PŮSOBENÍ TANINU NA KOMPLEXNÍ IONTY V ROZTOCÍCH CHROMITÝCH SOLÍ*

VÁCLAV KUBELKA ml.
Výskumný ústav celulózy v Bratislave

Usně kombinovaně vyčiňované chromitými solemi a třísloviny (t. zv. semichrom) nabyly od poslední války velkého praktického významu ve všech zemích světa. Přes rychlé zdokonalení výrobních metod, založených na tomto principu, pokračuje jeho teoretický výzkum poměrně pomalu [2]. Dosud není ani bezpečně zjištěno, zda každé z obou činiv — basické soli chromité a rostlinné třísloviny — váže se odděleně a samostatně na kolagen kožních vláken, jak to předpokládali starší badatelé, na př. Kopecký [8] nebo Wood a Holmes [9], anebo zda se obě činiva spojují navzájem v komplexy, které se pak určitými aktivními skupinami váží na kolagen. Na tuto možnost poukázal teoreticky první Gustavson [10].

Pro zodpovědění této otázky jest důležité prostudovati pokusně, zda a v jaké míře mohou základní složky třísloviny, t. j. vícesytné fenoly, fenolkarbonové kyseliny, po př. depsidy a konečně třísloviny samotné vstupovati do komplexů tvořených ve vodných roztocích basických solí chromitých.

Probádání těchto poměrů a závislostí přinese reálný podklad pro další vývoj této nové a nadějné výrobní metody a usměrní pokusy o technologický pokrok, které jsou dnes prováděny čistě empiricky, neboť nemají opory ve znalosti ani chemického složení činivých lázní, ani ve znalosti podstaty reakce mezi kožní hmotou, chromitou činivou solí a třísloviny.

Rozluštění struktury komplexů, které tvoří třísloviny s chromem v basických roztocích chromitých solí, bude míti význam i pro analysu kombinovaných chromo-tříselných usní a pro vyjadřování po př. definování konstant, podle nichž se posuzuje složení a jakost tohoto druhu výrobků.

Obtíže, na něž narážíme při analyse kombinovaně činěných usní chromito-tříselných, na př. při metodě Gurewitschově [4, 5, 6], jsou velmi pravděpodobně způsobeny tvorbou neznámých komplexů s třísloviny nebo s jejich složkami, které jsou vzdornější oproti oxydačnímu rozkladu na mokré cestě, nežli komplexy hydroxosulfatochromité v usních čistě chromočiněných.

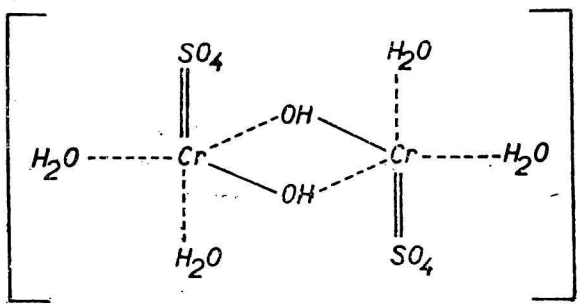
* O analytických výsledcích popsaných v této práci jsem referoval na schůzi Čs. spol. koželužských chemiků v Brně 4. II. 1950 (1. c. 3). Experimentální část práce byla provedena na Výzk. ústavě pro koželužství a chemii vody v Brně.

Po stránce teoretické poslouží probádání smíšených roztoků k vyjasnění představy o tom, co je vlastně činivem v semichromitých usních. Tím se teprve umožní definování hlavních konstant, jimiž charakterisujeme jakost usní, jako jsou obsah usňové hmoty, vázaného činiva atd.

Pojem a stanovení usňové hmoty u usní činěných kombinovaně chromem a tříslivem můžeme dosud vyjádřiti pouze empiricky na základě dosti libovolného předpokladu o složení chromitého činiva, v jehož formě se použité chromité soli váží s kožní hmotou na hmotu usňovou [5]. I pro účely normalisační bude mít poznání struktury komplexů, které tvoří třísloviny se solemi chromitými v činivých roztocích i v usni, velký význam.

Četnými analysami jsme zjistili [4], že vázané chromité činivo v usních, vyrobených normálním způsobem, obsahuje s velikou přibližností 36,6% Cr_2O_3, že tedy chrom je vázán na kožní hmotu ve formě sloučeniny asi Cr_{10} (kolagen)$_{20}OH_{29}(SO_4)_5\,(SO_4)_7$, jak ji formuloval Mudd [7]; tato by obsahovala v chromité složce podle uvedené formule 36% Cr_2O_3.

Námi nalezenému obsahu Cr_2O_3 (36,6%) v chromitém činivu [4] ze známých probádaných chromitých solí odpovídá nejpřibližněji olifikovaná komplexní sůl o basicitě 33%, na př. s komplexem dihydroxo-disulfato-tetraquo-dichromitým:*



který se podle zevních okolností může měniti vystoupením sulfatoskupin nejrůznějším způsobem na ionty s pozitivním neb negativním nábojem.

Úkolem dalšího studia je zjistiti, jak se mění složení (náboj) tohoto a podobných komplexních iontů hydroxosulfatochromitých vlivem třísloviny přidaných do roztoku.

Zjišťování složení komplexů, které se tvoří ve vodných roztocích chromitých solí přídavkem organických sloučenin, je obtížné, protože tyto komplexy jsou skoro vesměs nestálé. Jejich složení se snadno mění a děje se tak vlivem teploty, stárnutí, kyselosti okolního roztoku a pod.

*) Podrobněji viz [4,5].

Jediným způsobem, který umožňuje přibližné charakterisování komplexů, bylo dosud sledování vodivosti roztoků, určení počtu iontů, pH a pod.

Gustavson [10] již v r. 1924 nalezl, že přídavek taninu k roztoku síranu chromitého má podobný vliv jako přídavek maskujících solí, t. j. snižuje poněkud množství kationicky vázaného Cr a snižuje v roztoku náboj kladně nabitých chromitých komplexů.

Shuttleworth [11] se domnívá na základě výsledků konduktometrických titrací, že fenol, resorcin, hydrochinon a floroglucin nevstupují do chromitých komplexů, kdežto pyrokatechin, pyrogallol a salicylaldehyd tvoří stálé komplexy s chromem.

