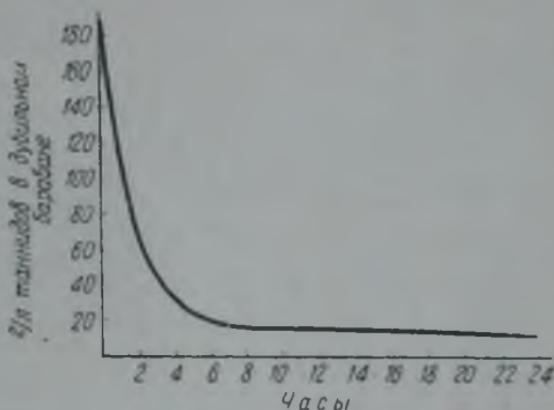


Рис. 165. Кинетика сорбции танидов полуфабрикатом при дублении в барабане

11. ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТЬ, ПЛОЩАДЬ И ТОЛЩИНА ХРОМ-КРАСНОДУБНОЙ КОЖИ

Как уже было отмечено выше, хром-краснодубные кожи, содержащие незначительное количество фиксированных хромовых солей, по составу и влагоемкости мало отличаются от фабриката, который образуется в результате красного дубления нейтрального голья [2]. Вместе с тем хром-краснодубные кожи обладают рядом особенностей, которые можно обнаружить даже в том случае, если количество связанной окиси хрома составляет 0,4—1,0% от абсолютного сухого веса.

Такой фабрикат отличается от красnodубного несколько большей тягучестью и, что особенно важно, повышенной термостойкостью, а также износоустойчивостью, которая, помимо содержания в коже дубящей хромовой соли, зависит от состава таннидной смеси, использованной для обработки. Это показано в табл. 236 [81].

Таблица 236

Влияние содержания хромовой соли и состава таннидной смеси на износоустойчивость и толщину подошвенной кожи

Дозировка окиси хрома в % от веса голя	Состав таннидной смеси в %					Износоустойчивость в условных единицах	Толщина после прокатки в % от толщины голя
	таннидов			веществ, адсорбируемых голявым порошком			
	дубового экстракта	елового экстракта	ивового экстракта	из сульфит-целлюлозного экстракта	из раствора синтана Антраценовый Н		
0	80	—	20	—	—	100,0	78,7
0,5	100	—	—	—	—	115,1	77,9
0,5	—	60	—	25	15	128,9	78,7
0,5	80	—	20	—	—	125,2	82,6
0,5	60	—	—	25	15	134,2	86,0
1,5	100	—	—	—	—	113,3	75,0
1,5	—	60	—	25	15	156,7	81,6
1,5	80	—	20	—	—	118,5	81,1
1,5	60	—	—	25	15	134,4	87,5
2,5	100	—	—	—	—	124,8	77,5
2,5	—	60	—	25	15	173,4	81,6
2,5	80	20	—	—	—	185,0	88,1
2,5	60	—	—	25	15	145,1	83,4

Данные табл. 245 подтверждают, что повышение содержания в подошвенной коже дубящей хромовой соли способствует ее износоустойчивости, которая также сильно зависит от состава таннидной смеси. Введение в эту последнюю некоторого количества сульфоароматических соединений не приводит к уменьшению носкости подошвы. Такие кожи обладают большей износоустойчивостью, чем, например, выдубленные экстрактом дубовой древесины.

Вместе с тем Н. Д. Закатова и Н. Н. Черников сообщают, что кожи, полученные путем обработки хромированного полуфабrikата вспомогательным сульфосинтаном без использования растительных дубильных веществ, имеют износоустойчивость на 25% более низкую, чем хром-красnodубные [53].

В табл. 236 приведены данные, характеризующие толщину прессованной (прокатанной) подошвенной кожи. Они свидетельствуют о том, что хромирование голя перед красным дублением не приводит к уменьшению толщины прессованного фабриката. Его утолщению способствует незначительное снижение рН дубящего раствора, которое не вызывает кислотного напора [97].

Значения толщины кожи, которые содержатся в табл. 236, были получены в результате ее измерения в плотных топографических участках кожи. Если при расчете средней толщины учитывать также данные измерений, проведенных в менее плотных зонах, для которых характерен небольшой угол наклона коллагеновых пучков к поверхности дермы, получаются несколько более высокие показатели выхода. Так, например, Д. Н. Жемочкин сообщает, что толщина прессованной подошвенной кожи достигает в некоторых случаях 100% от толщины голя, независимо от того, подвергался ли полуфабрикат хромированию или эта операция была пропущена [88].

Прессование (прокатка) подошвенной кожи приводит не только к уменьшению ее толщины, но также к ее расплющиванию. Поэтому отмеченный ранее эффект уменьшения площади полуфабриката в процессе красного дубления после прокатки подошвенной кожи устраняется и ее площадь на несколько процентов превышает площадь исходного голя [88]. Интересно, что кожи, выдубленные вразвес в соковом ходе, вследствие растяжения под действием собственной тяжести в момент взаимодействия с дубителем, имеют большую площадь и меньшую толщину, чем после внедрения дубящих веществ посредством барабана. Об этом свидетельствуют цифры табл. 237 [88].

Таблица 237

Сопоставление площади и толщины сравнимых подошвенных полукож, выдубленных стационарным методом и в барабане

№ опыта	Характер исходного полуфабриката	Способ красного дубления полукож	Толщина прессованной подошвы в условных единицах	Площадь прессованной подошвы в условных единицах
I	Голе после нейтрализации (не подвергнутое хромированию)	Соковый ход и флот (при 20°)	100	100
		Полностью в дубильном барабане	112	95
II	Хромированное голе	Соковый ход и флот (при 20)	100	100
		Полностью в дубильном барабане	104	96

Увеличение площади в результате дубления вразвес можно объяснить тем, что полуфабрикат под действием собственного веса несколько растягивается. Эта увеличенная площадь фиксируется в процессе дубления.

В связи с этим В. В. Колесник и Е. С. Овечкин предложили подвергать подошвенный полуфабрикат перед хромированием крас-

ному дублению в соковом ходе [103]. После хромирования производится обычное таннидное додубливание в барабане. Помимо увеличения площади кожи, в некоторых опытах промежуточного хромирования было обнаружено также увеличение ее толщины. Этот эффект, повидимому, обусловлен тем, что при использовании сокового хода неизбежно расходуется большее количество таннидов, чем в случае динамического дубления. Поэтому такие результаты недостаточно сравнимы.

При получении сопоставимых данных относительно влияния различных факторов, например процесса дубления на площадь и толщину кожи, обычно возникают очень большие осложнения. Поэтому данный вопрос нуждается в дополнительном подробном исследовании.

12. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА КРАСНОДУБНОЙ КОЖИ ОСНОВНЫМИ СОЛЯМИ ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

Если красnodубная кожа подвергается дополнительному хромовому дублению, ее износостойчивость увеличивается так же, как и в случае проведения тех же обработок в иной последовательности [83].

Помимо увеличения носкости, хромирование кожи после красного дубления способствует повышению ее термостойкости [104].

Существенной особенностью красnodубно-хромовой кожи является также ее пониженная влагоемкость [105]. Об этом свидетельствуют результаты следующего опыта. Кожа, выдубленная экстрактом коры мимозы, была дополнительно обработана раствором основной хромовой соли. Намокаемость контрольного красnodубного образца была через 15 мин. обводнения 46,8% и через 6 суток — 58,2%. Аналогичные показатели образца, подвергнутого дополнительному хромированию, составили 15,6 и 46,4%.

В тех случаях, когда кожа должна обладать свойствами красnodубного фабриката, а также очень высокой термостойкостью, хромирование иногда производится в 2 приема: до красного дубления и после этой обработки [104, 106].

В отличие от хромирования, которое допускает сочетание с красным дублением в любой последовательности, обработка полуфабриката основными солями алюминия возможна только в конечной стадии образования кожи. Соли алюминия в большей степени, чем соединения трехвалентного хрома, обладают способностью к образованию прочных, нерастворимых в воде комплексов с различными органическими оксисоединениями, в том числе и с таннидами. Поэтому в результате обработки этими последними дермы, содержащей фиксированные алюминиевые комплексы, взаимодействие в лицевом слое полуфабриката протекает слишком интенсивно и поверхность этого последнего покрывается сетью морщин — образуется «стяжка».

Если обработка солью алюминия происходит после красного дубления, этого явления не наблюдается. Вместе с тем фабрикат приобретает целый ряд ценных свойств: очень высокую температуру сваривания, а также устойчивость к действию испарений ноги [87, 107].

Оба эти эффекта можно объяснить тем, что при обработке красной дубной кожи солями алюминия эти последние фиксируются не только функциональными группами белка, но и молекулами таннидов, которые с ним связаны. Поэтому в структуре коллагена возникают комбинированные, алюмо-таннидные мостики.

Очень эффективным является сочетание предварительного хромирования голья с красным дублением и дополнительной обработкой основной солью алюминия [87, 108]. Этим способом удается получить кожу, обладающую повышенной устойчивостью к нагреву в обводненном состоянии и особенно после высушивания.

Стельки из красной дубной кожи, подвергнутые алюминированию, разрушаются под действием пота ноги медленнее, чем при отсутствии такой обработки [107].

13. ДОЗИРОВКА И СТЕПЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТАННИДНОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ КРАСНОГО ДУБЛЕНИЯ

Себестоимость продукции кожевенных заводов в значительной степени зависит от степени использования растительных дубильных веществ, являющихся значительно более дорогими продуктами, чем, например, пищевой сахар. Особое значение устранение потерь таннидов имеет в производстве жестких кож, которые обычно содержат свыше 60% связанных соединений от веса белка, а также значительное количество веществ, вымываемых водой.

Дозировка таннидов базируется на результатах количественного определения их по ГОСТ, т. е. при помощи сорбции гольевым порошком в условиях анализа.

Аналогичным образом определяется содержание адсорбируемых веществ в растворах сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта.

Данные этих определений являются очень условными. Как уже было отмечено, они зависят от концентрации и температуры раствора, его активной кислотности, а также от избытка гольевого порошка, методов его приготовления и т. д. (гл. XI).

Результаты анализа растворов таннидов, синтанов и сульфитцеллюлозных экстрактов путем их фильтрования через цилиндр, наполненный гольевым порошком, всегда отличаются от данных, полученных по способу взбалтывания.

Поэтому совершенно очевидно, что определение количества веществ, сорбируемых гольевым порошком из аналитического раствора, характеризует содержание в таннидной смеси соединений,

Несколько меньшие, но также очень значительные аналитические потери таннидов можно обнаружить при дублении кожи соковым или соково-барабанным методом в условиях отсутствия кислотного нажора.

Так, например, Съезд по нормализации советской кожевенной промышленности в 1929 г. установил показатели расхода и потери таннидов, которые приводятся в табл. 239 [75].

Таблица 239

Расход и потери таннидов при дублении жестких кож соково-барабанным методом

Вид кожи	Расход таннидов дубового экстракта на 100 г абс. сухой кожи в г	Расход таннидов экстракта квебрахо на 100 г абс. сухой кожи в г	Содержание связанных и вымываемых таннидов в абс. сухой коже в %	Аналитические потери таннидов в % от расхода	
				таннидов дубового экстракта	таннидов экстракта квебрахо
Подошвенная	60,3	57,5	48,8	19,0	15,0
Стелечная	45,6	43,3	39,0	14,2	9,8

Во многих случаях потери таннидов при дублении соковым или соково-барабанным методом без нажора значительно превышают указанные выше значения и достигают 38% от общей аналитической дозировки дубящих веществ [110].

