

143 Chemische und komplexchemische Grundlagen der Chromgerbung aus dem Jahre 1978

143 Chemische und komplexchemische Grundlagen der Chromgerbung aus dem Jahre 1978

SONDERDRUCK aus LEDER- UND HÄUTEMARKT „Gerbereiwissenschaft und Praxis,, Oktober und November 1978

Chemische und komplexchemische Grundlagen der Chromgerbung

Vortrag auszugsweise auf der Informations- und Diskussionstagung für Ledertechniker an der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen gehalten.

Von Dr. Johannes Otto

Aus der Arbeit der Westdeutschen Gerberschule, Reutlingen

Die Arbeit befaßt sich mit den chemischen und komplexchemischen Vorgängen der klassischen Chromgerbung; dabei werden die Hydrolyseerscheinungen der Chromsalze in Brühen durch die Brönsted - Lowry -Theorie der Protolyte ersetzt. Mit den daraus resultierenden Säurekonstanten werden kleinere Berechnungen angestellt. Ein kleiner Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit dem chemischen Aufbau von Chromkomplexen und beschreibt den räumlichen Bau von Mehrkernkomplexen. Des weiteren sind die wichtigsten Vorgänge wie Abstumpfen, Basizität, Verolung, Komplexaffinität, Maskierung und Entmaskierung mit für die Praxis wichtigen Beispielen erläutert. Am Ende werden die Vorgänge der Gerbung, der Entsäuerung und Trocknung vom komplexchemischen Standpunkt aus beleuchtet. Der letzte Abschnitt setzt sich mit der Teilchengröße der Gerbstoffe auseinander und behandelt zum Vergleich die Gerbintensität der mineralischen und vegetabilen Gerbung.

The chemistry and the chemical complex fundamental of chrome tanning The report deals with the chemistry and the chemical complex reactions of the conventional chrome tannage; the hydrolysis phenomena of chrome salts in Solutions is replaced by the Brönsted-Lowry theory. Minor calculations are made from the resultant acid-constants. A small part of the article deals with the chemical construction of the chrome complexes and describes the spacial construction of multiple-nucleus-complexes. Furthermore, the important reactions like basification, basicity, olation, complex-affinity, masking and demasking are explained by examples important for works practice. Finally, the processes of tanning, neutralisation and drying are elucidated from the chemical complex point of view. The last chapter discusses the particle size of various tanning materials, and compares the tanning intensity of mineral and vegetable tannage.

Bases de Chimie et de Complexochimie du Tannage au Chrome La présente étude traite de la chimie

et de la complexochimie du tannage au chrome classique en substituant à la théorie de l'hydrolyse des sels de chrome en Solution, celle de Brönsted-Lowry sur les protolytes. Les constantes d'acidité qui en résultent permettent une simplification des calculs. — L'étude aborde également brièvement la structure chimique des complexes de chrome et définit la structure dans l'espace des complexes pluri-atomiques. Sont en suite étudiées à l'aide d'exemples tirés de la pratique, des facteurs et Processus importants tels que la neutralisation, la basification, l'olfaction, l'affinité complexante, le masquage et le démasquage. — Enfin les Processus de tannage, de désacidification et de séchage sont explicites à l'aide de la complexochimie. — La dernière partie traite de la taille des particules des tanins, en comparant l'intensité du tannage selon qu'il s'agit d'un tannage minéral ou végétal.

Fundamentos químicos y compelo - químicos de la curtación al cromo El estudio se ocupa de los procesos complejo - químicos de la curtación al cromo clásica; se sustituyen los fenómenos de hidrólisis de las sales de cromo en el baño curtiente por la teoría de „protólisis“ de „Brönsted-Lowry„. Con las así resultantes „constantes de equilibrio de ácidos“, se realizan cálculos menores. Una pequeña parte del estudio se dedica a la composición y estructura química de los complejos de cromo, así como se describe la configuración espacial de los complejos polinucleados. Asimismo se explican procesos importantes como gasificación,, „basicidad“, „olificación,, „afinidad de acomplejamiento“, „enmascaramiento,, y „desenmascaramiento“, a la vez que se da ejemplos importantes para la práctica. Hacia el final se enfocan los procesos de la curtación, desacidulación y secado, desde el punto de vista de la química de los complejos. El último párrafo se ocupa del tamaño de las partículas de las materias curtientes y trata comparativamente la intensidad de curtido de la curtación mineral y vegetal.

Das Metall Chrom und seine Verbindungen

Das Metall Chrom und seine Verbindungen sind nicht nur für den Gerber, sondern für die gesamte Wirtschaft von großer Bedeutung. Chrom kommt als Chromeisenstein $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$ als graues Mineral in der Natur vor. Der größte Teil des gewonnenen Chroms wandert in die Stahlindustrie (Chromstähle), hier wird der Chromeisenstein mit Koks zum Ferrochrom reduziert. Zur Herstellung von löslichen Chromverbindungen muß das Chrom vom Eisen durch einen alkalischen oxydierend wirkenden Röstprozeß in Drehrohr- oder Ringherdöfen bei 1000°C getrennt werden. Nach Auflösen des Schmelzkuchens in Wasser und anschließender Filtration (Entfernung von Fe_2O_3) entsteht nach Absäuern Natriumdichromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Dieses sechswertige Chrom hat ein hohes Oxidationspotential ($E_0 = 1,35$ Volt) und dient unter anderem in der chemischen Industrie in schwefelsaurer Lösung seit langem als geschätztes Oxidationsmittel, um z. B. Farbstoffzwischenprodukte zu oxydieren. Das entstandene Chromsulfat kann zwar elektrochemisch wieder aufoxidiert werden, ein großer Teil dieses Salzes wird modifiziert und der Gerberei als Chromgerbmittel in gelöster oder fester Form angeboten. Durch Umsatz mit Soda entsteht ein 33,3% basisches Chromsulfat.