Za účelem ověření výsledků, k nimž došel Shuttleworth konduktometrickým měřením, sledoval jsem v dřívější práci zcela odlišnou metodou vliv přídavků vícesytných fenolů na tvorbu a složení komplexů v roztocích síranu chromitého o basicitě 33%*. Na isolování komplexních iontů a zjištění jejich složení použil jsem měničů iontů, jimiž se z roztoku vyjímají ionty nejen jednoduché, ale i komplexní, jak dokázal již Gustavson [10]. Dokázal jsem tehdy, že pyrokatechin, pyrogallol, ale zejména kys. gallová vstupují dychtivě do chromitých komplexů ve vodných roztocích. Tanin působí silné maskování chromu, mění kladný náboj komplexů a vypuzuje sulfatoskupiny do ionogenní sféry zejména při vaření roztoku.

V této další části své práce podávám výsledky pokusů, jimiž jsem se snažil objasniti strukturu komplexů, které vznikají v roztocích basického síranu chromitého přídavkem taninu za různých vnějších podmínek. Zejména šlo o zjištění, které složky chromitých komplexů jsou taninem nahrazovány, zda pouze neutrální voda nebo také valenčně vázané hydroxo- a sulfato- skupiny, a jak se v důsledku toho mění náboj komplexu, který je směrodatný pro činivost chromitého roztoku.

V druhé části práce (II) ověřoval jsem analytické výsledky, získané v části první, sledováním postupu vyčiňování kožní hmoty směsnými roztoky chromito-taninovými. Pokusil jsem se rovněž o vysvětlení některých překvapujících výsledků činicích pokusů.

Změny ve složení chromitých komplexů působené přídavkem taninu

Použité chemikálie

1. Základní chromitý roztok o basicitě 32,70% byl připraven redukcí kysličníku chromového (Merck p. a.) v prostředí kyseliny sírové chemicky čisté peroxydem vodíku 40%. Takto připravený roztok byl po vysrážení chromu zkoušen na nepřítomnost chromanových iontů difenylkarbazidem. Basicita byla upravena vypočteným přídavkem

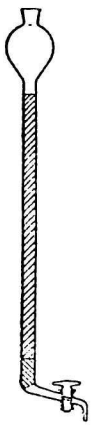
* Basicita 33% znamená, že 33% valenční kapacity Cr je vázáno na skupiny OH. Bližší o výpočtech a vyjádření basicity viz v knize V. Kubelka, *Soli chromu v koželužství*, Brno 1949.

hydroxydu barnatého a po 24-hodinové sedimentaci byl roztok přefiltrován, zředěn na obsah 7,86 g Cr_2O_3 v jednom litru a znovu se provedlo stanovení obsahu kysličníku chromitého, síranů a basicity. Tento roztok byl uchováván jako zásobní po celou práci; před použitím byl ředěn v poměru 300 : 1000. K jednotlivým pokusům bylo bráno vždy 150 ml zředěného roztoku a po přídavku taninu a povaření doplněno na 300 ml; 50 ml tohoto roztoku obsahovalo ve všech případech 0,1179 g Cr.

2. Tanin chemicky čistý fy Mallinckrodt Chem. Works., USA. Pro každý pokus byl použit 10%-ní roztok v čerstvě předestilované vodě.

3. Katex — stejně jako v dřívější práci [1] bylo použito měniče Cation-Exchanger fy Cynamid Co.

4. Anex — anionický měnič téže firmy.



Obr. 1. Adsorpční trubice.

Pro každý pokus vzato vždy množství 50 ml vlhkého měniče. Na pokusy použili jsme byret s rozšířeným horním okrajem [1] (obr. 1). Toto zařízení má dvě výhody: jednak se zkoušený roztok dá vpravit do trubice kvantitatívně najednou a není potřebí kontrolovat rychlost přítoku; druhou výhodou je snadné promytí náplně trubice. Promýval jsem protiproudně za použití vodní vývěvy. Proudem promývací kyseliny nebo vody zvedne se v trubici náplň až do reservní baňky, vzduchové bubliny se odstraní a jednotlivá zrnka měniče se od sebe oddělí. Po uzavření přítoku promývací tekutiny náplň pomalu klesá ke spodu trubice a tak se dokonale dostane do styku s regenerační tekutinou. Příprava trubic se k prvnímu stanovení provádí stejným způsobem, jak bylo uvedeno v předcházející práci.

Regenerace trubice s katexem byla prováděna 150 ml 5% kyseliny solné a promytím 2 l destilované vody. Trubice s anexem byly čištěny 3%-ní kyselinou solnou a používány jednak v „Cl-formě", t. j. po nasycení kyselinou solnou, a jednak v „OH-formě", t. j. po nasycení 3% NaOH. Během práce bylo pozorováno, že trubicím, zvláště kationickým, ubývalo na účinnosti. Jest to způsobeno zalepováním pórů měniče koloidními částečkami smíšených břeček, které nelze z ionexu kyselinou odstraniti. Do určité míry je možno takto zanesenou náplň regenerovati promytím amoniakem, jde-li však o dlouho trvající práce, je lépe náplň trubice vyměniti. Používali jsme každé trubice nejvýše šestkrát a regeneraci po každém stanovení jsme pozměnili takto:

Nejprve	150 ml kyseliny solné 5%-ní,	promyto 0,5 l vody,
pak	150 ml amoniaku 1 : 4,	promyto 0,5 l vody,
pak	100 ml kyseliny solné 5%-ní	promyto 2—3 l redestil. vody.

Občasnými kontrolními pokusy bylo zjištěno, že takto ošetřovaná trubice nepozbývá znatelně účinnosti.

Pracovní postup

V původním zásobním roztoku byly stanoveny:

a) obsah chromu,

b) basicita,

c) vážkově obsah SO_4.

Dále pak po 10-násobném zředění stanoveny:

d) vodivost,

e) pH,

f) volná kyselina sírová titrací na methyloranž.

a) Obsah chromu v původním roztoku byl stanoven podle čs. oficiální metody a stejně i celková basicita roztoku [25].

c) Procentický obsah SO_4 byl stanoven po odstranění chromu stejným způsobem, jak bylo popsáno v první části této práce [12].

d) Vodivost roztoků byla stanovována philloskopem za použití platinové ponorné elektrody o odporové kapacitě C = 0,723 cm^{-1} a oscilátoru s 1000 oscilacemi.

e) pH bylo stanoveno elektronkovým pH-metrem Metrohm se skleněnou elektrodou. Na zastavení přístroje bylo používáno regulátorů octanového o pH = 4,64 a kaliumbiftalátového o pH = 3,97.

f) Volná kyselina sírová stanovena titrací n/20 NaOH na methyloranž.