В процессе анализа при помощи гольевого порошка жидкостей, выливаемых из сокового хода, в них можно обнаружить примерно только 5% от общей аналитической дозировки таннидов. Остальные растительные дубильные вещества в процессе стационарного дубления исчезают. Это явление нельзя объяснить недостаточной тщательностью определения. Даже при очень подробном исследовании лабораторного сокового хода, содержащего раствор дубового экстракта, Г. А. Арбузов и Л. Я. Леванидов обнаружили исчезновение 12% таннидов от их общего количества [111].

Важнейшим процессом, приводящим к такому результату, является коагуляция таннидов, которая особенно усиливается в хвостовых чанах сокового хода. К укрупнению частиц растительных дубильных веществ при стационарном дублении, помимо биохимических процессов, приводит поглощение полуфабрикатом таких стабилизирующих примесей, как органические кислоты и простейшие фенолы, а также накопление в хвостовых чанах сокового хода солей кальция, которые вносятся вместе с гольем. Эти соединения вызывают высаливание растительного дубильного вещества, образование осадков и взвеси, не проникающей в голье в условиях стационарного дубления.

При анализе жидкости хвостовых чанов сокового хода этот коагулят либо вообще не учитывается, так как он скапливается на дне чана, либо остается на фильтре.

Если предотвратить коагуляцию таннидов в соковом ходе путем добавления в жидкость вспомогательного углеводородного синтана, потери таннидов очень сильно снижаются (табл. 240) [112].

Таблица 240

Влияние добавления в соковой ход синтана Антраценовый К в количестве 25% от веса веществ, адсорбируемых гольевым порошком

Метод дубления и состав таннидной смеси	Содержание в абс. сухой коже		Общее количество таннидов и сульфокислот, сорбированных кожей, в % от абс. сухого веса	Расход таннидов и сульфокислот в % от веса абс. сухой кожи			Аналитический % использования дубящей смеси
	связанных веществ	вымываемых таннидов и сульфокислот, сорбируемых гольевым порошком		всего	таннидов	сульфокислот	
Соково-барабанный (дубовый экстракт)	30,4	9,8	40,2	50,0	50,0	—	79,0
Соково-барабанный (дубовый экстракт + синтан в соковом ходе)	29,1	8,6	37,7	43,8	33,6	4,2	86,0

Для расчета количества вымываемых таннидов принято, что оно составляет 35% от общего количества вымываемых веществ.

Данные табл. 240 заимствованы из результатов крупного производственного опыта, который был проведен в 1936 г. на Таганрогском кожевенном заводе. После проведения 26 производственных партий удалось установить, что введение в соковый ход пептизатора осадка — синтана Антраценовый К приводит к сокращению суммарного расхода веществ, адсорбируемых гольевым порошком в условиях анализа, на 13—14%.

В тех случаях, когда в соковый ход вместо вспомогательного сульфосинтана вводится сульфитцеллюлозный экстракт, который почти не обладает способностью пептизировать таннидные осадки, сокращения потери веществ, адсорбируемых гольевым порошком, не происходит [111].

Резкое улучшение использования таннидной смеси при дублении в соковом ходе происходит в том случае, если в жидкости присутствуют органические кислоты, пептизирующие осадок и вызывающие дополнительные набухания коллагена [69]. В составе кожи, выдубленной при pH 3,8—2,9 (в головном чане), было обнаружено сорбированного вещества 132—146% от веса таннидов, внесенных

в соковой ход. Помимо растительных дубильных веществ, с коллагеном связалась почти вся органическая кислота, а также 26—39% солей, присутствующих в системе. Результаты этого опыта подтверждают условность данных, получаемых путем анализа таннидов и сульфоароматических соединений при помощи гольевого порошка.

Аналогичное «появление» дополнительных таннидов происходит и при дублении полуфабриката динамическим способом, т. е. полностью в барабане [113]. В этих условиях коагулированные танниды внедряются в дерму и участвуют в образовании кожи. При этом общее количество веществ, сорбированных дермой из дубящего раствора, значительно превышает количество таннидов, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа.

Это показано в табл. 241.

Таблица 241

Баланс таннидов, нетаннидов и сухого остатка по результатам ряда опытов динамического дубления подошвенной кожи дубовым экстрактом

Внесено органических веществ в барабан в кг				Израсходовано органических веществ в кг			
в виде	сухого веще- ства	танни- дов	нетаннидов + нераство- римых	в виде	сухого веще- ства	танни- дов	нетаннидов + нераство- римых
Растворимого вещества экстракта	268,4	152,6	115,8	Веществ, свя- занных ко- жей . . .	170,9	174,9	—
Коагулята . .	2,0	—	2,0	Веществ, вы- мываемых из кожи . .	43,7	15,0	28,7
				Растворимых веществ от- ходной жид- кости . . .	19,9	3,9	16,0
				Коагулята от- ходной жид- кости . . .	5,5	—	5,5
				Потерь . . .	30,4	15,2	15,2
Всего	270,4	152,6	117,8	Всего	270,4	205,5	65,4

Принято, что неопределенные потери состоят из 50% аналитических таннидов и 50% аналитических нетаннидов + нерастворимые.

Результаты этого опыта, которые подтверждаются многими аналогичными данными, свидетельствуют о том, что в условиях динамического дубления фактическое содержание веществ, обладающих способностью сорбироваться коллагеном, превышает количество таннидов, которое определяется путем анализа по официальному методу примерно на 35%.

Следовательно, при динамическом дублении, как и при взаимодействии между гольем и таннидами в присутствии органических кислот, фактическое поглощение органических соединений таннидной смеси значительно превышает содержание веществ, сорбируемых из аналитического раствора гольевым порошком.

Важнейшим критерием отработанности дубящего раствора в связи с этими данными является количество соединений, сорбируемых гольевым порошком из выливаемой жидкости.

К улучшению использования таннидов до некоторой степени приводит, например, дубление двухфазным методом.

Однако даже после двукратного применения дубящего раствора в нем остается много веществ, сорбируемых гольевым порошком в условиях анализа. Их количество и концентрация зависят от исходной дозировки. Это показано в табл. 242 [89].

Таблица 242

Влияние содержания веществ, сорбируемых гольевым порошком из исходной таннидной смеси, на их концентрацию и содержание в использованном дубящем растворе после первой фазы

Содержание веществ, сорбируемых гольевым порошком, в исходной таннидной смеси в % от веса абс. сухой кожи	Концентрация сорбируемых веществ в 2 л использованного раствора	Потери сорбируемых веществ в использованном дубящем растворе в %
34,0	11,7	6,9
42,8	18,7	9,7
46,0	20,1	11,8
59,0	32,5	13,9

Более значительное сокращение расхода таннидной смеси может быть достигнуто в том случае, если в канализацию сливается только часть жидкости первой (хвостовой) фазы динамического дубления, а остальное их количество применяется при разварке свежих порций дубильного экстракта. Этот вариант методики динамического дубления, именуемый кольцевым, был предложен руководителями Щербаковского кожевенного завода [89, 114].

Хром-краснодубные кожи, выдубленные кольцевым методом, отличаются повышенным содержанием золы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее распространенными типами кожи, при выработке которых применяется красное дубление голья или хромированной дермы, являются подошвенный фабрикат и юфть. Эта последняя

содержит значительно меньшее количество дубящих и вымываемых веществ, чем жесткие кожи.

В момент введения дубящих веществ юфтевый полуфабрикат не должен находиться в состоянии кислотного нажора, в то время, как при дублении жестких кож это условие иногда не соблюдается.

Красное дубление может осуществляться: а) сыпчным способом; б) соковым способом (в соковом ходе и флоте); в) динамическим способом (в дубильном барабане).

Очень часто используются различные сочетания этих способов.

Характерным отличием сыпчного метода красного дубления являются медленность этого процесса и низкая концентрация дубящего раствора, который образуется путем выщелачивания дубильного материала, присутствующего в той же системе. Помимо фиксации танидов коллагеном, в сыпне происходит ферментативное окисление продукта взаимодействия, а также другие биохимические процессы. Подошвенный полуфабрикат при сыпчном дублении жестких кож обычно находится в состоянии кислотного нажора, который сообщается коже предварительно или приобретает в результате взаимодействия коллагена с органическими кислотами, образующимися в сыпчном чане.

Если красное дубление производится соковым способом, а также соково-барабанным, для более равномерного распределения в толще дермы танидной смеси и максимального сокращения потерь взаимодействие осуществляется по принципу противотока путем многократного использования дубящего раствора. При этом происходит фракционирование дубящих соединений. Более адстрингентные фракции сорбируются частично продубленным полуфабрикатом, а обладающие незначительной вяжущей способностью — гольем. Наряду с низко адстрингентными молекулами танидов в хвостовых чанах сокового хода накапливаются наиболее крупные частицы дубящего вещества и продукты их коагуляции, не проникающие в кожу.

Прокрас голья при соковом методе красного дубления очень ускоряется в результате введения в танидную смесь вспомогательных сульфосинтанов. При использовании соково-барабанного метода дубления эти материалы целесообразно вводить в танидную смесь сокового хода.

Наиболее быстрым способом красного дубления является динамический, осуществляемый путем проведения всех стадий этой обработки в барабане. При этом облегчению распределения танидной смеси в толще дермы способствуют: а) использование достаточно прозеленного голья; б) блокировка части функциональных групп белка, реагирующих с танидами; в) сохранение в процессе красного дубления (особенно в его начальной стадии) повышенной пористости полуфабриката; г) сульфитирование растительных дубильных экстрактов; д) повышение температуры дубления.

Продолжительность красного дубления, которое осуществляется динамическим способом, обычно не превышает 4—5 суток. Максимально допустимая температура в конце процесса 38°.

Характерной особенностью различных методов красного дубления юфти является использование даже в конечных стадиях обработки достаточно разбавленных таннидных смесей при температуре не выше 30° и рН 5, а также тщательная промывка выдубленного полуфабриката.

Приобретению подошвенной кожей необходимой жесткости, толщины, а также пониженной влагоемкости и водопроницаемости способствуют: а) применение толстого и плотного кожевенного сырья; б) уменьшение продолжительности зольения полуфабриката; в) приведение полуфабриката перед дублением или в начальной стадии этой обработки в состояние кислотного нажора; г) введение в дерму повышенного количества дубящих веществ; д) повышение температуры обработки в конечных стадиях дубления, а также в начальных стадиях сушки; е) наполнение материалами, склеивающими микроструктуру выдубленной дермы; ж) прессование при помощи подошвенного катка.

В современных методиках выработки жестких кож эти мероприятия используются в различных сочетаниях. При этом подошвенному фабрику сообщаются различные свойства.

Сыпчное дубление подошвенной кожи является одним из способов обработки дермы, приведенной в состоянии нажора. Этим путем удастся сообщить полуфабрикату повышенную жесткость в обводненном состоянии. В результате опытов Подошвенной комиссии установлено, что подошвенная кожа, выдубленная сыпчным методом, обладает более низкой износоустойчивостью, чем фабрикат, полученный соково-барабанным способом дубления.