Auch bei der praktizierten Reduktion des Dichromates mit gasförmigem Schwefeldioxid gemäß nachstehend aufgeführter Formelgleichung



entstehen Neutralsalz und Chromoxid im äquimolekularen Verhältnis. Die Basizität des Gerbsalzes stellt sich automatisch auf 33,3% ein. Das B hinter den Firmennamen der Chromgerbextrakte deutet auf ein basisches Salz hin. Die Basizität beschreibt das Verhältnis der basischen Gruppen (Hydroxidgruppen) zu den Gesamtvalenzen des Chroms. Sie kann in Zwölftel-Angabe (Freiberger Basizität) oder nach Schorlemmer in Prozent-Dimension angegeben werden.

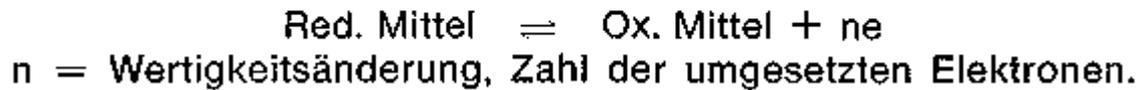
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Basizität	$\frac{0}{12} = 0 \%$
CrOHSO_4	Basizität	$\frac{1}{3} = \frac{4}{12} = 33,3\%$
$\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3$	Basizität	$\frac{6}{12} = 50 \%$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Basizität	$\frac{3}{3} = \frac{12}{12} = 100 \%$

Bei der Umwandlung von 1 Mol Chromsulfat in 33,3% basisches Chromsulfat wird 1 Mol Soda benötigt. Da die Molekularmassen von $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152$, von $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142$ annähernd gleich sind, enthält ein handelsüblicher Chromextrakt (Chromosal B, Chromitan B) Cr_2O_3 und Na_2SO_4 (Neutralsalz) in annähernd gleichen prozentualen Verhältnissen.

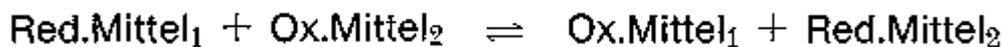
Cr_2O_3	ca. 26%
Na_2SO_4	ca. 24%
Wasser	ca. 10%
	<u>60%</u>

Da der Rest zu 100% (ca. 40%) zum Chromgerbstoff gehört, ist das Verhältnis Cr_2O_3 zu Chromgerbmittel 26 : 66 wie 1 : 2,5. Alle Chromsalze — auch die 50% basischen Chromsalze — besitzen eine saure Reaktion. Zum besseren Verstehen dieser Reaktion ruft man sich die Brönsted'sche Theorie ins Gedächtnis. Die Säure - Base -Theorie der Stoffe hat die gleiche Wandlung erfahren wie die Theorie der Reduktions- und Oxidationsmittel.

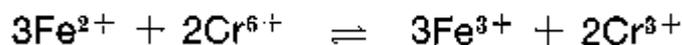
Ein Reduktionsmittel ist ein Elektronenspender (Donator)



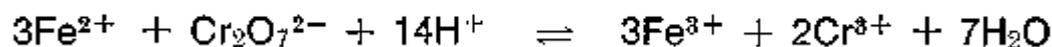
Bei Elektronenabgabe wird dieses zum Oxidationsmittel. Beide zusammen bilden ein korrespondierendes Paar. Da freie Elektronen nicht existent sind, gehört zu jedem reagierenden Reduktionsmittel ein Partner (Oxydationsmittel), der diese Elektronen aufnimmt. Ein Oxydationsmittel ist demzufolge ein Elektronenfänger (Acceptor). 2 entsprechende korrespondierende Paare bilden ein Red-Ox-System.



Die beiden Partialvorgänge des Red-Ox-Systems heißen Oxydation und Reduktion.

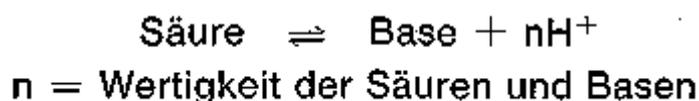


Das sechswertige Chrom wird durch das zweiwertige Eisen zum dreiwertigen Chrom reduziert. Meist geht der pH-Wert in Red-Ox-Systeme ein, wodurch noch im stark sauren Gebiet das Oxydationspotential ansteigt.



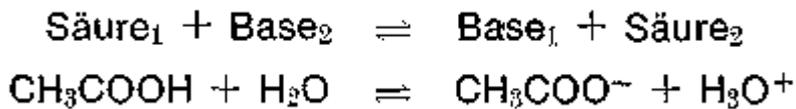
Theorie nach Brönsted-Lowry

Eine Säure ist ein H⁺ (Protonen, p) Spender (Donator).



Nach Abgabe von H⁺ wird auch hier die Säure zur korrespondierenden Base. Eine Base ist somit ein H⁺-Fänger (Acceptor). Da auch hier keine H⁺ (p) existent sind, gehört zur Säure- bzw. Basewirkung ein Partner, der H⁺ aufnimmt oder abgibt. In wässrigen Systemen wirkt Wasser als p-Fänger. 2

entsprechende korrespondierende Paare ergeben ein Protolyse-System, in dem ein Protonenübergang stattfindet.