Rozbory roztoku povařeného a roztoků smíšených

Ke 150 ml zředěného zásobního roztoku v Erlenmeyerově baňce bylo přidáno 0, 30, 60, 90, 120, a 150 ml 10%-ního roztoku taninu, doplněno přibližně na 300 ml destilovanou vodou a udržováno v mírném varu po dobu 5 minut. Po této době byl roztok prudce zchlazen, převeden kvantitativně do odměrné baňky na 300 ml a doplněn destilovanou vodou po značku. Z tohoto roztoku byly brány alikvotní podíly k jednotlivým stanovením, a to:

a) volné kyseliny sírové,

b) vodivosti,

c) pH,

d) obsahu taninu.

Stanovení a), b), c) bylo prováděno stejným způsobem jako v původním roztoku; d) — obsah taninu — byl stanoven oxydimetrickou titrací podle Loewenthala [13] za použití kyselého roztoku indigokarmínu jako indikátoru. Pro výpočet obsahu byl brán za základ titrační výsledek s 10% taninu. Zřeďováno bylo tak, aby titrovaný roztok obsahoval 0,01 g taninu. Z povařeného roztoku po těchto stanoveních bylo pak bráno třikrát po 50 ml pro vlastní pokusy v adsorpčních trubicích.

Vliv adsorpce v trubicích

Trubice 1 byla naplněna katexem: 50 ml zkoumaného roztoku bylo pipetováno do horní zásobní baňky; rychlost průtoku upravena tak, aby 50 ml proteklo během 15 minut a 200 ml promývací tekutiny během dalších 15 minut. Filtrát byl jímán do odměrky o obsahu 250 ml. Trubice 2 byla kombinací dvou trubic, a to katexové normálně upravené a anexové nasycené kyselinou solnou.

Rychlost průtoku byla stejná jako u trubice 1, filtrátu jímáno opět 250 ml.

Trubice 3 byla kombinací trubice katexové a anexové nasycené NaOH. Ostatní postup stejný jako u trubice 2. Všechny tři pokusy byly prováděny současně, aby byly eliminovány vlivy teploty.

Rozbory filtrátů

Ve všech filtrátech z trubic 1, 2 i 3 byly stanoveny:

a) vodivost,

b) pH,

c) volná kyselina sírová,

d) obsah taninu,

e) obsah chromu,

f) obsah SO_4.

Stanovení a), b), c), d) bylo prováděno stejně jako při povařených smíšených roztocích. Stanovení e), f) — obsah chromu a SO_4 — bylo provedeno podle předpisu uvedeného v prvním dílu této práce, t. j. po odpaření roztoku se sodou, vyžíháním a vytavením s peroxydem sodíku.

Předběžné pokusy

Před vlastními pokusy se smíšenými roztoky bylo nutno získat znalosti:

a) o chování a změnách taninu při vaření v neutrálním a kyselém prostředí.

b) o adsorpci taninu na náplních jednotlivých popsaných už trubic.

c) o vlivu chromitých solí na výsledek Loewenthalovy titrace.

Hydrolysa taninu a její vliv na jeho oxydimetrické stanovení byla zkoušena řadou pokusů.

25 ml 10%-ního roztoku taninu bylo napipetováno do odměrky na 50 ml a při pokusu 1 přidáno 5 ml n/100 HCl, při pokusu 2 přidáno 5 ml n/100 H_2SO_4, při pokusu 3 pouze doplněno destilovanou vodou na 50 ml. Roztoky byly pak zředěny a stanoven v nich obsah taninu.

Stejná množství roztoků byla vařena 5 min. nad mírným plamenem, po ochlazení doplněna po značku, zředěna a titrována. Následující tabulka udává výsledky těchto titrací.

Tab. 1. Stanovení taninu po povaření roztoku

prostředí	pH	spotřeba ml	
		před varem	po varu
1 n/1000 HCl	3,15	36,70	36,75
2 n/1000 H_2SO_4	3,18	36,50	36,50
3 destilovaná voda	5,03	36,50	36,45

Z údajů tabulky je zřejmo, že vařením ve vodě ani v kyselém prostředí o pH = 3 nenastává oxydace ani rozklad taninu, který by byl zjistitelný oxydimetrickou titrací.

Adsorpce taninu na anexových trubicích byla zkoušena stejným způsobem. 50 ml 5%-ního roztoku taninu bylo přefiltrováno přes trubici 1. katexovou, 2. anexovou v Cl, 3. anexovou v OH-cyklu.

Titrace roztoku před filtrací a po ní dává tyto výsledky:

Tab. 2. Stanovení taninu po filtraci

	před filtrací	po filtraci
katex	35,7	35,72
anex Cl	35,7	34,55
anex OH	35,7	33,8

Tabulka dokazuje, že katexová trubice nezadržuje z roztoku prakticky žádný tanin a že promytí 200 ml vody dostačuje úplně k odstranění taninu z trubice. Anexové trubice jak v Cl-cyklu, tak i v OH-cyklu zadržují však částečně tanin z vodných roztoků, a proto jich není možno použíti pro tato stanovení.

Vliv přítomnosti solí chromitých na Loewenthalovu titraci byl zkoušen takto:

Roztok taninu 0,1% byl titrován několikrát po sobě s různým přídavkem chromité břečky při titraci. Výsledky udává tab. 3.

Tab. 3. Titrace taninu s přídavkem solí chromitých

přídavek Cr-roztoku v ml	spotřeba $KMnO_4$ v ml
0	36,2
1	36,15
2	36,31
5	36,28
10	36,25

Rozbor břečky bez přídavku taninu

V tab. 4 jsou uvedeny výsledky měření, kyselosti, vodivosti a uvolněné kyseliny sírové v břečce původní, povařené a po filtraci přes všechny tři adsorpční trubice. Výsledky ukazují, že varem se roztok stává kyselejším, uvolňuje kyselinu sírovou a zvyšuje se jeho vodivost. Další zvyšování je pozorovatelné po filtraci přes katexovou trubici, což je také pochopitelné, neboť reakcí se uvolňuje další kyselina sírová.

Tab. 4. Fysikální konstanty roztoků před filtrací a po ní

	roztok		filtrát		
	nevařený	vařený	H	Cl	OH
vodivost $\Omega^{-1}.10^{-6}$	612	1125	1600	6428	346
pH	2,96	2,82	2,41	2,18	5,86
volná kyselina sírová g/50 ml	0	0,0096	0,0720	0,2339	—

Již při těchto předběžných pokusech objevily se dva zjevy, které působí veliké závady a které po případě docela znemožňují stanovení.