Наиболее опасным способом повышения жесткости подошвенной кожи является ее нагревание во влажном состоянии при температуре выше 38°, а в случае дубления в состоянии нажора даже до более низкой температуры. В результате гигротермического разрушения коллагена, которое происходит при нагреве подошвенной кожи, ее истираемость, а также износоустойчивость сильно уменьшаются.

Эффективным методом повышения эксплуатационных свойств красnodубной кожи является сочетание обработки таннидной смесью с хромированием, которое может производиться как перед красным дублением, так и после него. Повышение содержания солей хрома в дерме способствует увеличению ее износоустойчивости; однако одновременно кожа теряет свойства, характерные для красnodубного фабриката. Поэтому наиболее целесообразным является введение в хром-красnodубную подошвенную кожу и юфть лишь незначительного количества хромовой соли.

Если хромирование полуфабриката производится до красного дубления, эту последнюю обработку можно производить динамическим способом.

Если дерма, обработанная небольшим количеством основных солей хрома, обладает пониженной активной кислотностью, пористость полуфабриката сохраняется и в процессе красного дубления. Поэтому его скорость сильно возрастает. Наиболее эффективным методом повышения рН полуфабриката является регулирование кислотного режима пикелевания и хромирования. Нейтрализация дермы после хромового дубления дает худшие результаты, так как нейтрализующий агент средних слоев плотного полуфабриката обычно не достигает.

Помимо хромирования, повышению пористости полуфабриката способствует введение в танидную смесь вспомогательных сульфосинтанов.

Соблюдение принципа противотока при красном дублении дермы, подвергнутой обработке основными слоями хрома, не является обязательным. Хромированный полуфабрикат обладает большей гигротермической устойчивостью, чем голье, и поэтому температура красного дубления может быть повышена до 42 и даже до 45°.

Все упомянутые выше мероприятия дают возможность сильно сократить продолжительность красного дубления, которое обычно проводится в барабане. При этом поглощение полуфабрикатом танидной смеси из окружающего раствора сильно опережает равномерное распределение дубящих веществ в толще дермы. Износостойчивость хром-краснодубной кожи, помимо содержания в ней дубящих хромовых солей, зависит от состава танидной смеси.

В условиях красного дубления полуфабриката достаточно концентрированными растворами танидной смеси из ее раствора в дерму может перейти значительно больше органических веществ, чем при анализе посредством гольевого порошка. Особенно полному использованию танидной смеси способствует стационарное дубление в присутствии органических кислот, а также использование динамического способа обработки (без предварительного сокового хода).

Сыпчное дубление, так же как и обработки голья соково-барабанным методом, сопровождается значительными потерями танидов. Исчезновение дубящих веществ в жидкости сокового хода в значительной степени объясняется их коагуляцией.

Использованная литература к главе XV

1. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. III, Гизлегпром, 1950.
2. Любич М. Г., Материаловедение обувного и шорно-седельного производства, Гизлегпром, 1937.
3. Сергеев М. Е., Казаков А. М., Кирюхин Т. Ф. и Черевитинов Б. Ф., Товароведение промышленных товаров, т. III, Госторгиздат, 1951.
4. Чернов Н. В., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головцева А. А., Лечицкий И. М., Михайлов Н. А., Страхов И. П. и Шестакова И. С., Технология кожи, Гизлегпром, 1952.
5. Чернов Н. В., Курс технологии кожи, ч. 2, Гизлегпром, 1939.
6. Маслов И. Г., Кожевенное производство, 2-е изд. Гизлегпром, 1952.

7. Фридлянд А. А., Выработка кож для верха обуви, Гизместпром, 1948. Выработка кож для низа обуви, Гизместпром, 1949.
8. Закатова Н. Д. и Михеева Е. Я., „Легкая промышленность“, № 3, 1952, стр. 22.
9. ГОСТ 938-45, Кожевенные фабрикаты, правила приемки и испытания, Стандаргиз, 1950.
10. Завадский А. А., Кожевенное производство, Нижполиграф, ч. 1, 1923, ч. II, 1924.
11. Манохин И. Г., „Вестник кожевенной промышленности“, № 1, 1928, стр. 26.
12. Манохин И. Г. и Кавказов Ю. Л., „Вестник кожевенной промышленности“, № 4, 1928, стр. 150.
13. Шуваев С., „Вестник кожевенной промышленности“, № 6—7, 1928, стр. 266.
14. Чернов Н. В., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 8, 1940, стр. 31.
15. Люшкин В. С. и Чернов Н. В., „Известия ЦНИКП“, № 6—7, 1932, стр. 27.
16. Левин Л., „Вестник кожевенной промышленности“, № 1, 1931, стр. 34.
17. Рохлин П. С., „Легкая промышленность“, № 4, 1941, стр. 52.
18. Кацнельсон С., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 11, 1933, стр. 525.
19. Herfeld H., Grundlagen der Lederherstellung, 1950.
20. Арбузов Г. А., Процесс образования кожи при растительном дублении, Гизлегпром, 1941.
21. Арбузов Г. А., сборник „Дубильные материалы СССР“, вып. 2, 1932, стр. 311.
22. Бородина О. Я., Тарасенко Н. П., „Известия ЦНИКП“, № 5, 1933, стр. 3.
23. Всесоюзный Единый метод исследования в кожевенном производстве (ВЕМ). Анализ дубильных материалов и экстрактов, Гизлегпром, 1939.
24. Пейдж Р., Взаимодействие танидов и желатины и молекулярный вес танидов, изд. ВНИТОкожобувмех, 1945; JSLTC, 1943, стр. 234.
25. Михайлов А. Н., Физико-химические основы технологии кожи, Гизлегпром, 1949.
26. Михайлов А. Н., Сборник „Дубильные материалы СССР“, т. 2, 1932, стр. 87 и 204.
27. Коноваленко П. С., Хадык М. И. и Фукс М. Г., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 11, 1935, стр. 694; Сборник по обмену опытом (Гаркомместпром), 1938.
28. Резник Л. Я., Сульфитцеллюлозные экстракты, Гизлегпром, 1935.
29. Жемочкин А. П. и Русаков М. Г., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 38.
30. Balfe M. P., Mitton R., Progress in Leather Science (1920—1945), 1948, стр. 282, 414, 514.
31. Küntzel A., Das Leder, 1950, стр. 42; 1951, стр. 131.
32. Бабун В. П., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 1, 1939, стр. 30.
33. Вайсберг И. Е. и Овруцкий М. Ш., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 5, 1934, стр. 280.
34. Вайсберг И. Е., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 5, 1939, стр. 32.
35. Френкель П. Я. и Михайлов А. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1950, стр. 44.
36. Штыкан Б. М., Koll. Beih., т. 45—1, 1936.
37. Михайлов А. Н., Материалы конференции по отмочно-зольным операциям кожевенного производства, Гизлегпром, 1950.
38. Каверзнева Е. Д. и Москова Ю. С., Сборник работ ЦНИКП, № 7, 1935; № 9, 1936.
39. Винецкая Е. Я., Сборник работ ЦНИКП, № 2, 1934.
40. Рамм С. Н., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, 1936, дополнительный сборник, стр. 22.

41. Басс И. Б., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 1, 1939, стр. 33.
42. Orthman A., JALCA, 1942, стр. 68.
43. Рохлин П. С., Новые методы дубления кож (материалы научно-технической конференции), изд. ВНИТОкожобувмех, 1944, стр. 12.
44. Жемочкин Д. Н., Новые методы дубления кож, Гизлегпром, 1944.
45. Басс И. Б., „Легкая промышленность“, № 7—8, 1943.
46. Поварнин Г. Г., „Вестник кожевенной промышленности“, № 12, 1929, стр. 687.
47. Поварнин Г. Г. и Любич М. Г., „Вестник кожевенного синдиката“, № 10—11, 1925, стр. 115.
48. Поварнин Г. Г. и Шименович С. Б., „Вестник кожевенного синдиката“, № 7, 1926, стр. 7.
49. Сидоров Г., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 11—12, 1931.
50. Пчелин А. А., Сборник работ ЦНИКП, № 10, 1938, стр. 203.
51. Овечкис Е. С., Сборник „Методы физико-механического анализа кожтоваров“, Укргизместпром, 1935, стр. 53.
52. Закагова Н. Д., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950, стр. 69.
53. Закагова Н. Д. и Черников Н. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 18, 1950; Об износе кожаной подошвы, изд. ВНИТОлегпром, 1950.
54. Черников Н. Н., „Вестник кожевенной промышленности“, № 1, 1930, стр. 49.
55. Гольденберг А. М., „Вестник кожевенной промышленности“, № 10—11, 1929, стр. 591.
56. Резолюция пленума Подошвенной комиссии, „Вестник кожевенной промышленности“ № 10—11, 1930, стр. 444.
57. Ключев В. и Черников Н. Н., „Известия ЦНИКП“, № 3, 1932, стр. 30; Сборник работ ЦНИКП, № 3, 1932, стр. 134.
58. Манохин И. Г. и Жиликов П. П., „За овладение техникой в кожевенном производстве“, № 10, 1932.
59. Поварнин Г. Г. и Акулинин Е., „Вестник кожевенного синдиката“, № 5—6, 1926, стр. 27.
60. Кавказов Ю. Л., Взаимодействие кожи с влагой, Гизлегпром, 1952.
61. Stather P., Coll., 1938, стр. 321 и 650; 1939, стр. 609.
62. Чернов Н. В., Учение о качестве кожи, Гизлегпром, 1939.
63. Басс И. Б., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 3, 1937.
64. Кожевников Н. Н., „Легкая промышленность“, № 11, 1946, стр. 46.
65. Böhm E., Das Leder, 1951, стр. 97.
66. Михайлов А. Н., Характеристика дубящего действия танидов, ЦНИКП, 1940.
67. Михайлов А. Н., Сборник „Дубильные материалы СССР“, т. 2, 1932, стр. 288.
68. Белкин П. И., „Вестник кожевенной промышленности“, № 6, 1929, стр. 378.
69. Heshire A., JSLTC, 1949, стр. 314 и 378.
70. Матвеева О. В. и Михайлов А. Н., „Легкая промышленность“, № 8, 1951, стр. 31; Научно-исследовательские труды ЦНИКП, № 19, 1951, стр. 26.
71. O'Flaherty F., JALCA, 1950, стр. 778.
72. Михайлов А. Н. и Бреслер С. М., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 6, 1938, стр. 18.
73. Михайлов А. Н., Бреслер С. М., Садовников Н. Д., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 11, 1939, стр. 27.
74. Moore R., JALCA, 1944, стр. 243.
75. Резолюция съезда по нормализации кожевенной промышленности, Киев, 1930.
76. Пчелин А. А., Кацин А. А. и Краснов К. А., Жирование и импрегнирование кожи, Гизлегпром, 1933.
77. Фридлянд А. А., Механические операции кожевенного производства, Гизлегпром, 1946.