Die H_3O^+ (Oxoniumionen) oder die stärker hydratisierten H_9O_4^+ (Hydroniumionen) sind die Träger der sauren Reaktion. Der negative dekadische Logarithmus der Oxoniumionenkonzentration H_3O^+ ist der pH-Wert. Säuren und Basen haben zum Unterschied von Salzen keinen Ionenaufbau (Ionengitter) und werden als potentielle Elektrolyte, heute Protolyte bezeichnet. Die Bindung ist kovalent. Elektrolyte sind heute nur noch Stoffe, die im festen Zustand aus Ionen aufgebaut sind wie Salze, Oxide, Hydroxide. Die Bindung ist elektrovalent.

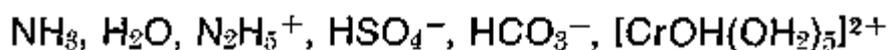
Einteilung: Säuren können Moleküle wie auch Ionen sein.
Man unterscheidet

- a) Neutralsäuren: HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , H_2O
- b) Kationsäuren: NH_4^+ , H_3O^+ , $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{CrOH}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$
- c) Anionsäuren: HCO_3^- , HSO_4^-

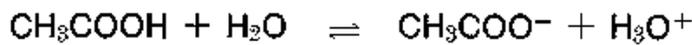
Dieselbe Einteilung ist für Basen möglich:

- a) Neutralbasen: NH_3 , H_2O
- b) Kationbasen: N_2H_5^+
- c) Anionbasen: OH^- , CH_3COO^-

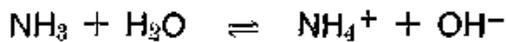
Als Sondergruppe erscheinen die amphiprotischen Protolyte erwähnenswert, es sind solche Moleküle oder Ionen, die unter bestimmten Bedingungen H^+ spenden oder einfangen können.



Alle Protolyte haben mehr oder weniger starke polarisierte Atombindungen, Bindung mit großen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen den jeweiligen Atomen. Wendet man auf das Protolysegleichgewicht das Massenwirkungsgesetz an, so erhalten wir Gleichgewichtskonstanten, die als Säure- und Basekonstanten k_s und k_b bekannt sind. Mit Hilfe dieser Konstanten können alle Protolyte in schwache, mittelstarke und starke eingeteilt werden.

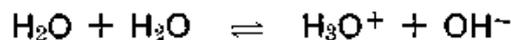


$$\frac{c\text{H}_3\text{O}^+ \cdot c\text{CH}_3\text{COO}^-}{c\text{CH}_3\text{COOH} \cdot c\text{H}_2\text{O}} = k_S \text{ (Mol/l)}, \quad 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$$



$$\frac{c\text{OH}^- \cdot c\text{NH}_4^+}{c\text{NH}_3 \cdot c\text{H}_2\text{O}} = k_B \text{ (Mol/l)}, \quad 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$$

Daß die Wassermoleküle amphiprotisch reagieren können, zeigt sich in der Autoprotolyse des Wassers (vormals Dissoziation des Wassers).



Für reines Wasser gilt:

$$c\text{H}_3\text{O}^+ = c\text{OH}^- = 10^{-7} \text{ Mol/l} = \text{pH } 7.$$

$$\text{pk}_S \text{ H}_2\text{O} = \text{pk}_B \text{ H}_2\text{O} = 15,74$$

$$\text{pk}_B (\text{OH}^-) = \text{pk}_S (\text{H}_3\text{O}^+) = -1,74 \text{ korrespondierende Protolyte zu H}_2\text{O}.$$

Beide Konstanten miteinander multipliziert, ergeben den Wert des Ionenproduktes k_w des Wassers.

$$k_S \cdot k_B = k_w = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{l}^2$$

Beispiel: k_S Essigsäure = $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

$$k_B = \frac{k_w}{k_S} = 5,61 \cdot 10^{-9} \text{ Mol/l}$$

Für viele Berechnungen ist es wünschenswert, die negativen Logarithmen der Protolysekonstanten zu kennen, sie werden pk_S und pk_B genannt.

$$\text{pk}_S = -\lg k_S = -\lg 1,78 \cdot 10^{-5} = 0,25 - 5 = 4,75$$

$$\text{Es gilt: } \text{pk}_S + \text{pk}_B = 14 \quad \text{pk}_B = 9,25$$

Der pH-Wert aller schwachen und auch mittelstarken Säuren kann gemäß folgender Formel annähernd und schnell berechnet werden.

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pk}_S - 1/2 \lg c$$

Beispiel: 0,2 m Essigsäure, $\text{pk} = 4,75$, $\lg 0,2 = 0,3 - 1$

$$\text{pH} = 2,38 - 1/2 (0,3 - 1) = 2,38 - 1/2 \cdot (-0,7)$$

$$\text{pH} = 2,38 + 0,35 = 2,73$$

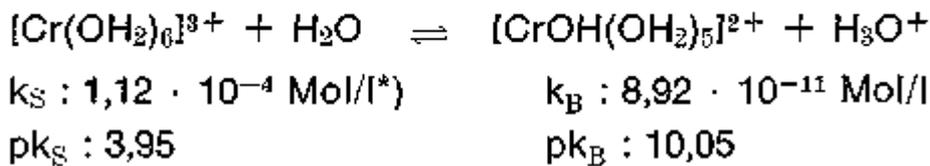
Hieraus ist leicht ersichtlich, daß der pH-Wert von schwachen Protolyten bei 10facher Verdünnung (Differenzzahl) um 0,5

Beispiel: Säure/korrespondierende Base

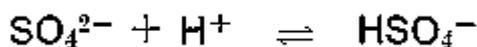
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	Acetatpuffer	pH 4,75
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	Ammoniak-Ammonchloridpuffer	pH 9,25
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	Phosphatpuffer	pH 7,12
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	Karbonatpuffer	pH 10,40

Gute Pufferwirkung besonders in äquimolekularen Mischungen; der pH-Wert dieser Lösung im Molverhältnis 1 entspricht dann dem pK_s -Wert der jeweiligen Puffersäure. In diesem pH-Bereich puffert das jeweilige Gemisch optimal.