1. Náplň anexové trubice, nasycená HCl, je velmi nestálá, není možno žádným způsobem dosáhnouti toho, aby po určité době neuvolňovala určité množství HCl do roztoku. To je zřejmé z výsledku tab. 4, kde množství kyseliny uvolněné filtrací přes Cl-anex je asi 3-krát vyšší, než by odpovídalo teoretickému poměru výměny kyseliny sírové za kyselinu solnou. Proto je možno této trubice použíti pouze ke stanovení obsahu anionických komplexů a jejich obsahu SO_4, počítáno z rozdílu obsahů těchto složek před filtrací a po ní. Jiná stanovení, jako určení náboje komplexů a množství uvolněné kyseliny, jsou neproveditelná. K podobným závěrům došel i K. H. Gustavson [14].

2. Anexová trubice v OH-cyklu jeví stejnou závadu, uvolňuje totiž při použití OH-ionty, takže se prakticky všechen chrom sráží již v horních vrstvách její náplně jako hydroxyd. Toto vysrážení znemožňuje stanovení pomocí této trubice, a proto v dalším jsou veškeré údaje počítány z výsledků reakce s anexem v trubici v Cl-cyklu.

Chromitý roztok se varem mění: za varu vstupuje část síranových zbytků z ionogenní sféry do komplexu a naopak, jiná část kyseliny sírové se uvolňuje a zůstává v roztoku jako volná kyselina, která způsobuje zvýšení kyselosti

a vodivosti roztoku. Tento pochod je možno sledovati na výsledcích stanovení kyselosti, vodivosti a obsahu volné kyseliny sírové v tab. 4.

Varem pozměněný roztok přichází pak při pokusech na katexovou trubici, kde se zachytí chromité kationty. Měřítkem adsorpce kationtů je v tomto případě:

1. úbytek Cr ve filtrátu,

2. přírůstek volné kyseliny, která se uvolní reakcí soli s ionexem. U normálního síranu chromitého uvolní se pro jeden zachycený Cr jeden a půl SO_4 v ekvivalentním poměru. Je tedy možno určiti z těchto dvou údajů, t. j. z množství zadrženého chromu a z množství uvolněné kyseliny, průměrný počet nábojů nebo ionisovaných valencí, připadajících na jeden atom kladně nabitého chromu.

Při pokusu 2 přichází pak filtrát do trubice anexové v Cl- cyklu, kde se zadržují anionty SO_4 i záporně nabité komplexy chromité a v ekvivalentním poměru se uvolňuje kyselina solná. Bylo by tedy možno provésti podobné výpočty o složení komplexů anionických. Jak již bylo řečeno, není však anex stálý, podléhá hydrolyse a uvolňuje kys. solnou stále, takže její množství není ani přibližně ekvivalentní množství zachycených aniontů.

Tab. 5. Obsah Cr vázaného v kationických, v neutrálních a v anionických komplexech vyjádřený v % celkového Cr

Cr+	Cr	Cr—
75,46	23,20	1,34

Tabulka udává rozdělení chromu *v povařeném roztoku* na komplexy kationické, neutrální a anionické. Je z ní zřejmo, že v původním roztoku převládá komplex kationický, kdežto komplexů záporně nabitých je nepatrné množství.

Stejným způsobem jako v prvním dílu práce byla stanovena kyselost všech těchto komplexů, t. j. procentuální poměr valencí Cr vázaných skupinou SO_4. Výsledky uvádím v tab. 6.

Tab. 6. Kyselost komplexů

komplex		
kationický	neutrální	anionický
35,15	67,45	160 (?)

Kyselost anicnických komplexů vypočtená z rozdílu obsahu SO_4 v břečkách původních a filtrovaných není směrodatná. Jde tu o tak nepatrná množ-

ství SO_4, že pokusné chyby mohou ovlivniti výsledek o mnoho procent. Proto tyto výsledky nepovažujeme za závazné a dále s nimi nepočítáme.

Kationické komplexy

Kationické komplexy v normálním povařeném roztoku mají kyselost asi 35%, t. zn., že přibližně jedna valence každého atomu chromitého je uvnitř komplexu vázána na SO_4. Ze dvou zbývajících valencí část bude uvnitř komplexu vázána na skupinu OH, snad olifikovanou nebo oxovanou, část pak bude zasahovat mimo komplex do ionogenní sféry a bude spoluúčastna na tvoření náboje komplexu. Rovněž náboj je možno na základě prováděných pokusů stanoviti. Váže-li se v katexové trubici ion $Cr^{\cdots}$, uvolňují se $3H^{\cdot}$. Váže-li se $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, uvolňují se $2H^{\cdot}$ a je-li přítomen komplex složitější, ať již $(CrSO_4)^{\cdot}$ nebo $(Cr(OH)_2)^{\cdot}$ anebo $(CrOHSO_{4/2})^{\cdot}$, uvolňuje se jeden $H^{\cdot}$. To ovšem není nejzazší případ průměrného složení komplexu: jeho náboj se může měnit *plynule* od 3(+) až do 3(−).

Titrací filtrátu bylo zjištěno, že se průchodem katexovou trubicí uvolnilo 1,4 m. ekv. kyseliny sírové a na trubici bylo zadrženo 5,14 m. ekv. chromu. Je tedy zřejmo, že se v roztoku nevyskytuje ion $Cr^{\cdots}$, nýbrž ion značně komplexnější, s daleko menším počtem nábojů pro jeden atom Cr.

Na jeden atom chromu připadá v tomto případě pouze 0,2724 náboje. Basicitu komplexu můžeme nyní z těchto výsledků vypočítati takto:

na SO_4 je vázáno		35,75% valencí Cr
v ionogenní sféře je		9,08% valencí Cr
	celkem	44,23% valencí Cr
Basicita komplexu je tedy		55,77% Cr-vázáno na OH.