78. Фридлянд А. А., „Легкая промышленность“, № 5, 1949; № 11, 1950.
79. Михайлов А. Н., Сборник „Дубильные материалы СССР“, т. II, 1932, стр. 264.
80. Кутянин Г. И., „Доклады Академии наук СССР“, т. 65 — 299, 1949.
81. Казаков А. М., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 7, 1941.
82. Gustavson K. H., Handbuch der Gerbereichemie, т. II, кн. 2, 1939.
83. Кутянин Г. И., „Легкая промышленность“, № 10, 1949, стр. 25.
84. Шипков П. Ф., Сборник работ ЦНИКП, № 5, 1934, стр. 67.
85. Фукс М. Г. и Жемочкин А. И., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 10, 1936, стр. 31.
86. Френкель М. Д., „Легкая промышленность“, № 12, 1945, стр. 10.
87. Рамм С. Н., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952, стр. 61.
88. Жемочкин Д. Н., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952, стр. 20.
89. Рохлин П. С., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1951, стр. 66.
90. Литвинов М. Р. и Ковтунович С. Д., „Легкая промышленность“, № 5, 1949, стр. 10.
91. Менденов Р. П. и Хазарадзе Г. И., „Легкая промышленность“, 1950, № 10, стр. 23.
92. Гельфгат М. З., „Легкая промышленность“, № 4, 1951, стр. 32.
93. Фалькович Д. Г., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952, стр. 81.
94. Гайдаров Л. П., „Легкая промышленность“, № 8, 1948, стр. 15.
95. Кацнельсон С. И., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952, стр. 42.
96. Otto G., Das Leder, 1952, стр. 121.
97. Рыкберг К. В., Герасев С. В., „Легкая промышленность“, № 2, 1951, стр. 26.
98. Бродецкий Н. Б., Голдобенков Д. Д., Маслов И. Г., „Легкая промышленность“, № 2, 1951, стр. 27.
99. Арбузов С. В. и Веретенников И. Н., „Легкая промышленность“, № 2, 1951, стр. 28.
100. Хренников Н. С., Материалы конференции по применению ускоренных методов барабанного хромрастительного дубления, Гизлегпром, 1952, стр. 49.
101. Жемочкин Д. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 57.
102. Арбузов Г. А., Ометов Н. В. и Утляков М. Г., Сборник работ ЦНИКП, № 11, 1939.
103. Колесник В. В. и Овечкис Е. С., Сборник трудов УкрНИКП, 1952, стр. 46.
104. Бреслер С. М., Сборник работ ЦНИКП, № 15, 1947, стр. 134.
105. Holland H., JSLTC, 1944, стр. 205.
106. Бродецкий Н. Б., Земзер Т. П. и Маслов И. Г., „Легкая промышленность“, № 7, 1951, стр. 28.
107. Вебе С., JALCA, 1949, стр. 204.
108. Михайлов А. Н., Бреслер С. М. и Сучков В. Г., Краткие отчеты о результатах научно-исследовательских работ ЦНИКП, 1951, № 2, стр. 18.
109. Вильсон Д., Химия кожевенного производства, т. I, Гизлегпром, 1932.
110. Wagner I., Das Leder, 1952, стр. 178.
111. Арбузов Г. А., Сборник работ ЦНИКП, № 9, 1936, стр. 100.
112. Беркман Я. П., Бабун В. Н., Гольдфарб Р. С., Вайсберг И. Е. и Герасев С. В., „Кожевенно-обувная промышленность СССР“, № 5, 1937, стр. 34.
113. Жемочкин Д. Н., Сборник работ ЦНИКП, № 17, 1950.
114. Александров В. Н., Арбузов С. В. и Рохлин П. С., „Легкая промышленность“, № 8, 1951, стр. 24.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *

А

Адденды 124
 Адсорбенты пористые 114
 Адсорбционные теории дубления 567, 568
 Адсорбция 102
 Адстригентность дубящих полифенольных смол 620
 — танинов 615, 619
 Агар-агар 483
 Акролеин, дубящее действие 353
 — образование из ворвани 370
 — роль при замшевании 377
 Ализарин 284
 Альбумин 10, 350, 489, 491, 644
 Альдегиды, дубящее действие 353
 Алюминиевого дубления кожи 287, 288
 Алюминирование коллагена 287—291
 — красnodубной кожи 764
 Алюминированный желатиновый студень 287
 Алюминия комплексы 283—291
 Алюмосиликаты 114
 Аминокислоты, вз. с танидами 486
 — осаждение сульфоароматическими соединениями 634
 Анниониты 153
 Антрацен 647
 Арабинозы тетрагаллат, дубящее действие 613
 Аргинина остаток, вз. с танидами 572, 573, 621
 Асимметрической бахромы, метод 44
 Атомы меченые 153
 Аутогезия 20
 Ацеталь 322, 332, 655
 Ацетальдегид, вз. с коллагеном 353
 Ацидокомплексы 125

Б

Бадана листья, содержание танидов 398
 Баланс танидов 766, 767.

Барабан дубильный 99
 Барда сульфитно-спиртовая 663
 Баха теория окисления 369
 Бензальдегид, вз. с коллагеном 353
 Бензола сульфирование 630
 Бензолсульфоокислота, скорость вымывания из коллагена 633
 Бензохинон свойства 386—388
 Бензохинонного дубления кожа, свойства 390
 Бензохиноном дубление 14, 390—393
 — окисление белков 394, 395
 Бетон, влияние добавления лигносульфоновой кислоты 660
 Биуретовая реакция белков 345, 393, 571, 597
 — — смесей пептонов с танидами 488
 Биуретовые комплексы 205
 Блокада ионная 114
 Блокировка белковых групп основного характера 75, 383, 561, 570—574
 — — карбоксилов 79, 192, 301
 Буферный индекс танидов 439
 Буферных смесей добавление к синтанам 692

В

Валоней чашечки, анализ 398
 Ванилин, взаимодействие с коллагеном 354
 Вискоза, 484
 Влаги сорбция выдубленной кожей 47
 — — гольем 47
 Влагоемкость кожи 52
 Влагосодержание слоев дермы 24
 Влияние взаимное атомов, расположенных в разных ароматических ядрах 610
 Внутрикомплексные соединения 179
 Водопоглощение голья 47, 48, 49, 50, 51, 52, 339, 562
 — дермы, обработанной лигносульфоновой кислотой 47, 48

* Условные сокращения в тексте указателя: вл. — влияние; вз. — взаимодействие.

- дермы, обработанной синтаном 48
- замши 334, 374
- Водопоглощение кож, выдубленных бензохиноном 390
- — — солями хрома 48, 51
- — — танинами 47, 48, 51, 52, 68, 562, 742
- — — формальдегидом 48, 339
- Водородная связь влияние заместителей в фенольном ядре 609, 619, 620
- — — мостиков между фенольными ядрами 599
- — — образование 63, 64, 102, 190, 200, 209, 242, 351, 389, 428, 432, 495, 567, 568, 591, 632
- — передатчик взаимного влияния атомов 613, 620
- — упрочняющие факторы 593, 598, 599, 600, 601, 602, 610, 618, 632.
- — — электронный механизм 592, 593
- — — энергия 64, 474, 593
- Волокнистые материалы аморфно-стеклообразные 36
- — кристаллические 36
- — механические свойства 34
- Вольфрама поликислоты 308
- соединения взаимодействие с коллагеном 308, 309
- Ворвань окисление 371, 373
- общие сведения 364, 365, 368
- Вулканизация 12, 15, 20, 33
- Выпаривание диффузионного сока 465

Г

- Галалит 328, 349
- Галловая кислота 401
- Галловой кислоты эфиры — дубящее действие 611, 612, 613
- Галлоилглюкозы синтетические 425, 610, 612
- Гаммамели танид 414
- Гексаметафосфат натрия 304
- Гексаметилентетрамин 322
- Гександиоцианат, вз. с коллагеном 381, 382
- Гемиллюлозы 417, 419
- Гемлоковая кора, содержание танинов 398
- Гетерополикислоты 307, 308
- Гиббса уравнение 475
- Гигротермическая устойчивость 59, 555, 556, 750
- Гидратация коллагена 47—51
- Гидроксо-группа 133
- Гидролиза константа 134, 281, 293
- Гидрофильность объемная и поверхностная 53

- Глины высокодисперсные поглощение коллагеном 107
- Глюкозаль дубящее действие 355
- Глицерин-тригаллат, дубящее действие 611
- Глицинин 78
- Глюкогаллин 404
- Глюкоза-диэтилмеркаптал-пентагаллат дубящее действие 613
- Глюкоза-пентагаллат, дубящее действие 612
- Гниение растительных дубильных материалов 421
- Гольевой порошок 103, 499, 500
- Голье, содержание белка 24, 101, 233
- водопроницаемость 40
- смачиваемость 55
- Губки эффект 100

Д

- Деаргинирование коллагена 76, 569, 570
- Дегра 364, 372
- Дезаминирование коллагена 73, 193, 196, 301, 569, 570
- Дезаминированный коллаген, свойства 74, 313, 341
- Действия масс закон 432
- Денатурация белков 62, 67, 350, 489
- Депсиды 402
- Дермы микроструктура 27
- неоднородность из разного сырья 26
- — по слоям 24, 25
- Деформация высокоэластическая 37
- упругая 37
- Деформации волокон, механизм 33
- — изотерма 36
- высокомолекулярных соединений, теории 40
- Дигалловая кислота 408, 425, 610
- Дигликольдиальдегид, вз. с коллагеном 355
- Дилатометр 588
- Диметилкумаранон, вз. с H_2SO_4 657
- Диметокситрифенилметан, вз. с коллагеном 602
- Динамическое красное дубление 719, 727, 730, 755, 719
- Диоксисбензгидрол, дубящее действие 601
- Диоксисбензофенон, дубящее действие 601
- Диоксидисульфодинафтилметан, вл. на водопроницаемость дермы 640
- Диоксидитолуилметандисульфокислота, дубящее действие 682
- Диоксифенил, дубящее действие 600

- Диоксидифенилметан, дубящее действие 600
 Диоксидифенилсульфон 688
 Диокситрифенилметан, дубящее действие 600
 Диссоциация связанных сульфогрупп и амино-групп 632, 633
 Дифенилена окись 283
 Дифенилметана производные 407
 Дифенилпропана производные 407
 Диффузионно-стационарные методы красного дубления 719
 Диффузионная батарея 398
 Диффузионный сок 398, 465
 Диффузии внутренней коэффициент 91, 527
 — замедления коэффициент 91, 94
 Диффузия в студни желатины 91, 93, 99
 — дубителей в голье 97, 98, 99
 —, общие закономерности 90, 92
 Диффузоры 398
 Доброкачественность 397
 Додецилсульфокислота 633
 Додубки после сокового хода 726
 Доступность структуры коллагена для дубящих веществ 532
 Дубильные экстракты 397, 489
 Дубитель Н 381
 Дубление, определение понятия 80
 — влияние на гидратацию 48
 — — гидролиз белка 68
 — — — двойное лучепреломление пучков 118, 535
 — — — диаметр пучков 29, 31
 — — — механические свойства пучков 31, 41, 43
 — — — микроорганизмы в дерме 72
 — — — набухание коллагена 67, 68
 — — — рентгенограмму коллагена 117
 — — — сжимаемость дермы 19
 — — — склеиваемость 22
 — — — смачиваемость 54, 55
 — — — сорбцию водяных паров 47, 50, 51
 Дубящие вещества, типы и общие признаки 6, 12
 Дубовая древесина и кора, содержание танинов 398
 Дымом дубление 355

Е

- Ели, состав древесины 656
 Еловой коры таниды 398, 412, 414, 435, 441, 445, 449, 453, 492, 502, 513, 515, 528, 530, 534, 536, 548, 553, 559