Protolyse von Chromsalzen



Eine 0,2 m Lösung einer 0% basischen Chrombrühe hat demzufolge einen pH-Wert von $1,98 + 0,35 = 2,33$ (Sulfat als Base unberücksichtigt). Alle Chromsalze reagieren also mehr oder weniger stark sauer, wobei der kationische Teil (das hydratisierte Chromkation) der Protonenspender ist. Da auch das Anion vom Salz, das Sulfation, protonenwirksam ist,



kann der pH-Wert der Chromsalzlösung verschiedener Säuren mit der Formel

$$\text{pH} = 1/2 \text{ pK} - 1/2 \lg c$$

wirklich nur annäherungsweise berechnet werden, die Rechnung wird umso genauer, je schwächer die Anionbase vom Salz ist. Das SO_4^{2-} : pK_B 12,1 ist zwar schon eine ziemlich schwache Base, erhöht jedoch den aus der Formel berechneten pH-Wert etwas. Will man die „Sulfatbase“, mit berücksichtigen, dann bietet sich folgende Formel an, die zwar auch den pH-Wert nur annähernd wiedergibt. Die Konzentration bleibt hier unberücksichtigt.

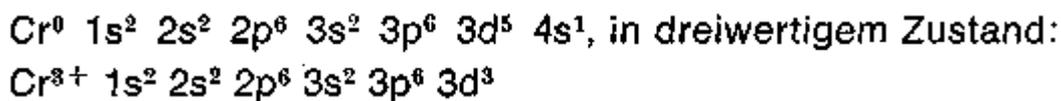
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1/2 (\text{pk}_w + \text{pk}_S - \text{pk}_B) \quad \text{pk}_S [\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \text{ Kationsäure } 3,95 \\ \text{pH} &= 1/2 (14 + 3,95 - 12,08) \quad \text{pk}_B \text{ SO}_4^{2-} \quad \text{Anionbase } 12,08 \\ \text{pH} &= 2,94 \end{aligned}$$

Eine 0,2 m kalt bereitete Chromsulfatlösung hat einen sofort gemessenen pH-Wert von 2,68, dies entspricht einer $\text{cH}^+ = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$, eine entsprechende Chromchloridlösung hat einen *) In der Literatur findet man für die Hexaquochromkationsäure auch einen pk_S -Wert von 4,16. Der entsprechende pH-Wert in 0,2 m Konzentration beträgt dann 2,43. pH-Wert von 2,43 und eine Wasserstoffionenkonzentration von $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$. In beiden Fällen haben wir es mit derselben Hexaquochromkationsäure zu tun. Im Gegensatz zum Sulfat ist das Chloridion eine derart schwache Anionbase, daß sie kaum protonenwirksam ist und somit den pH-Wert nicht beeinflusst.

Da aber bei Chromsulfaten schon nach einiger Zeit Ligandensubstitution durch Sulfationen (Sulfatokomplexbildung) und Verolung eintritt, ist der augenblickliche Zustand - die exakte Formel - des Chromsalzes kaum festzulegen. Die Sulfatokomplexbildung führt zur Verminderung, die Verolung zur Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration.

Kurze Komplexchemie

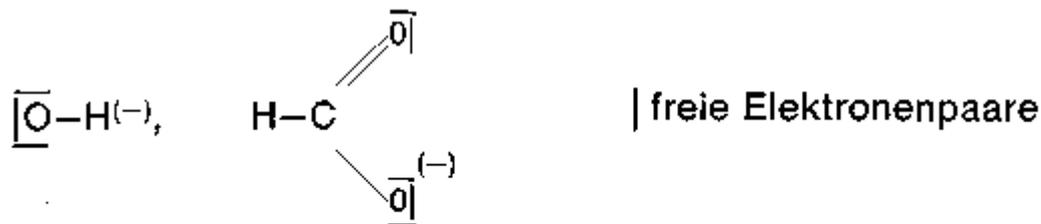
Um den nun folgenden Teil zu verstehen, sind einige Kenntnisse der Chromkomplexchemie wichtig. Chrom (Ordnungszahl 24) hat im Grundzustand die folgende Elektronenkonfiguration:



Chrom bildet im allgemeinen High-Spin-Komplexe mit einer $d^2 sp^3$ -Elektronenkonfiguration mit 3 ungepaarten Elektronen, die der Verbindung einen entsprechenden Paramagnetismus von ca. 3,88 BM (Bohr'sche Magnetone) erteilen. Die Anordnung der Liganden erfolgt oktaedrisch. Ob innere Orbitale (Low-Spin) oder äußere Orbitale (High-Spin) aufgebaut werden, hängt auch sehr von der Elektronegativität der Liganden ab. Liganden mit kleiner Elektronegativität wie z. B. das $[\text{C} \equiv \text{N}]$ -bevorzugt die Ausbildung innerer Orbitale, die Bindung ist stark kovalent. Diese Komplexe wurden früher als Durchdringungskomplexe bezeichnet. Liganden mit hoher Elektronegativität wie das F^- bilden ionisch gebaute, früher Anlagerungskomplexe. Die Bindung ist sehr stark polarisiert. Einen Chromkomplex stellt man sich räumlich als einen Oktaeder (Achtflächner) vor, in dessen Mitte das Chromion liegt und in Richtung der Spitzen die Liganden in koordinativer (mehr oder weniger stark polarisierte Atombindung) Bindung sich befinden. Man spricht hier von einer Koordinationszahl 6.