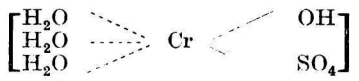
To je basicita soli chromité v roztoku, jehož celková basicita, jak byla prve udána, činí asi 33%. Rozdíl je nutno přičísti na vrub hydrolyse, která působí uvolňování iontů $H^{\cdot}$ do roztoku podle schematu:

$$\left[\begin{matrix} H_2O \\ Cr\ OH \\ a_4 \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} \longrightarrow \left[\begin{matrix} OH \\ Cr\ OH \\ a_4 \end{matrix}\right]^{\cdot} + H^{\cdot}$$

Komplexy neutrální

Ve filtrátě zachyceném v druhé trubici, t. j. po projití trubicí katexovou i anexovou, zůstává v roztoku pouze chromitý komplex nenabitý. V tomto případě je možno jeho složení vypočísti přímo z obsahu Cr a SO_4, neboť náboj komplexu musí se rovnat 0. Kyselost neutrálního komplexu je 67,45%, t. zn., že $^2/_3$ vazeb atomu chromitého jsou vázány na zbytky síranové, celkový náboj

komplexu rovná se 0 a zbývající jedna valence je tedy vázána na skupinu hydroxylovou uvnitř komplexu. Neutrální komplex obsahuje tedy na jeden atom Cr jednu skupinu OH a jeden mol SO_4; má tedy basicitu 33,3%. Toto složení odpovídá přímo monohydroxosulfatotriaquochromu; náš nález složení tchoto komplexu se liší od uvedeného teoretického vzorce o necelé 1%.



Komplexy záporně nabité

Jak již bylo řečeno, hodnoty, které byly získány o složení anionických komplexů, nelze považovat za správné, tím méně za přesné. Chromu v záporně nabitých komplexech je obsaženo v roztoku jen něco přes 1,5 mg a veškeré výsledky jsou počítány z rozdílu několika stanovení, takže pokusné chyby v tomto případě jsou relativně veliké a znemožňují jakékoli závěry o složení těchto komplexů.

Složení tří druhů komplexů v roztocích smíšených s taninem

Pokusy se smíšenými roztoky byly prováděny stejným způsobem jako s roztokem čistým. Získané výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tab. 7. % obsah Crv komplexech a kyselost komplexů

% taninu	Cr+	Cr	Cr—	kyselost		
				kation.	neutr.	anion.
0	75,46	23,20	1,34	35,15	67,45	160
1	63,21	34,27	2,52	28,14	37,63	104
2	52,79	44,62	2,59	25,61	20,31	126
3	49,80	46,79	3,41	18,77	18,75	154
4	44,82	51,28	3,90	8,59	15,22	162
5	42,98	53,13	3,89	5,59	13,25	159

Tab. 8. Vodivost. $\Omega^{-1} . 10^{-6}$

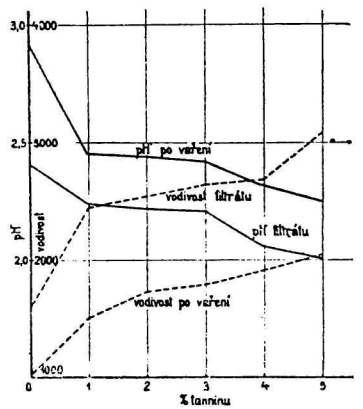
% taninu	povaření		katex	anex-Cl	anex-OH
	před	po			
0	612	1125	1600	6428	346
1	603	1501	2458	6473	996
2	618	1726	2544	2197	220
3	603	1786	2636	5846	1115
4	609	1907	2685	15430	355
5	611	2042	3089	13940	604

Tabulka 9

% taninu	povaření		pH		
	před	po	katex	anex-Cl	anex-OH
0	2,96	2,82	2,41	2,18	5,86
1	3,00	2,45	2,24	1,76	3,49
2	3,05	2,44	2,22	2,23	3,52
3	3,03	2,42	2,21	1,94	4,54
4	3,00	2,32	2,06	1,50	4,68
5	3,02	2,25	2,01	1,38	8,90

Rozbor výsledků

Přídavkem taninu k basickému chromitému roztoku mění se složení jeho komplexů. Ubývá kladně nabitých komplexů a skoro stejnou měrou přibývá komplexů neutrálních. Záporně nabité komplexy s úplně maskovaným chromem se vyskytují v těchto roztocích jen v nepatrném množství, maximálně jsme jich nalezli 3,9%. Roztok, přestože nemění svou celkovou basicitu, stává se kyselejším jak podle kyselosti celkové, tak i podle kyselosti aktivní. Jde tu pouze o silné kyseliny, proto pH je úměrné jejich množství. Rovněž vodivost břečky po povaření *stoupá* se *stoupajícím přídavkem taninu.* Obvykle se za varu předpokládá tvorba komplexnějších sloučenin, komplexů obsahujících větší množství jednotlivých složek, a tím snižování počtu iontů v roztoku. Naproti tomu stoupnutí vodivosti je vysvětlitelné jen uvolněním H-iontu, který je pětkrát až desetkrát pohyblivější než ostatní ionty a zvyšuje tedy ve stejné míře vodivost roztoku. Grafické znázornění stoupání kyselosti a vodivosti roztoku při různém přídavku taninu vykazuje obr. 2.



Obr. 2. Vliv přídavku taninu na vodivost a pH smíšených roztoků po vaření a po adsorpci.

Složení kationických komplexů s taninem

Přeměna kationických komplexů chromitých na komplexy neutrální je způsobena vstupem kyselinových zbytků nebo zbytků -OH do komplexů. Stejným způsobem by mohly výsledky býti ovlivněny tvorbou nerozpustných tannátů; v tom případě by se však v roztoku jevil zákal a poměr taninu touto reakcí spotřebovaného k obsahu chromu by byl konstantní. Při dostatečném přebytku taninu neměla by pak v komplexech býti přítomna již žádná kyselina sírová.

Výsledky ukazují něco jiného. Obsah kladně nabitého chromu, který se zadrží v katexových trubicích, klesá, zároveň *ještě rychleji* klesá však i obsah zadržených skupin SO_4. To znamená, že se kyselost komplexu přídavkem taninu snižuje; čím více taninu, tím menší procento valencí chromitých je vázáno na skupinu SO_4.

Ubývá-li kyselinových zbytků a zůstává-li basicita stejná, musí se automaticky zvyšovat náboj komplexu. Zůstává-li naopak náboj komplexu stejný, musí se zvyšovat jeho basicita.

Tab. 10. Náboj kationického komplexu při různém přídavku taninu

číslo	miliekvivalentů Cr+	uvolněno miliekv. H	počet nábojů pro 1 Cr+
0	5,14	1,4	0,2724
1	4,305	1,07	0,2485
2	3,498	1,00	0,2779
3	3,394	0,60	0,1768
4	3,056	0,60	0,1963
5	2,930	0,75	0,2560

Jak je zřejmo z této tabulky, počet nábojů připadajících v kladně nabitém komplexu na jeden atom chromu kolísá kolem 0,26 (prozatím nepočítáme výsledky 3 a 4). Je tedy zřejmo, že náboj komplexu se přídavkem taninu prakticky nemění. Ubývá-li v komplexu SO_4, stoupá buď silně jeho basicita, anebo jsou skupiny SO_4 nahrazovány jinými skupinami, v tomto případě taninem nebo jeho rozkladnými složkami.