Еловый экстракт обработки сульфосинтанами 698, 726

Ж

- Желатиновые числа танидов 490—493
 Желатины выплавление 110
 — дубление 13—15, 21, 94, 198, 209, 287, 296, 298, 300, 303, 313, 330, 331, 339, 348, 390, 400, 489—498, 550
 — пленки, смачиваемость 54
 — — пластификация 358
 — студни, механические свойства 13—15, 209
 Железа соли 153, 282, 293—297
 Железного дубления кожи, свойства 70, 297, 298
 Желтое дубление желатины 295
 — — кожи 289—297
 Жесткие красnodубные кожи, состав 717
 — — — толщина 740
 — — — увеличение модуля 739
 Жирные кислоты 365, 366, 369, 372
 Жиры, аналитические показатели 366—368
 — окисление 369

З

- Задуб 97, 98, 114, 531, 698, 726
 Закалочный флот 729, 748
 Замша свойства 55, 334
 Замшевание 363—377
 Замши заменители 76, 381, 383
 Замшающие жиры 364, 368, 373, 374
 Зеин 350
 Золей белковых дубление 9, 10, 350
 Золение 194, 333, 338, 539, 733, 739, 740

И

- Ивовая кора, содержание танидов 398
 Износоустойчивость кожи 739, 741, 745, 750, 751, 762
 Изополикислоты 307, 308
 Изоточка коллаген, вл. дубления 199, 209, 262, 335, 547, 637
 Иммерган 76, 383
 Инозит 419
 Иониты 114, 153
 Ионный обмен 153
 Истираемость подошвенной кожи 749

К

- Казеин 211, 330, 349, 489, 491
 Казенновое волокно 34, 211, 350
 Кальциевые мыла 307

- Капиллярная конденсация 16, 48, 56
 Капиллярное давление 16
 — поднятие 475, 476
 Карбазол 647
 Катализ окислительный 298, 303, 373, 411, 581
 Катехины 408—411, 425, 602
 Катиониты 153, 437, 551
 Каучук 12, 33, 38
 Каштана древесина, содержание таннидов 398
 Квебрахо древесина, содержание таннидов 398
 Кверцетин 409
 Кератин 71, 211, 330, 346, 536, 634, 638, 644
 Кермека корни, содержание таннидов 398
 Кинетика вымывания кислот из коллагена 633
 — прокраса таннидами 527
 — сорбции таннидов в барабане 761
 Кобальт 146, 302, 303
 Ковалентные связи, образование при таннидном дублении 562, 567
 Кожа, определение понятия 5
 Коллаген, внутримолекулярные расстояния 94, 195
 — доступность структуры 110
 — кислотная емкость 551
 — количество функциональных групп 72
 — кристалличность 62, 110, 115
 — протофибриллы 56
 — размеры путей диффузии 64
 — удельный вес 587
 — число межмолекулярных связей 64
 Кольцевой метод дубления 770
 Комбинированное дубление: кремневая кислота-соли Al и Fe 314
 — — — бензохинон 580
 — — — -НСНО 579
 — — — соли Cr 573—577
 — — — НСНО-бензохинон 389
 — — — замшевание 380
 — — — соли Cr-соли Al 292
 — — — — соединения вольфрама 312
 — — — — соли Fe 299
 — — — — бензохинон 393
 — — — — замшевание 386
 — — — — НСНО 351, 352
 Комбинированная обработка коллагена: сульфохлориды-НСНО 381
 — — — сульфосинтаны-сульфитцеллюлозный экстракт 693, 694
 — — — — НСНО 693
 Комбинированная обработка коллагена: танниды-сульфитцеллюлозный экстракт 695, 697
 — — — — вспомогательные сульфосинтаны 697
 — — — — -сульфосинтаны-заместители 699
 — — — — ели-синтан Антраценовый Н 698
 — — — — соли Cr-сульфитцеллюлозный экстракт 700—702
 — — — — — сульфосинтаны 700, 704, 705
 Компланарность бензольных ядер 594
 Комплексообразования механизм 152
 Комплексные соединения, общие сведения 124, 126, 128, 146, 150, 151
 Константа гидролиза 134, 281, 293
 — координационной активности 143, 145
 — нестойкости комплексов 144
 Котаниды 401
 Коэффициент вариации 228
 Краевой угол капли 53
 Красители анионные 593
 — проникновение через таннидо-желатиновую мембрану 498
 — прямые 593, 594
 Краснодарские кожи 716
 — — смачиваемость 55
 — — продукт кипячения 553, 557
 Краснодубно-хромовая кожа 717, 764
 Крахмал 205, 483, 484
 Крашение 151, 284, 307, 593
 — тепловой эффект 615
 Кремневая кислота 313
 Кремния поликислоты 308
 Критическая температура расслаивания 426
 Кротонный альдегид, вз. с коллагеном 353
- Л
- Лактоны 372
 Лангмюра уравнение 106
 Лантан 303
 Леканоровая кислота 403
 Лигнин 419, 460, 655—657.
 Лигносульфоновая кислота, строение и свойства 655—661
 — — вз. с коллагеном 67, 666—672, 695
 Лизина остаток, вз. с коллагеном 572, 573, 621
 Лучепреломление двойное 60, 118, 535
 Льняного масла окисление 371
- М
- Маклуриин 407

Мангрове кора 398
 Манниха реакция 342, 345, 379
 Маскировка комплексообразователей 127
 Масляный альдегид, вз. с коллагеном 353
 Меди соли, вз. с коллагеном 303
 Меламин 357
 Метилгаллат, вз. с коллагеном 611
 Метилглиоксаль, дубящее действие 355
 Метилглюкоза-тетрагаллат 613
 Метиленовые мостики 321
 Метиленметилдикетопиперазин 488
 Метилированный коллаген 8, 77, 192, 301, 321, 323, 345, 573, 574
 Механические свойства голя 13, 14, 15, 19, 30, 34, 44—46
 — — кожи 13, 14, 15, 19, 37, 45, 233, 240, 243, 248, 270, 338, 609, 736, 737
 — — пучков коллагеновых 37, 40, 43
 — — различных волокон 40
 Микрофотометр 116
 Миробалана плоды, содержание таннидов 398
 Модуль упругости 11
 — условный 34, 35, 40, 43, 716, 717, 739
 Молибден 304
 Моногаллоилглюкозы 404
 Моногликольдигальдегид, вз. с коллагеном 355
 Монорезорцилгидрохинон, дубящее действие 602
 Монослой белковые 11, 499
 Мыла хромовые 55, 263
 Мягчение 194

Н

Набухание 42, 52, 96
 Нагнетания эффект 100
 Нагревание сухой кожи 58, 63, 270, 551, 765
 Напор 639, 719
 Наклон пучков 27
 Намокаемость 51, 52, 764
 Наполнение красnodубной кожи 741
 Наполнители высокодисперсные 15, 332
 Натролит 114
 Нафталина сульфирование 630, 648
 — оксипроизводные, дубящее действие 597, 598
 Нафталинсульфокислота 634, 636, 640, 649
 Неоднородность дермы 44
 Нетаниды 397, 417, 500
 Нити коллагеновые 70
 Новолаки 604, 607, 684, 686

О

Объема усадка при сушке 22
 Объем коллоидных частиц 440
 — красnodубной кожи до сушки 742
 Объемный выход 22
 Окисление кожи 69, 70, 298, 587
 Окислительно-восстановительный потенциал 581, 582
 Оксо-группа 141, 142, 262
 Октиловый альдегид, вз. с коллагеном 353
 Ол-группа 133
 Олеофилизация коллагена 364
 Оптимальный молекулярный вес синтанов 609, 610, 620, 681
 Опытная носка 739, 744
 Ориентации микроструктуры, теория 44, 743
 Ориентированная сорбция в структуре коллагена 331, 379
 Ортосалициловый альдегид, вз. с коллагеном 353
 Осмий 304

П

Папаин 71
 Параоксидифенил, дубящее действие 600
 Пектиновые вещества 467
 Пента-мета-дигаллоилглюкоза 404
 Пепсин 71
 Пептидная группа, вз. с таннидами 571, 621, 622
 — связь 33, 474
 Пергамент 5
 Пермутиты 114
 Пикель 101, 225, 230, 639, 732, 735
 Пиперональ 354
 Пластификаторы желатины 358
 Пластическое течение 37
 Площадь кожи 751
 Поваринна классификация таннидов — Фарнона проба 57
 Поверхностное натяжение 475
 Подкрепочный принцип дубления в барабане 727
 Подошвенная кожа хромовая 750
 Подошвенной комиссии выводы 745
 — кожи прокатка 749
 Полиамиды 34, 78, 336, 336, 344, 345, 487, 572
 Поливинилалкоголь 206, 483
 Поликислоты 308, 309
 Поликонденсация катехинов 409—411, 583
 Полиметафосфорная кислота, строение и свойства 304—307

- Полиметафосфорная кислота, вз. с коллагеном 304—307, 570—573, 735
 Полиоксиметилены 320, 321, 330, 331
 Полистирол 346
 Полифенольные смолы 606—609, 620
 Полуацеталь 322, 332, 655
 Полуколлоиды 432
 Пористость дермы 56, 95, 96, 101, 732, 738
 Пота действие на кожу 72
 Потенциометрическое титрование 136, 141, 282, 283, 434, 550, 584, 637, 638
 Потери танинов 767—769
 Прокрас 94, 102, 573, 759
 Пропиловый альдегид, вз. с коллагеном 353
 Противотока принцип 721—724
 Протокатеховая кислота 401
 Протокатеховый альдегид, вз. с коллагеном 354
 Псевдодубление 9
 Пуазейля формула 101
 Пучков механические свойства 28—33, 37, 38, 41
 — размеры, вл. дубления 29
- Р**
- Работа деформации 35, 36, 41—43
 Равновесие адсорбционное 475
 Раздубливание, общие сведения 6, 93
 Растворителей типы 505, 506, 518
 Растительные дубильные вещества 397
 Растительные дубильные материалы-концентраты 398
 — — — природные 397, 398
 Растяжения изотермы 35, 37, 44, 46
 Рейнекат аммония 206
 Резолы 506
 Резотан 608, 610, 629
 Релаксация 37, 46
 Рентгенограммы коллагена 36, 62, 116, 118, 310
 Роданиловая кислота 206
 Ртуть 304
- С**
- Садка лицевого слоя 226
 Самослипание 20
 Сваривание 38, 57, 62, 63, 64, 66, 67
 Светопоглощение 128, 137, 198, 454, 583
 Связь ковалентная 152
 Семиколлоиды 432
 Сера в коже 248, 249
 Серебро 145
 Сжимаемость дермы 13—15, 750
 Сиккативы 373
 Силикагель 115
 Силикатное дубление 312
 Силикатного дубления кожа 312, 313
 Синтан Антраценовый Н 648, 726, 734
 — ПЛ 689, 759
 — СПС 689
 Синтанов соли, вз. с коллагеном 635, 690
 Синтаны, анализ сорбируемых веществ 691, 692
 — вспомогательные, вл. на танидные осадки 652, 653
 — — вл. на свойства коллагена 67, 97, 634, 637, 639, 640, 650, 679, 731, 732
 — — вз. с коллагеном 634—637, 651, 666, 676, 679
 — — кинетика вымывания из коллагена 633
 — — при красном дублении 570, 571, 572, 726, 729, 730, 734
 — — полисульфамидные 654
 — — синтез 647, 648, 654, 673, 674, 680, 682
 — — состав 650
 — — содержащие сульфогруппу в боковой цепи 680
 — — фракционирование 674, 675
 Синтаны-заменители танинов, влияние буферных смесей 691, 692
 — — — взаимодействие с коллагеном 685, 698
 — — — общие сведения 646
 — — — синтез 683, 684, 686, 687
 Склеяка 20, 21, 43, 44, 350
 Скрепление молекулярное 12
 Смачиваемость 53, 55, 364
 Соково-барабанное дубление 718
 Соковое дубление 718, 763
 Соковый ход 718, 721—724
 Соково-сыпочно-барабанное дубление 718
 Соково-сыпочный метод красного дубления 718
 Сопряжения цепь в ароматических соединениях 594
 Сопряженные реакции 196, 298
 Сорбционной активности коэффициент 107
 Сорбция дубящих веществ 103
 —, иотерма 107
 — многослойная 107
 — определение понятия 102
 — теория 103, 104
 — уравнения 106
 Средство химическое 144
 Старение кож, содержащих лигносульфовую кислоту 699