Liganden können Moleküle H_2O NH_3 aber auch Ionen SO_4^{2-} , HCOO^- , OH^- sein; meist stellt ein Ligand ein freies Elektronenpaar zur Bindung zur Verfügung (Donorbindung). Besetzen diese Liganden eine Stelle im Koordinationspolyeder, dann nennt man sie einzähnig, sie können auch zwei und mehr Stellen besetzen, dann heißen diese mehrzählige Liganden. Mehrzählige Liganden nennt man

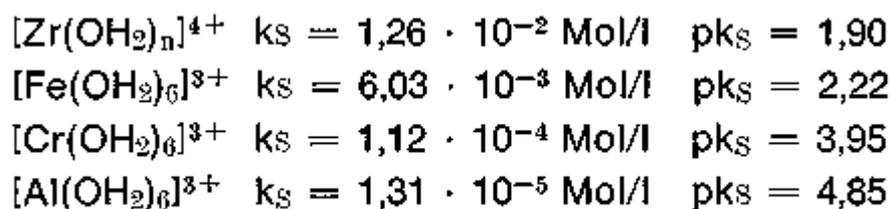
gelegentlich auch Chelatliganden, die Gebilde Chelatkomplexe. Die Zähigkeit hängt nicht mit der Wertigkeit, sondern mit der Zahl der Elektronenpaare der Liganden zusammen, die mit den Orbitalen des Chroms Hybridorbitale bilden. Ein mehrzähliger Ligand kann auch als Brückenligand zwischen 2 Oktaedern fungieren, man nennt dann diese μ Liganden, die Gebilde Mehrkernkomplexe. Ein Sulfation z. B. kann eine oder zwei Koordinationsstellen am gleichen Oktaeder oder je eine zweier Oktaeder besetzen. Auch das Hydroxidion, Formiation kann als Brückenligand wirken.



Der μ Hydroxoligand entsteht bei der Verolung und wird gerberisch als OI-Ligand bezeichnet.

Verolung

Eine Aggregation von Hydroxokomplexen unter Wasseraustritt, die zur Molekülvergrößerung führt, wird als Verolung bezeichnet. Diese für den Gerber wichtige Reaktion wird später eingehend behandelt. Verolungsvorgänge spielen in der analytischen und Kolloidchemie (Veränderung von Niederschlägen beim Stehen, Gelbildung) eine Rolle und werden dort als Alterung bezeichnet. In der Mineralgerbung sind neben Chrom auch die Elemente Zirkonium, Eisen und Aluminium interessant. Zirkonium- und Eisensalze mit schwachen Anionbasen (Cl^- , SO_4^{2-}) reagieren im Gegensatz zu Aluminium- und Chromsalzen stark sauer, wie folgende Protolysekonstanten und pH-Werte zeigen.



Die pH-Werte in 0,2 molarer Konzentration der entsprechenden Salze (Chloride), sofort gemessen, sind wie folgt:

Zr	1,30	Cr	2,33
Fe	1,46	Al	2,78

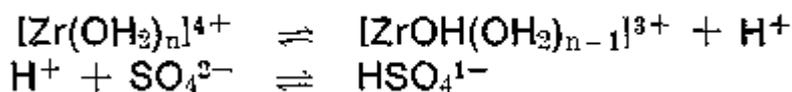
Die Tatsache, daß besonders höherwertige hydratisierte Metallionen als Säuren wirken, hängt mit

dem kleinen Atom- bzw, Ionenradius der höherwertigen Metalle zusammen:

Zr⁴⁺	0,080 nm
Fe³⁺	0,062 nm
Fe²⁺	0,074 nm
Cr³⁺	0,069 nm
Al³⁺	0,051 nm

Bei Metallen sind im Gegensatz zu den Nichtmetallen die Atomradien größer als die Ionenradien. Alle Übergangsmetalle haben im Gegensatz zu den Alkali- bzw. Erdalkalimetallen einen kleinen Ionenradius und durch die hohe Kernladung eine hohe Ladungskonzentration. Diese Metalle sind daher zur Komplexbildung besonders ausgezeichnet.

Wir sehen daraus, daß die hydratisierten Zirkonium- und Eisenionen starke Brönsted'sche Kationsäuren sind. Gerbend wirken hier im Gegensatz zum Chrom und Aluminium mit großer Wahrscheinlichkeit Isopolyanionen, hier bilden wesentlich die basischen Gruppen der Haut die Koordinationsstellen für die Bindung dieser Gerbstoffe, obwohl auch andere unspezifische Bindungen mitbeteiligt sind. Der Bindungsmechanismus der Gerbung kann leicht erkannt werden, wenn man entweder die sauren Gruppen verestert oder die basischen Gruppen des Kollagens acetyliert, also blockiert und in Gerbversuchen die Abnahme oder Zunahme der Gerbstoffbindung des so veränderten Kollagens verfolgt. Auch die Erhöhung oder Senkung des isoelektrischen Punktes ergibt Anhaltspunkte über den Bindungsmechanismus der Gerbung. Ein weiterer Beweis der Bindung anionischer Eisenkomplexe ist auch der „vegetabile“ Griff dieser Eisenleder. Hydratisierte Zirkoniumionen protolysieren (deprotonieren) schon bei sehr tiefen pH-Werten im Gegensatz zum Chrom sehr stark. Als Protonenacceptor wirkt hier schon die schwache Anionbase $S^{0}4^{2-}$ bei Sulfaten.