Složení neutrálních komplexů

Ve složení neutrálních komplexů jeví se po přídavku taninu podobné změny jako ve složení komplexů kationických. Obsah SO_4 v komplexu přídavkem taninu klesá, náboj se však pochopitelně nemění, zůstává nulový. Vysvětlení může býti buď opět stoupnutí basicity, anebo vstup jiných zbytků do komplexu náhradou za zbytky síranové.

Stoupnutí basicity dá se velmi těžko předpokládati. Zanedbáme-li složen komplexů anionických pro jejich nepatrné množství, znamenalo by stoupnutí basicity kationických i neutrálních komplexů příbytek OH-iontů v roztoku. Jejich celkové množství zůstává však nezměněno, proto by basicita komplexů mohla stoupat pouze zvyšováním stupně hydrolysy působením taninu. Již tento předpoklad je dosti nepřijatelný. Z výsledků dalších pokusů, při nichž bylo zjištěno, že smíšením roztoku soli chromité s taninem ubývá taninu jak v roztoku, tak i ve filtrátu po katexové trubici, můžeme považovati za dokázané, že *tanin vstupuje do komplexu*. Kdyby totiž působil jen katalytickým účinkem na stoupnutí hydrolysy soli chromité, neklesal by jeho obsah v roztoku po filtraci přes katex. Tanin sám není katexovou trubicí zadržován (tab. 2). Ta část taninu tudíž, která se v katexové trubici zadržuje, reagovala s některou složkou roztoku tak, že vznikl komplex Cr s taninem, který má kladný náboj.

Tomuto předpokladu vyhovuje představa, že tanin vstupuje do chromitého komplexu jako součást a je v této podobě zachycován na ionexové trubici. Při dalších pokusech s taninem bylo zjištěno, že ve smíšeném roztoku je tanin přítomen ve dvojí podobě, a to jednak jako tanin oxydimetrický titrovatelný a jednak netitrovatelný („maskovaný").

Pokusy byly prováděny takto:

Chromitý roztok byl smíšen s taninem a alikvotní podíl odebrán pro stanovení taninu. Pak byl roztok 5 min. povařen a opět byl stejný podíl titrován a stanoven v něm tanin. Rozdíl těchto dvou stanovení, přepočten na 25 ml původního chromitého roztoku, je uveden v tab. 11.

Tab. 11. Množství komplexně vázaného taninu v gramech

1	0,2240
2	0,2780
3	0,3380
4	0,3650
5	0,3811

Tato tabulka uvádí množství taninu, který se váže v komplexu tak pevně, že není oxydován za podmínek panujících při Loewenthalově titraci.

Vyjadříme-li toto množství ve vztahu k celkem uvolněné kyselině sírové, zjistíme, že poměr SO_4 a taninu je v mezích pozorovacích chyb konstantní.

Tab. 12. Množství komplexně vázaného taninu v gramech pro 1 g uvolněného SO_4

1	1 g SO_4	3,11 g taninu
2	1 g SO_4	3,05 g taninu
3	1 g SO_4	2,96 g taninu
4	1 g SO_4	2,92 g taninu
5	1 g SO_4	2,94 g taninu

1 mol SO_4 odpovídá přibližně 300 g taninu, což při předpokládané molekulové váze* taninu ($C_{76}H_{52}O_{55}$ = 1860) znamená, že 1 skupina SO_4 je v komplexu ekvivalentní asi 0,161 mol. taninu, nebo naopak, že 1 molekula taninu nahrazuje 6,2 mol. SO_4. Druhá část taninu vázaného v komplexu nalézá se v roztoku v podobě nabitých částic, které se zachycují na katexové trubici, jsou však titrovatelné podle Loewenthala. Jejich množství je počítáno z rozdílu titrací před a po průchodu roztoku katexovou trubicí. Počítáme-li toto množství v závislosti na množství celkem uvolněné kyseliny sírové, nedostaneme v žádném případě konstantní poměr. Lze proto souditi, že tato část taninu nenahrazuje v komplexech skupiny SO_4, neboť jim není ekvivalentní. Dá se tedy předpokládati, že tato část taninu vstupuje do komplexu jako látka vázaná koordinačně jinak, snad na místo molekul vody.

Spočítáme-li úbytek taninu na katexové trubici v poměru k obsahu Cr kationického, dostaneme hodnoty:

Tab. 13. Poměr Cr k taninu: 1 g Cr odpovídá g taninu

1	2,62
2	3,18
3	3,11
4	3,61
5	4,30

Se stoupající koncentrací taninu v roztoku stoupá tedy jeho množství zadržované v kationickém komplexu. To souhlasí s teorií; množství látky vstupující do komplexu je závislé na její koncentraci v roztoku.

II. Pokusy s činěním kožního prášku chromitými roztoky s přídavkem taninu

Použili jsme stejných roztoků jako v první části této práce. Zajímalo nás, jakým způsobem ovlivňuje přídavek taninu vázání chromu na kolagen holiny (kožní hmotu).

Činění v kombinované břečce chromotříslové bylo studováno dosud jen ojedinělými pokusy. Důvodem je obtížná příprava smíšených břeček, v nichž se často tvoří srazenina ať už tanátů, nebo sraženina vyvolaná vysolováním tříslovin z roztoku trojmocnými kationty. Směsi tříslovin s roztokem chromitých solí tvoří podle koncentrace střídavě zony, v nichž se tvoří sraženina, a zony, v nichž sraženina nevzniká [5]. Z toho důvodu je kontrola břeček v praxi obtížná; nesnadnost použití v tovární výrobě způsobila malý zájem o teoretické studium složení těchto smíšených břeček.

Několik prací bylo však tomuto problému věnováno. Za zmínku stojí práce D. Burtona [16], který zkoušel vliv přídavku sumachu k chromité břečce a zjis-

*) Bez ohledu na koloidální aglomeraci částiček.

til, že tímto přídavkem je adsorpce chromu v usni snižována. Autor provedl však jen jeden pokus při jediné koncentraci a dále se problémem nezabýval.

D. F. Schipkow [17] stanovoval jen množství vázané třísloviny. Při použití smrkového výtažku nenalezl rozdílu mezi činěním v čisté lázni tříselné a v lázni smíšené s chromitou břečkou.