Стекло растворимое 312
 Стеклоянное волокно 34
 Студни 10, 13—15, 209
 Стяжка лицевой поверхности кожи 98, 764
 Субстантивности проблема 593, 594
 Сульфирование 629, 630
 Сульфитирование 399, 459, 630, 631, 644
 Сульфитная варка 656, 657, 660
 Сульфитный щелок 661, 662, 663
 Сульфитцеллюлозный экстракт 7, 646, 664, 665, 668, 672, 730
 Сульфо-группы введение в боковую цепь 631
 — вл. на белки 642, 644, 645
 — степень диссоциации 630, 631
 Сульфокислот соли, вз. с белком 635, 689, 690
 Сульфокислоты алифатические, вз. с белком 632, 638
 — вл. на водопроницаемость дермы 640
 — нафталина, вз. с коллагеном 634, 636
 Сульфохлориды 75, 381, 383
 Сумах листья, содержание танинов 398
 Сурьмяный электрод 547
 Сушка кожи 18, 19, 43, 554, 587, 749
 — дубильных экстрактов 399, 465
 Сфера координационная 124
 Сыпучий метод дубления 591, 717—721
 — — — свойства кожи 743, 744
 Сырой антрацен 647
 Сыромять 5.

Т

Танназа 404, 406
 Танидная смесь, состав 716, 759
 — додубка хромовой кожи 751
 Танидного дубления кожа, вл. раздубливания на свойства 562
 Танидное дубление, вл. дезаминирования белка 569, 570
 — — — кислотного режима на свойства кожи 743
 — — — на двойное лучепреломление кожи 535
 — — — — дополнительное набухание кожи 67, 68
 — — — — кислотную емкость 549—551
 — — — — кислотный и щелочной гидролиз 68, 69
 — — — — распределение H^+ в дерме 548, 549

Танидное дубление, вл. на термостойкость кожи 553—555
 — — — — удельный вес кожи 589
 — — — — ферментативную устойчивость дермы 70
 — — — — электрохимические свойства белка 547, 548
 — — — примесей в растворе 622
 — — — температуры 746, 747, 748
 — — — контракция системы 588
 — — — из органических растворителей 98
 — — — после обработки диспергирующими солями 208
 — — — роль окисления 568, 569
 — — — тепловой эффект 614
 Танидов примеси, вл. на устойчивость 451, 452
 — — — заменители полноценные 629
 Танидо-желатиновые пленки 11, 94, 112, 496—499, 532
 Танидо-желатиновый коагулят 400, 470—496, 531—535, 585, 588
 Танидные катиониты 437
 — осадки, образование 443, 455—458, 466, 467
 — — — пептизации 653, 660
 — — — состав 407, 418, 419, 455
 — — — растворы, вл. избытка танинов 453
 — — — вязкость 441—443
 — — — зависимость удельного веса от концентрации 428
 — — — иммобилизованная вода 441, 442
 — — — образование поверхностных пленок 477, 478
 — — — содержание кислот 418, 440
 — — — — солей 440
 — — — — фенолов 417
 — — — старение 447, 450
 — — — ультрамикроскопическое исследование 430, 431
 — — — цвет 582
 Танидный задуб 97, 528
 — комплекс в растениях 420
 Таниды, адстринентность 584, 585, 614, 615, 619
 — анализ качественный 400, 402
 — — — количественный 415, 416, 500—503, 692
 — — — ассоциация 431—433, 442, 443, 446, 450, 453, 456, 619
 — — — баланс 768, 769
 — — — гидратация 427
 — — — взаимодействие с альбумином 488
 — — — с аминами и амидами 485
 — — — с аминокислотами 486

- Танинды, взаимодействие с анионами 436
- — с белками, ионное 567
 - — с белковыми монослоями 499
 - — с вискозой 484, 485
 - — с декстрином 482
 - — с дикетопиперазином и его производными 487, 488
 - — с желатиной 489—495
 - — с казеином 488
 - — с карамелью 482
 - — с кератином 536
 - — с коллоидными углеводами 483, 484
 - — с красителями 485
 - — с кровяными тельцами 489
 - — с мочевино-формальдегидным конденсатом 487
 - — с нетанидными примесями 439, 444, 425
 - — с остатками аргинина 572, 573, 621
 - — с остатками лизина 572, 573, 621
 - — с пептидными группами 571, 621
 - — с пептонами 488
 - — с полиамидами 486, 487, 572
 - — с поливиниловым спиртом 483
 - — с порошкообразными сорбентами 478—480, 532, 533
 - — с сахарами 452
 - — с ферментами 489
 - — с фибрином 536
 - — с целлюлозой 479, 482
 - действие света 411
 - десорбция из кожи 413, 511—519, 561
 - диализ 446, 447
 - диффузия в студни желатины 496
 - — — голье 97, 98, 527, 531, 536, 668, 731, 733
 - использование для протрав на тканях 482
 - классификация 401, 402, 412
 - кристаллизация 414
 - легко вымываемые, определение 510
 - — — закрепление в коже 741
 - молекулярный вес и дисперсность 409, 443—449, 464, 494
 - образование в растениях 420
 - пленок на живых тканях 489
 - общие сведения 6, 397—402
 - окисление 410, 411, 421, 463, 580, 583
 - оптические свойства 414, 453, 454, 582
 - очистка 411—413
- Танинды, поверхностная активность 476, 478, 481
- потери при сульфитировании 462
 - — — дублении 766, 767
 - прочно-связанные определение 513
 - — — вл. хромирования 576
 - слабо-связанные 513, 559, 561, 562
 - синтез 404, 406
 - сорбции изотермы 504, 505
 - сорбционная активность 474, 616
 - сорбция из органических растворителей 506—508
 - сорбция и фиксация коллагеном 112, 113, 503, 513, 532—546, 573, 574, 616, 619
 - строение 404—412, 618
 - сульфитирование 458—461
 - распределение в структуре белка 532
 - растворимость 425, 428—430
 - расход 767
 - рентгенографическое исследование 441
 - удельный вес 400, 446, 587, 590
 - ультрафильтрация 448
 - ферментативный гидролиз 406
 - физиологические функции 420, 421
 - фракционирование 414, 415, 421, 442, 446—453, 462, 482, 492, 493, 534, 619, 725
 - экстрагирование 419, 463, 464
 - электрохимические свойства 433—438, 440, 444, 583, 584
- Танин 397, 398, 404, 424
- Таугомерия кетоенольная 435, 454, 459, 617, 618
- Термическая усадка коллагена, обратимая 347
- Термостойкие кожи 765
- Термостойкость голье 58, 59, 61
- дермы, влияние обработки альдегидами 58, 332, 333, 339—341, 345, 347, 693
 - — — замшающими жирами 58, 364, 374, 377, 378, 383
 - — — многоатерными фенолами 598, 600—603
 - — — оксипроизводными бензола и нафталина 598
 - — — поликислотами 8, 305
 - — — полифенольными смолами 608, 609, 620
 - — — синтанами 60, 643, 644, 677, 679, 680, 682, 683, 688
 - — — соединениями алюминия 58
 - — — — — и сульфитцеллюлозным экстрактом 703

Термостойкость дермы, вл. обработки
соединениями железа 295, 298
— — — — хрома 58, 59, 193,
207, 214, 216, 217, 224, 227, 233—
235, 256, 257, 261, 265, 266, 268, 270,
351, 754, 755
— — — — — и НСНО 351
— — — — — циркония 300, 301
— — — — — сульфокислотами 643
— — — — — сульфитцеллюлозным
экстрактом 60, 669, 670—673
— — — — — и солями хрома
702, 703
— — — — — танидами 58, 60, 61, 64,
98, 378, 551—557, 570, 572, 574, 620,
743
— — — — — и НСНО 579
— — — — — и солями алюминия
578, 765
— — — — — и солями хрома 577,
578
— — — — — хиноном 389
Тетрагаллоилэлаговая кислота 405
Тетраокситрифенилметан 600
Тетраиновая кислота 248
Тетрахлорхинон, вз. с коллагеном 393
Тиндаля эффект 430, 431
Титан 301
Толухинон, вз. с коллагеном 393
Толщина кожи 741, 751, 762
Торий 303
Транс-активные адденды 146
Транс-влияния закономерность 145,
212
Триглицольдальдегид, вз. с коллагене-
ном 355
Триокситриглицольдисульфокислота 683
Трипсин 70, 341, 558, 569, 570, 644,
673
Трифенилметановые красители 603

У

Удельный вес компактного вещества
кожи 584, 587, 744
— — оксиароматических соединений
590
— — суммарный 23
Уголь активированный 115, 479
Уплотнения коэффициент 24
Упрочнение связи между сульфо- и
амино-группами 632
Уроновые кислоты 466
Уротропин 322, 741
Усадка дермы при сушке 15, 19
Усадки пор, коэффициент 24
Устойчивость агрегативная 433, 448
— сорбционная 109

Ф

Фазное дубление 727
Фенантрен 647
Фенилпропан 655
Фенола сульфирование 674
Фенолкарбоновые кислоты 596, 597
Фенолсульфокислота конденсация 674,
676, 681
Фенолтрисульфокислота, вз. с керати-
ном 634
Фенолы дубящие, классификация
595—596
— —, вз. с коллагеном 596, 600—602
—, комплексы с алюминием 284
— — с хромом
— —одоядерные, вз. с дикетопиле-
разином 487
— —, вз. с коллагеном 596, 597
— окисление 580
— сорбция углем 479, 480
Фенольные смолы, дубящее действие
607
— — реакции образования 604—606
— — синтез 676
Фенилксантена производные, вз. с
коллагеном 601, 602
Ферментативная устойчивость белков
8, 70, 71, 76, 78
— — кератина 349
— — коллагена, вл. обработки аль-
дегидами 70, 341
— — — — синтанами 644
— — — — соединениями Сг 70
— — — — сульфитцеллюлозным
экстрактом 644, 673
— — — — танидами 70, 558, 569,
570, 644
— — — — хиноном 70
Фиброин 211, 330, 536
Фиксация дубящих веществ 104
Флаван 407
Флавон 408
Флобафены 407, 409, 419
Флот 718, 727, 729
Формалирование альбумина 10, 11,
350, 351
— белковых монослоев 499
— дикетопиперизина и его производ-
ных 336, 344
— диэтанолamina 357
— глиадина и зеина 350
— желатинны и клея 10, 11, 339, 340,
350
— казеина 328, 330, 349
— кератина 328, 330, 348
— коллагена, диффузия НСНО
в дерму 97, 98