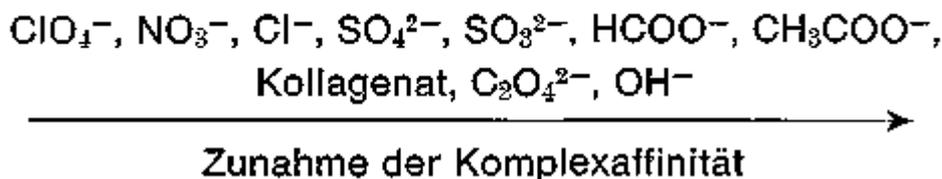


Beim Chrom wird dagegen zur weiteren Deprotonierung (Abstumpfen) die starke Anionbase CO_3^{2-} benötigt. Beim Verdünnen und in der Wärme (Verstärkung der Protolyse) kann schon bei pH-Werten ab 1,5 (Der Grenz-pH-Bereich der optimalen Fällung von Zirkoniumsalzen liegt zwischen pH 2,8—4,5) wenn auch unvollständig, Trübungen bzw. Fällungen von $ZrO_2 \cdot aq$ (Zirkonumdioxidaquat) entstehen, die jedoch bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Sulfationen auf Grund hoher Komplexaffinität der Sulfationen zu anionischen Komplexen z. B. $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ gelöst werden können. In Anfangsgerbbrühen liegen wahrscheinlich durch Aggregation, die hier schnell verläuft, Isopolysäuren ähnlich denen des Eisens vor, was wohl nicht mit dem Verhalten der mit Zirkoniumsalzen gegerbten Ledern gegenüber anionischen Stoffen wie vegetabilen Gerbstoffen und Farbstoffen befriedigend erklärt werden kann. Auch das allein mit Zirkoniumsalzen gegerbte harte, feste Leder nimmt wie das „Eisenleder,, im Charakter eine Mittelstellung zwischen pflanzlich gegerbtem und chromgaren Leder

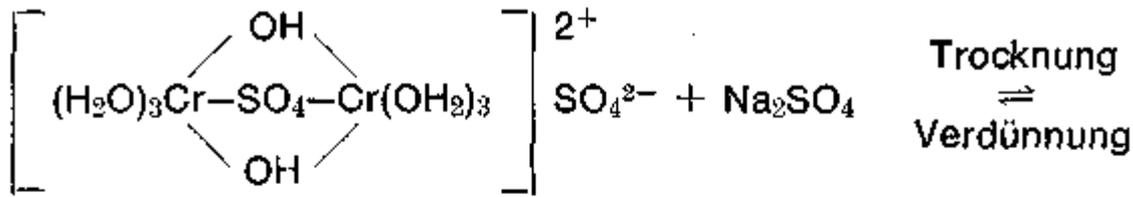
ein. Daß es auch definierte aggregierte kationische Deprotonierungsprodukte z. B. $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ gibt, soll nicht verschwiegen werden. Dem Analytiker ist bekannt, daß manche Reaktionen auf Zirkonium durch Schwefelsäure oder Sulfationen gestört werden.

Zum besseren Verständnis der komplexchemischen Vorgänge bei der Chromgerbung ist das unterschiedliche Verhalten der Gegenionen des Komplexes und der Fremdionen gegenüber den bereits vorhandenen Liganden interessant. Das unterschiedliche Bestreben gewisser Moleküle wie H_2O , NH_3 und Anionen verschiedener Säuren oder deren Salze als Liganden in den Komplex einzutreten, faßt man unter dem Begriff Komplexaffinität oder Ligandensubstitution zusammen. Komplexaffine Anionen haben ein großes Bestreben, aus der äußeren in die innere Sphäre unter gleichzeitiger Verdrängung weniger komplexaffiner Liganden zu gehen. Ein Vergleich dieser Tendenz ist nur in äquimolekularen Verhältnissen der Anionen möglich. Nachstehend ist eine Reihe von Ionen aufgezeichnet, wobei jeweils das rechtsstehende Anion das linksstehende aus komplexer Bindung verdrängt. Dieser sogenannte „Maskierungsvorgang“ vollzieht sich langsam, er ist umso vollständiger, je schwächer die zum Anion korrespondierende Säure ist.

Komplexaffinität bestimmter Anionen



Auch das Sulfonation $-\text{SO}_3^-$ bestimmter Farbstoffe, Hilfsmittel, Fettstoffe und gewisser Syntane hat eine hohe Komplexaffinität. NH_3 -Moleküle zeigen fast immer eine größere Ligandensubstitution als H_2O -Moleküle. Man sieht daraus, daß besonders in hohen Konzentrationen mit komplexaffinen Anionen wie Oxalat-, Hydroxid- und sogar mit bestimmten Anionen von Farbstoffen das Kollagenation aus dem Komplex verdrängt werden kann (entgerbende Wirkung). Da sich stets ein Gleichgewicht zwischen Anionen bzw. Sulfationen der Lösungen und Acidoliganden (Sulfatoliganden) einstellt, so kann dieses durch Konzentrationsänderung (Trocknung, Verdünnung) nach der einen oder anderen Seite verschoben werden. Ein praktisches Beispiel ist die Umladung bei Sulfatokomplexen im „Ungelöst-Verfahren“.