Jelikož tato otázka nebyla dosud uspokojivě vyřešena, provedli jsme několik pokusů s činěním ve smíšených břečkách chromito-tříselných.

Pro každý jednotlivý pokus bylo použito 5 g sušiny nechromovaného kožního prášku.* Prášek byl ponechán 2 hod. rozmočit v 50 ml vody, pak bylo přidáno 200 ml činicí břečky, skládající se ze 100 ml břečky chromité a roztoku taninu v následujících poměrech:

č. 1	normální břečka Cr	(popsána na str.)
č. 2	normální břečka Cr	povařená
č. 3	normální břečka Cr	s 1 % taninu povařená
č. 4	normální břečka Cr	s 2% taninu povařená
č. 5	normální břečka Cr	s 3% taninu povařená
č. 6	normální břečka Cr	s 4% taninu povařená
č. 7	normální břečka Cr	s 5% taninu povařená

Vše bylo doplněno na 200 ml a vlito do půllitrových zabroušených láhví s rozmočeným kožním práškem. Činění trvalo 24 hodin, nejprve 6 hodin v pohybu na třepačce, pak 12 hod. v klidu a opět 6 hod. v pohybu.

Množství použitého Cr_2O_3 odpovídalo přibližně 2,8% Cr_2O_3 na „holinovou váhu".

Po vyčinění byl kožní prášek bez neutralisace přenesen do velkých kádinek (à 2 l) a dekantací promyt 6 l destilované vody a pak odsát na Büchnerově nálevce. Sušen byl na vzduchu při 20° C po 48 hodin a pak v sušárně při 100° C do konstantní váhy.

Z vyčiněného prášku bylo navažováno jednak na stanovení dusíku a jednak na stanovení kysličníku chromitého a síranů. Obsah celkového dusíku byl stanoven podle oficiální metody [25], stejně tak i obsah popela, po př. Cr_2O_3.

Tabulka 14

pokus číslo	tanin %	Cr %	SO_4 %	kožní hmota %
1	0	5,449	5,227	89,33
2	0	4,840	5,266	89,89
3	1	4,373	4,805	79,77
4	2	5,854	4,448	65,62
5	3	6,073	4,248	52,37
6	4	5,302	3,971	51,57
7	5	4,015	3,077	50,97

*) Jak se používá k analyse tříslovin, viz V. Kubelka, *Koželužské analysy*, 266. Při všech pokusech použito kožního prášku čs. výroby 1950 (Svit, n. p., Gottwaldov).

Spalován byl kožní prášek po předchozím navlhčení 10%-ním roztokem sody, aby bylo možno z téhož vzorku provésti i stanovení síranů.

Výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v tab. 14.

Rozbor výsledků

Vzorek 1 byl činěn čistou chromitou břečkou, slouží tedy jako srovnávací vzorek. Obsah Cr, SO_4 a kožní hmoty u tohoto vzorku činí 100,006%, což dokazuje správnost a přesnost stanovení. Roztok chromité břečky neobsahuje prakticky žádné jiné ionty, které by mohly zůstávati adsorpcí vázány na kožním prášku. Břečka, jež byla použita k činění, obsahovala 90,62% Cr v kationické formě.

Vzorek 2 byl činěn stejnou břečkou, jen těsně před počátkem činění byla břečka vařena 6 min. a pak rychle ochlazena. Množství chromu vázaného kožním práškem pokleslo z 5,449 na 4,840%. Rovněž obsah kožní hmoty nepatrně stoupl. Tato břečka měla podle dřívějších pokusů 75,46% Cr^+, 23,20% Cr neutrálního a 1,34% Cr^-.

U vzorku 3, činěného smíšenou břečkou, obsahující 1% taninu, byl zjištěn další *pokles vázání* chromu na 4,373% z kožní hmoty; také obsah síranů klesl. Tento zjev je úplně ve shodě s výsledky získanými v první části této práce. Složení břečky se přídavkem taninu změnilo, obsahuje již jen 63,2% Cr^+, 34,27% Cr a 2,52% Cr^-, síranová kyselost je rovněž nižší (tab. 14).

Snížení vázání chromu je vysvětlitelno snížením koncentrace kladně nabitých chromitých komplexů, které působí hlavně v prvních stadiích činění vazbu chromu na kolagen. Úbytek obsahu síranů je vysvětlitelný vytlačováním skupin SO_4 z chromitého komplexu, které rovněž bylo v dřívějších pokusech dokázáno (tab. 7).

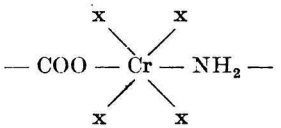
Překvapující výsledky dávají však rozbory *vzorků 4—7*. Obsah chromu od vzorku 4 stoupá, dosahuje maxima při 3% přídavku taninu a pak opět klesá se zvětšující se koncentrací taninu. Obsah síranů i kožní hmoty s přírůstkem taninu dále klesá, což dokazuje další vytlačování síranových zbytků z chromitých komplexů a mimo to zvětšující se vazbu taninu na kožní hmotu. Tento zjev není dobře vysvětlitelný složením činicí břečky, které udává tab. 7.

Ačkoliv koncentrace kationických komplexů chromitých klesá, stoupá vázání chromu kožní hmotou. Uplatňují se tu tedy jiné reakce komplexů Cr s kožní hmotou nežli vazba kladně nabitých částiček; ani předpoklad vazby anionických komplexů nemůže tento zjev vysvětliti pro nepatrný obsah anionických komplexů v roztoku (tab. 7). Reakce basických komplexů chromu

s kolagenem vysvětluje se velmi různými způsoby. V poslední době většina autorů se přiklání k teoriím chemickým; předpokládají vazbu koordinační anebo tvorbu t. zv. interních komplexů. Stiassny [18] předpokládá, že se chrom váže na kyslík karboxylových a na dusík aminových a peptidických skupin kolagenu koordinačními silami, při čemž je z komplexu vytlačována nějaká skupina, anebo že se váže na některou skupinu vázanou v komplexu.

Gustavson [19] se dívá na vazbu Cr-kolagen jako na valenční vazbu mezi kationickým komplexem a karboxylovou skupinou s pozdější koordinativní vazbou Cr-komplexu s peptidickou skupinou kolagenu.