- Формалирование коллагена, вл. дезаминирования 334, 341
 — — — метилирования 345
 — — — полимеризации 330
 — — — разных факторов 326, 341, 356
 — — в органических жидкостях 328, 329, 333
 — — сорбция и фиксация HCHO 326
 — — тепловой эффект 332
 — — технические приемы 347
 — меламина 357
 — пептидов 344
 — полиамидов 336, 344, 345
 — фиброина 328, 330
 — цистеина 328, 330
 Формальдегидного дубления кожи свойства 67, 69, 325, 335, 336, 348
 Формальдегид десорбция из дермы 326, 329, 346, 348
 Формольное титрование 323, 336
 Формирование объема дермы, вл. обработки дубящими фенолами 598, 600—603
 — — — — замшующими жирами 334, 374, 380
 — — — — синтанами 23, 25, 26, 641, 672, 677, 679, 680, 685, 687, 694
 — — — — соединениями хрома 19, 23, 25, 26, 221, 242, 263
 — — — — сульфитцеллюлозным экстрактом 23, 670—672, 687, 694
 — — — — таннидами 13, 23, 25—27, 559, 560, 561, 572, 622
 — — — — формальдегидом 19, 23, 332
 — — — до дубления 19, 23
 — — — общие сведения 12, 22, 25, 26
 Фосфорновольфрамовая кислота, вз. с коллагеном 8, 118, 310, 311
 Фрейндлиха формула адсорбции 482
 Фруктоза-пентагаллат, вз. с коллагеном 612
 Фурфурол 354, 418, 466
- Х**
- Хебулиновая кислота 425
 Хингидрон 389, 435, 582, 583, 613
 Хиноны 435, 595
 Хлопок, механические свойства 34
 Хлоральгидрат, вз. с коллагеном 353
 Хрома адипинатокомплексы 177
 — аквокомплексы 125
 — аквохлорокомплексы 125
 — аминоккомплексы 128—130
 — ацетатокомплексы 133, 149, 171, 174, 176
 Хрома ацидокомплексы 167
 — внутрикомплексные соединения 132
 — гидроокись 134, 159, 283
 — гликолятокомплексы 132, 151, 206
 — карбонатокомплексы 131, 169
 — лактатокомплексы 150, 151
 — малонатокомплексы 150, 151
 — нитритокомплексы 131, 169
 — оксалатокомплексы 131, 135, 148, 150, 151, 153, 174, 206
 — оксосоединения 141, 142, 262
 — поликислоты 308
 — роданатокомплексы 144
 — салицилатокомплексы 131
 — сульфатокомплексы 170, 171, 175
 — цианатокомплексы 131
 — тартратокомплексы 149
 — формиатокомплексы 125, 131, 149, 174, 175
 — фталатокомплексы 150, 151, 175
 — хлорокомплексы 125
 Хроматографический анализ 109, 415
 Хромированная желатина 198, 202, 209, 264, 287
 Хромирование белковых монослоев 499
 — ионитов 220
 — казеина 211
 — кератина 211
 — коллагена двухванное, восстановление Cr(VI) тиосульфатом 247
 — — — использование солей Al 292
 — — — общие сведения 243, 246, 250
 — — — распределение дубящей соли в дерме 249
 — — — сорбция гольем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 244, 245, 308
 — — — — — вз. механизм 246
 — — — — — однованное, вл. дезаминирования 193
 — — — — жидкостного коэффициента 222
 — — — — объема раствора 202
 — — — — концентрации 214, 221, 234
 — — — — метилирования 193
 — — — — Na_2SO_4 215—217, 222
 — — — — NaCl 214, 216, 217, 222, 225
 — — — — основности 200, 214, 223, 225—227, 234
 — — — — рН 193, 197, 289
 — — — — подготовки голья 194, 208, 291
 — — — — сваривания 208
 — — — — старения дубящего раствора 214
 — — — — температуры 223, 224

- Хромирование коллагена однованное, блокировка функциональных групп белка 192, 196, 208, 233
- — — дозировка дубящей соли 233
 - — — дополнительная фиксация Сг 203
 - — — изотермы сорбции
 - — — кинетика 207, 223, 232, 240
 - — — комплексами, содержащими маскирующие анионы 207, 219—221, 239, 240
 - — — многократное 204
 - — — нитритокомплексами 243
 - — — оригинал (методика) 254
 - — — основными аквоацидокомплексами 212
 - — — стехиометрический расчет
 - — — сульфатокомплексами 213
 - — — фталатокомплексами 239, 240, 242, 243
 - — — хлорокомплексами 213
 - крахмала 205
 - мехов 235
 - мускульного белка 211
 - перед красным дублением 759
 - полиамидных смол 205
 - поливинилалкоголя 206
 - потери хромовой соли 235
 - фибрина 211
 - фиброина 211
 - эластина 211
- Хромиты 134, 265
- Хромовокалиевые квасцы 130, 177
- Хромовые кожи, вл. сухого нагрева 270
- — — водонепроницаемость 754, 755
 - — — гидролиз в кислотах и щелочах 68, 69
 - — — дополнительное набухание 67, 68
 - — — жестение 262, 263
 - — — жиrowание 264
 - — — изоточка 199
 - — — кислотная емкость 200, 262
 - — — нейтрализация 203, 204, 257
 - — — площадь 241, 242, 265
 - — — пористость 97, 232
 - — — проба на кип 232
 - — — раздубливание 68, 109, 204, 265—269
 - — — распределение кислоты 259, 260
 - — — распределение хрома 225, 229, 234
 - — — сваривание, вл. скорости нагревания 224
 - — — смачиваемость 55, 263, 264
 - — — содержание ацидогрупп 259, 260
 - — — сушка 261, 264
- Хромовые кожи, толщина 242
- — — участие в ионном обмене 257
 - — — цвет 243
 - — — электродиализ 200, 203
- Хромовые комплексы, диффузия 176
- — — гидролиз 134
 - — — донорно-акцепторные 175
 - — — кинетика координации аддендов 173, 179
 - — — классификация 189
 - — — клешиевидные 131
 - — — координационная активность аддендов 170
 - — — маскированные 170, 173, 175, 176
 - — — молекулярный вес 137
 - — — недубящие 206
 - — — олификация 137
 - — — основность 140
 - — — равновесие 147
 - — — размеры 195
 - — — ряд координационной активности аддендов 150, 195
 - — — с аминами 129, 131
 - — — — галондами 191
 - — — — катионитами 154, 155, 191
 - — — — мочевиной 129, 206
 - — — — спиртами 129
 - — — — фенолами 131, 132
 - — — — этаноламинол 132
 - — — содержание окиси хрома 241
 - — — сходство координационное разных аддендов 146
 - — — старение 220
 - — — структурирование растворов 177
 - — — удельный вес 242
 - — — фиксированные коллагеном 251—258, 260, 262, 267—270.
 - — — цис-трансизомерия 133
 - — — мыла 55, 263
- Хромовые соли, азотнокислые 136, 137
- — — диализ 161
 - — — диффузии в дерму 97, 98
 - — — вл. высушивания 236
 - — — кислотность раствора 138
 - — — количество примесей 236
 - — — константа гидролиза 281, 293
 - — — олификации определение 141
 - — — основность раствора 138
 - — — потенциометрическое титрование 282
 - — — степень основности 140
 - — — число основности 138, 173
 - — — помутнения 170
- Хромпика восстановление глюкозой — 181, 237
- — — нафталином 243

Хромпика восстановление различными органическими веществами 181, 182

— — сернистым газом 178

— — сульфитом 178

— — тиосульфатом 247

Хромсульфаты 136, 137, 162—168, 173, 182, 183, 291

Хромхлориды 134, 137, 142, 155—157, 159—162, 168, 198

Хром-таннидное дубление 716, 752, 752—764

Ц

Целлюлоза 34, 479, 593, 615, 660, 661

Цеолиты 114

Церий 303

Цетилтриметиламмоний бромид 79

Цирконий 299—301

Ч

Чернильные орешки 398

Чугаева правило 151, 172, 199, 282

Ш

Шабазит 114

Шелк 34, 40

Шерсть 34

Шилова — Нернста закон распределения 107

Шиффа основания 323

Э

Экстинкция 148

Экстракты дубильные 428

Эластичность 38

Эллаговая кислота 403—406, 414, 425, 455

Эластоидин 347

Эллаготаннины 404

Электронная микроскопия 113, 118

Электроосмос 199

Электроотрицательность атомов 592

Электропроводность комплексных солей 127

Электросродство атомов 592

Эмульсии, поглощение дермой 101

Эстеротаннины 401

Эритритоль-тетрагаллат 611

Ю

Юфть 717, 738

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От автора	3
Глава I. Общие сведения о процессе дубления и его важнейших проявлениях	5
1. Важнейшие признаки процесса дубления и типы дубящих веществ	—
2. Формирование объема дермы путем дубления как следствие уменьшения ее деформируемости при сжатии в обводненном состоянии	12
3. Влияние дубления на прочность коллагеновых пучков при их растяжении	28
4. Влияние дубления на механические свойства дермы	43
5. Связывание воды гольем и выдубленной кожей	46
6. Влияние дубления на термостойкость коллагена	57
7. Разрушение голя и выдубленной кожи в результате химических воздействий	67
8. Ферментативная устойчивость голя и выдубленной кожи	70
9. Изменение функциональных групп коллагена, не приводящее к образованию дополнительных межмолекулярных связей	72
З а к л ю ч е н и е	80
Использованная литература к главе I	84
Глава II. Общие закономерности процесса дубления	90
1. Диффузия растворенных частиц дубителя в воду и студни	—
2. Диффузия дубящих веществ в неподвижное голье	94
3. Внедрение в дерму дубящих веществ при помощи дубильного барабана	99
4. Дубление как сорбционный процесс	102
5. Теория сорбции	105
6. Влияние сорбции дубящих веществ на мостики, связывающие молекулы коллагена, не подвергнутого дублению	109
7. Доступность тонкой структуры коллагена для частиц дубителя	110
8. Влияние дубления на упорядоченность тонкой структуры коллагена	115
З а к л ю ч е н и е	119
Использованная литература к главе II	121
Глава III. Химия соединений трехвалентного хрома	124
1. Комплексные соединения трехвалентного хрома, не содержащие гидроксо- и ол-групп	—
2. Комплексные соединения трехвалентного хрома, содержащие гидроксо- и ол-группы	133
3. Принципы количественного определения основности и степени олификации комплексных соединений трехвалентного хрома	138
4. Равновесие в растворах комплексных соединений трехвалентного хрома	142
5. Координационное сродство различных аддендов к хром-иону	146
6. Применение органических нонитов для определения координации в хромовых комплексах различных кислотных остатков	153