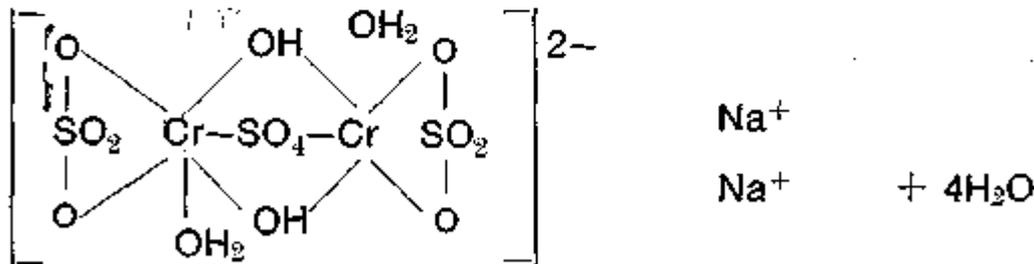


Trocknung
 \rightleftharpoons
 Verdünnung

μ Sulfato μ dihydroxo- bis tri-aquochromsulfat

korrespondierendes
 Neutralsalz

33%iger verolter Sulfatochromkomplex



Na⁺

Na⁺

+ 4H₂O

μ Sulfato μ dihydroxo- bis Sulfatoaquochromat(III)-ion
 ein anionischer Komplex

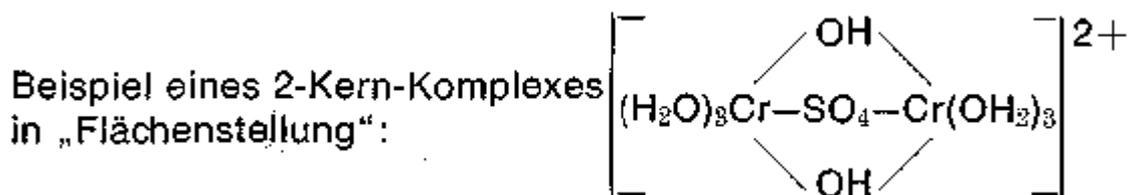
Bei der Trocknung zur Herstellung von Extrakten wird Wasser auf der rechten Seite des Gleichgewichtes entfernt, die Sulfationenkonzentration vom Komplex- und Neutralsalz in der Lösung wird größer und somit steigt die Komplexaffinität an, wobei sich bis zu einer neuen Gleichgewichtseinstellung überwiegend anionische Komplexe bilden (Sulfatmaskierung). Beim Verdünnen vollzieht sich der umgekehrte Fall, gleichzeitig werden die gerbaktiven kationischen Teilchen von der Haut bevorzugt gebunden und somit dem Gleichgewicht entzogen; es hat eine Entmaskierung stattgefunden, dies zeigt deutlich, daß die Komplexaffinität der Anionen von der Konzentration abhängig ist. Dieses Verfahren war erst möglich durch die Einführung der mildwirkenden Sprühtrocknung. Eine Umladung findet auch bei bestimmten selbstabstumpfenden Chromextrakten (Chromitan MS) statt. Da die Basizität bereits ca. 50% hier beträgt, hat das Chromteilchen nach Umwandlung sofort die optimale Gerbwirkung.

Entolung

Die Umkehrung der Verolung ist die Entolung. Verolte Chromkomplexe sind gegenüber Säuren verhältnismäßig stabil. Die OI-Bindungsliganden sind jedoch nicht gleich widerstandsfähig. Die Anwesenheit bereits vorhandener Liganden beeinflußt die Aufspaltung der OI-Liganden mit Säure, wobei ein Teil der Säure verbraucht wird. Wenn auch Entolungsreaktionen nicht direkt für den Gerber interessant sind, so spielten früher partielle Entolungsreaktionen durch Hitze bei auf Walzen getrockneten Extrakten eine Rolle. Werden Chromlösungen beim Trocknen nämlich über längere Zeit auf höhere Temperaturen (Walzentrocknung) gehalten, so schreitet die Verolung und Sulfatmaskierung weiter fort. Gleichzeitig gehen ein Teil der OI-Liganden durch Wasserentzug in Oxoliganden über, wodurch die Wasserlöslichkeit stark abnimmt. Erst durch ein Aufkochen dieser heute nicht mehr hergestellten Extrakte fand ein reversibler Zerfall (Entmaskierung und Entolung) in 1–2 Tagen statt, der zur vollständigen Wasserlöslichkeit und damit erst zum Einsatz dieser Gerbstoffe führte.

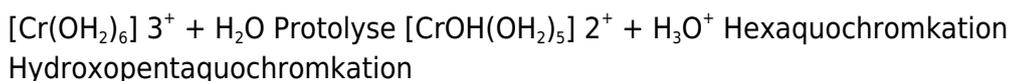
Räumlicher Bau von Ein- und Mehrkernkomplexen

Soeben begegneten uns Chromkomplexe mit 2 Chromatomen, diese nennt man Zweikernkomplexe. Nach der Zahl der Zentralatome unterscheiden wir ein- und Mehrkernkomplexe; es handelt sich um Ketten oder vernetzte Gebilde. Die Bindung zweier Oktaeder findet über μ Liganden (Brückenliganden) statt. Übernimmt ein Brückenligand die Bindungsfunktion, so sprechen wir von Spitzenstellung, bei zwei von Kantenstellung und bei drei von Flächenstellung der Oktaeder, bei letzterem wird unter Energieabgabe die Stabilität der Komplexe gesteigert. In der Praxis haben wir es vornehmlich mit der Kanten- und Flächenstellung zweier Oktaeder zu tun. Handelt es sich um μ Hydroxyliganden (OH-Liganden), dann spricht man auch von einer Diol- bzw. Triol Struktur dieser Komplexe.



Abstumpfen und Verolung von Chromkomplexsalzen

Wie bekannt, wird die saure Reaktion der Chromsalze in Brühen durch Protolyse hervorgerufen. Der noch geläufige Begriff Hydrolyse sollte für diese Art von Reaktion verschwinden und nur noch für solche Reaktionen vorbehalten bleiben, bei denen kovalente Bindungen durch Wasser aufgespalten werden (Verseifung von Fetten, Kohlehydraten, Polypeptiden etc.).



Aus den bereits bekannten Konstanten ersehen wir, daß das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite liegt. Das rechtsstehende Protolyseprodukt ist die korrespondierende Base mit Gegenion (z. B. SO_4^{2-}), das „basische Salz“. Bei jeder Säure, so auch bei $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ stellt sich sofort ein bestimmter konstanter pH-Wert ein, der die Gleichgewichtslage bestimmt, in unserem Fall in 0,2 m Lösung ca. 2,33 pH. Bei vielen Aquokomplexen, so auch beim Chrom, bleibt dieser Wert jedoch nicht konstant, sondern er sinkt nach Tagen, Wochen und Monaten immer mehr ab, diese Erscheinung kann nur mit einer Störung des Protolysegleichgewichts erklärt werden, eine Erscheinung, die der Gerber bewußt durch Abstumpfen herbeiführt. Um dieses Phänomen zu verstehen, müssen wir die Eigenschaften von Hydroxokomplexen genauer studieren.

1. Ein Hydroxokomplex ist gegenüber Säuren (Oxoniumionen) instabil und wandelt sich in den entsprechenden Aquokomplex um.



2. Hydroxokomplexe sind amphiprotisch, sie können auch als H^+ -Spender auftreten und reagieren daher infolge Protolyse sauer.



$$k_S = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$$

$$k_B = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l}$$

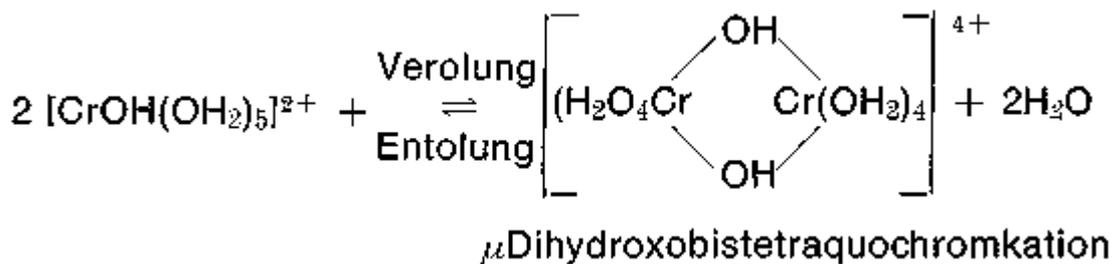
$$pK_S = 4,40$$

$$pK_B = 9,60$$

Das Protolysegleichgewicht liegt gemäß dieser Konstanten noch weiter auf der linken Seite, als das entsprechende Hexaquokation. Ein 33,3% basisches Chromsalz z. B. Chromosal B, Chromitan B reagiert bei pH 2,5-2,6 in 0,2 molarer Lösung.

3. Hydroxokomplexe aggregieren, sie lagern sich unter Wasserabspaltung zusammen. Aus Einkernkomplexen entstehen Mehrkemkomplexe. Die Reaktion, die zur Molekülvergrößerung führt, nennt der Gerber Verolung (Alterung). Verantwortlich für die Verolung sind Hydroxoliganden. Hydroxokomplexe entstehen bei Basizitätsanhebung, also beim Abstumpfen.

Die freiwillige in einer Zeitreaktion verlaufende Verolung ist ein Grund für die Störung des Protolysegleichgewichtes und damit für das Absinken des pH-Wertes. Chrombrühen werden beim Stehen, Leder beim Lagern auf dem Bock, sauer.



Die früher gepunkteten (Nebervalenz) oder gestrichenen (Hauptvalenz) Valenzen /OH\ schreibt man zweckmäßig nur noch als Striche, da die Bindungen gleichwertig sind. Der verolte Komplex auf der rechten Seite kann nicht weiter verolten, da er keine Hydroxo- (unverolte) Gruppen mehr enthält. Um weitere Verolung und damit größere, gerbaktive, adstringente Teilchen zu erhalten, müssen mehr Hydroxogruppen in den Komplex eingeführt werden.

Das Protolysegleichgewicht muß also stärker durch Entnahme der Oxoniumionen aus dem

Gleichgewicht gestört werden. Diese chemische Reaktion ist eine partielle Neutralisation, der Chemiker nennt sie Abstumpfen.

Das Abstumpfen

(Basifizierung) geschieht mit Anionbasen wie CO_3^{2-} , HCO_3^- , O^{2-} , also Soda, Natriumhydrogencarbonat (Natron) oder MgO. Auch schwer lösliche Stoffe wie Kreide (CaCO_3)