	Стр.
7. Свойства водных растворов хлоридов хрома	155
8. Свойства водных растворов сульфатов хрома	162
9. Состав и свойства хромовых ацидокомплексов в растворах, содержащих одновременно два аниона	167
10. Растворы дубящих хромовых солей, используемые в кожевенном производстве	177
Заключение	184
Использованная литература к главе III	187
Глава IV. Хромовое дубление	189
1. Классификация комплексов трехвалентного хрома по результатам их взаимодействия с коллагеном	—
2. Координация в хромовых комплексах ионизированных белковых карбоксиллов	191
3. Взаимодействие с дубящей хромовой солью белковых групп основного характера	196
4. Влияние основности соединений трехвалентного хрома на их дубящее действие	260
5. О возможности координации во внутренней сфере дубящего хромового комплекса пептидных и гидроксильных групп структуры белка	205
6. Взаимодействие коллагена с анионными и незаряженными хромовыми комплексами	206
7. Хромовое дубление различных белков	210
8. Зависимость дубящего действия хромовых комплексов от количества координированных ацидо-групп	212
9. Влияние на процесс хромового дубления концентрации и температуры дубящего раствора	221
10. Регулировка процесса хромового дубления путем пикелевания голяя, введения в дубящий раствор нейтральных солей и постепенного повышения числа основности раствора	225
11. Технические приемы однованного дубления	230
12. Влияние маскирующих анионов на дубящие свойства соединений трехвалентного хрома	237
13. Двухванное хромовое дубление	243
14. Изменение состава хромовых комплексов, фиксированных коллагеном, при старении влажной кожи, ее промывке и обработке нейтральными солями	251
15. Нейтрализация хромовой кожи	257
16. Изменение хромовых комплексов, фиксированных коллагеном в процессе сушки кожи	260
17. Раздубливание хромовой кожи	265
Заключение	271
Использованная литература к главе IV	276
Глава V. Дубящее действие неорганических соединений, не содержащих атомов хрома	280
1. Классификация неорганических соединений, обладающих дубящими свойствами	—
2. Характерные особенности основных солей алюминия	—
3. Дубящее действие основных солей алюминия	286
4. Дубящее действие соединений железа	293
5. Дубящее действие солей циркония, титана и катионных комплексов ряда других металлов	299
6. Взаимодействие коллагена с полиметафосфорной кислотой	304
7. Взаимодействие коллагена с изо- и гетерополикислотами вольфрама, молибдена и ванадия	307
8. Силикатное дубление	312

	Стр.
Заключение	314
Использованная литература к главе V	317
Глава VI. Дубящее действие альдегидов	320
1. Свойства формальдегида	—
2. Фиксация формальдегида коллагеном и другими белками	323
3. Ориентированные полиоксиметилены, адсорбированные в структуре кожи, выдубленной формальдегидом	330
4. Химические реакции формальдегида с коллагеном	332
5. Образование межмолекулярных мостиков при обработке коллагена формальдегидом	338
6. Сваривание кожи, выдубленной альдегидами	345
7. Формальдегид как технический дубитель	347
8. Комбинированное дубление коллагена формальдегидом и основными солями хрома	351
9. Дубящее действие альдегидов более сложного строения	352
10. Конденсация коллагена посредством альдегидов с различными веществами, содержащими азот	356
Заключение	358
Использованная литература к главе VI	360
Глава VII. Взаимодействие коллагена с замшующими жирами и гександицианатом	363
1. Процесс замшевания	—
2. Характеристика жиров, используемых для замшевания	364
3. Окисление ворвани в процессе замшевания	369
4. Механизм замшевания	374
5. Сочетание процессов замшевания дермы с обработкой формальдегидом и минеральными дубящими веществами	380
6. Получение кожи типа замшевой при дублении голяя синтетическими веществами	—
Заключение	383
Использованная литература к главе VII	384
Глава VIII. Дубящее действие бензохинона	386
1. Свойства бензохинона	—
2. Влияние дубления бензохиноном на свойства кожи	389
3. Фиксация пара-бензохинона коллагеном и механизм их взаимодействия	390
Заключение	395
Использованная литература к главе VIII	—
Глава XI. Таниды и сопутствующие им вещества	397
1. Растительные дубильные вещества и материалы	—
2. Характерные реакции и классификация танидов	399
3. Гидролизуемые таниды	402
4. Конденсированные растительные дубильные вещества и таниды смешанного типа	406
5. Выделение, фракционирование и количественное определение танидов	412
6. Вещества, сопутствующие танидам	417
Заключение	421
Использованная литература к главе IX	422
Глава X. Свойства растворов растительных дубильных веществ	425
1. Растворимость и сольватация танидов	—
2. Исследование растворов растительных дубильных веществ при помощи ультрамикроскопа	430
3. Общие закономерности ассоциации молекул в растворах растительных дубильных веществ	431
4. Электрохимические свойства танидов	433

	Стр.
5. Объем коллоидных частиц в растворах растительных дубильных веществ	440
6. Вес частиц в растворах растительных дубильных веществ	443
7. Изменчивость ассоциированных частиц в растворах танинов	446
8. Осадки в растворах растительных дубильных веществ	454
9. Сульфитирование танинов	458
10. Влияние факторов производства растительных дубильных экстрактов на состав и свойства их растворов	462
З а к л ю ч е н и е	468
Использованная литература к главе X	471
<i>Глава XI. Сорбция и десорбция танинов</i>	<i>474</i>
1. Сорбционная активность танинов	—
2. Сорбция танинов на поверхностях: жидкость — газ и жидкость — жидкость	475
3. Сорбция танинов на поверхности твердых тел	478
4. Взаимодействие танинов с высокомолекулярными углеводами	481
5. Взаимодействие танинов с аминами, амидами, аминокислотами и синтетическими соединениями, содержащими группу —CO—NH—	485
6. Фиксация танинов глобулярными белками	488
7. Взаимодействие танинов с белковыми молекулами в золях желатинны	489
8. Взаимодействие танинов со студнями желатинны и белковыми слоями на поверхности жидкости	496
9. Сорбция и фиксация растительных дубильных веществ гольевым порошком в условиях аналитического разделения танинов и нетанинов	499
10. Изотерма сорбции танинов	503
11. Сорбция и фиксация танинов коллагеном в среде органических жидкостей и в их смесях с водой	505
12. Удаление танинов из продукта взаимодействия растительных дубильных веществ с коллагеном при помощи воды	511
13. Удаление из кожи прочно связанных танинов путем обработки органическими соединениями или их водными растворами	514
14. Удаление из кожи прочно связанных танинов путем обработки разбавленными водными растворами щелочей	518
З а к л ю ч е н и е	519
Использованная литература к главе XI	523
<i>Глава XII. Характеристика дубящего действия танинов</i>	<i>527</i>
1. Диффузия танинов в микроструктуру дермы	—
2. Доступность тонкой структуры коллагена для молекул растительных дубильных веществ	531
3. Зависимость сорбции и фиксации танинов от степени набухания коллагена и воздействий, которым он подвергался перед дублением	535
4. Влияние разных факторов на сорбцию и фиксацию танинов коллагеном	539
5. Изменение электрохимических свойств коллагена в результате обработки танидами	546
6. Влияние дубления танидами на термостойкость и ферментативную устойчивость коллагена	551
7. Формирование объема дермы, выдубленной танидами	559
8. Изменение свойств кожи после промывки и раздубливания	561
З а к л ю ч е н и е	562
Использованная литература к главе XII	564
<i>Глава XIII. Механизм взаимодействия коллагена с танидами и более простыми соединениями фенольного характера</i>	<i>567</i>
1. Пути выяснения механизма реакции между коллагеном и танидами	—

	Стр.
2. Влияние дезаминирования и блокировки функциональных групп структуры коллагена на его взаимодействие с растительными дубильными веществами	569
3. Блокировка функциональных групп структуры коллагена путем сочетания обработки танидами с дублением солями хрома и алюминия, формальдегидом и хиноном	574
4. Окислительные процессы в растворах растительных дубильных веществ	580
5. Роль окислительных процессов при взаимодействии коллагена и танидов	584
6. Механизм образования водородных связей	591
7. Проблема субстантивности анионных красителей	593
8. Дубящее действие простых синтетических соединений фенольного характера	595
9. Дубящее действие синтетических фенольных смол	604
10. Дубящее действие сложных эфиров галловой кислоты	610
11. Вяжущие свойства растительных дубильных веществ	614
12. Особенности структуры танидов, способствующие упрочнению водородных связей с молекулами белка	617
Заключение	622
Использованная литература к главе XIII	626
Глава XIV. Сульфосинтаны и сульфитцеллюлозный экстракт	629
1. Важнейшие способы введения сульфо-группы в структуру органических веществ и свойства образующихся при этом соединений	—
2. Сорбция и фиксация белками органических соединений, содержащих сульфо-группы	631
3. Изменения свойств коллагена в результате сорбции сульфоароматических соединений	637
4. Типы сульфоароматических соединений, используемых при дублении коллагена	645
5. Вспомогательные сульфосинтаны, в структуре которых фенольные гидроксилы отсутствуют	647
6. Лигнин и лигносульфоная кислота	655
7. Сульфитцеллюлозный экстракт	660
8. Взаимодействие лигносульфоной кислоты с коллагеном	665
9. Вспомогательные сульфосинтаны фенольного типа	673
10. Сульфосинтаны-заменители танидов	682
11. Взаимодействие коллагена с солями сульфокислот	689
12. Применение сульфосинтанов и сульфитцеллюлозного экстракта при обработке коллагена танидами	692
13. Дубление дермы солями хрома, алюминия и железа в сочетании с обработкой сульфитцеллюлозным экстрактом	699
14. Хромовое дубление в сочетании с обработкой дермы сульфосинтанами	704
Заключение	706
Использованная литература к главе XIV	711
Глава XV. Технические приемы использования танидов при дублении	716
1. Краснодубная, хром-краснодубная и краснодубно-хромовая кожа	—
2. Сыпчаный метод красного дубления	719
3. Соковый ход. Многократное использование растворов и принцип противотока при красном дублении	721
4. Ускоренные методы красного дубления	726
5. Динамические способы красного дубления без применения солей хрома или алюминия	730
6. Влияние методов дубления на состав и свойства мягкой краснодубной кожи	736

	Стр.
7. Влияние способов дубления на свойства красnodубных подошвенных кож	738
8. Улучшение износостойчивости кожи путем сочетания хромирования и красного дубления	750
9. Принципы ускорения красного дубления путем его сочетания с хромированием	752
10. Методы превращения голя в хром-красnodубную кожу	755
11. Износостойчивость, площадь и толщина хром-красnodубной кожи	761
12. Дополнительная обработка красnodубной кожи основными солями хрома и алюминия	764
13. Дозировка и степень использования танидной смеси в процессе красного дубления	765
Заключение	770
Использованная литература к главе XV	773
Алфавитный указатель	777

Редактор *М. Н. Племянников*

Техн. редактор *О. И. Некрасова*

Сдано в набор 3/VII 1953 г.

Подписано к печати 25 IX 1953 г.

Л 73133. Формат 60×92¹/₁₆.

Объем 24,9 бум. л. = 49,75 печ. л.

Уч.-изд. л. 56,59. Тираж 6000 экз.

Цена 21 р. 30 к. Зак. № 161.

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
51 245 258 356	11 снизу 17 сверху Табл. 80 в головке Табл. 109 (заголовок)	преобразующая сорбции Количество ацидо- групп в комплексе на 100 экв Cr (NH ₄) ₂ SO ₄	преобладающая сорбция Количество ацидо- групп в комплексе в экв на 100 экв Cr (NH ₄) ₂ SO ₄	автора типографии автора