V pozdějších pracích se Gustavson [20] přiklání spíše k názoru, že se tvoří t. zv. interní komplexy podle teorie Küntzelovy [21], typu:



x = neutrální molekula nebo anion

Podle těchto teorií jsou reakce schopny pouze ionisované COOH skupiny a neionisované NH_2 skupiny. Reakce probíhá tím rychleji, čím nižší je kyselost roztoku.

Reakce mezi anionickými komplexy chromitými a kolagenem je vysvětlována přímou reakcí mezi záporně nabitým komplexem chromitým a ionisovanými aminoskupinami kolagenu. Neutrální komplexy [22] chromité jsou rovněž schopny vazby s kolagenem [18]. Způsob této reakce není dosud formulován, lze však předpokládat, že jde čistě o koordinační vazbu komplexu pravděpodobně s NH_2 nebo s peptickými skupinami kolagenu, kterážto reakce probíhá pomaleji nežli reakce kationických komplexů se skupinami kyselými. Na základě těchto předpokladů je možno zajímavé výsledky našich pokusů vysvětliti.

Tříslovina (tanin) se váže převážně na NH_2 skupinách, a to ionisovaných. Předčiněním kolagenu tříslovinami snižuje se množství NH_2 skupin volných a tím se snižuje i vázání chromu, hlavně pevnost jeho vazby, odolnost usně proti teplotě, čili stálost za varu a pod.

Pokus 2 byl prováděn s čistou břečkou, těsně před činěním 6 min. povařenou. Složení břečky se varem dosti značně mění, jak je vidět z tab. 7.

V břečce 2 klesá obsah chromu, obsažený v kationické formě, asi o 17%. Množství chromu vázaného na kožní prášek pokleslo asi o 11%. Úbytek množství vázaného chromu je tu vysvětlitelný jednak poklesem obsahu kationického chromu v břečce, který působí aspoň v prvních stadiích největším činicím efektem, a za druhé zvýšením kyselosti roztoku. Se zvyšující se kyse-

lostí roztoku zvyšuje se množství ionisovaných aminoskupin v kolagenu, a ty nejsou v ionisované formě schopny reagovati s Cr-komplexem [23].

Přídavkem malého množství taninu snižuje se stále dosti značně obsah kationických chromitých komplexů a zvyšuje se kyselost roztoku (tab. 9). Je tedy pochopitelné, že množství chromu vázaného na kožní prášek se tím ještě dále snižuje.

Přídavkem 2% taninu však obsah chromu vázaného na kožní prášek poněkud stoupá. Složení břečky se mění plynule dále, t. j. klesá obsah kationických součástí a stoupá kyselost břečky. Není tedy zvýšení obsahu Cr v prášku způsobeno vazbou kationických komplexů, neboť jejich koncentrace se snižuje, a množství reaktivních skupin kolagenu, t. j. ionisovaných skupin karboxylových a neionisovaných skupin NH_2, klesá.

Zvýšení adsorpce chromu kolagenem po zvýšení kyselosti prostředí je možno předpokládati pouze v těch případech, kdy reaktivními skupinami kolagenu jsou ionisované skupiny NH_2 nebo neionisované COOH.

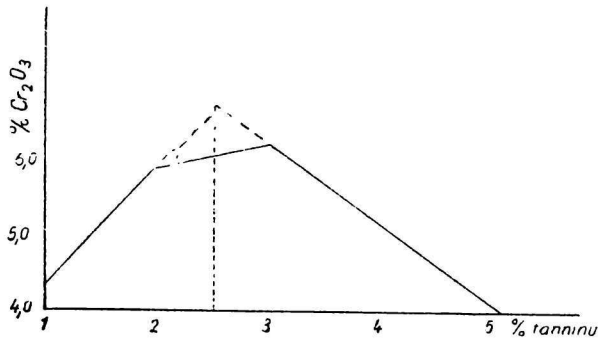
S ionisovanými skupinami NH_2 reagují činicí látky kyselého charakteru, t. j. jednak *anionické komplexy chromité* a jednak třísloviny. Jak je zřejmo z tab. 7, anionické komplexy chromité vyskytují se v našich břečkách v mizivém množství a proto není možno zvýšenou vazbu Cr vysvětlovat jejich působením.

Třísloviny váží se rovněž na ionisované skupiny NH_2 a jejich adsorpce je urychlována snížením pH roztoku [24]. Při normálním činění, které probíhá vždy v kyselém prostředí, jsou NH_2 skupiny převážně ionisovány, nelze tedy předpokládati čistě koordinační vazbu s Cr.

Küntzel a Riess [23] předpokládají, že se v takových případech váže ionisovaná skupina NH_2 z kolagenu s aniontem přítomným v chromitém komplexu. Tak je možno vysvětliti si i stoupání obsahu Cr u vzorků 2 a 3. Při přídavku taninu, při němž jeho množství se blíží tomu množství, které může maximálně obsahovati komplex Cr, tedy *nevyskytuje-li se prakticky v roztoku tanin ve formě jiné nežli komplexní*, počíná se při činění uplatňovati jiný faktor, a to je přímá vazba taninu s kolagenem. V usni nebo ve vyčiněném kožním prášku je pak chrom vázán dvojím či trojím způsobem, jednak jako kationické komplexy chromité, vázané na př. prostřednictvím t. zv. interních komplexů, jednak v nepatrném množství jako komplexy anionické, vázané na ionisované skupiny NH_2, a konečně jako komplexy Cr vázané na kolagen, a to prostřednictvím molekuly taninu, vázané rovněž s ionisovanými skupinami NH_2.

Tento poslední způsob vázání chromu podléhá pak stejným vlivům jako vazba tříslovin či taninu samotného, t. j. je urychlován zvyšováním kyselosti roztoku.

Na stejném podkladě lze pak vysvětliti další pokles v obsahu Cr při pokusech 6 a 7. V tomto případě je již v břečce taninu přebytek, t. j. *více nežli může býti vázáno komplexem Cr.* Reaguje tedy s NH_2 ionisovanými skupinami jednak tanin, který zároveň svým prostřednictvím váže chrom, jednak pak tanin čistý. Jelikož pak poměrná koncentrace taninu s komplexně vázaným atomem Cr klesá, zmenšuje se stejným způsobem i množství chromu vázaného na kožní prášek, část skupin NH_2 kolagenu je obsazována taninem čistým a pouze část



Obr. 3.

taninem zadržujícím Cr. Naneseme-li do grafu obsahy Cr_2O_3 zjištěné v kožním prášku pokusně činěném (obr. 3), vidíme, že závislost mezi jeho množstvím a obsahem taninu v břečce je celkem lineární v obou větvích, na větvi stoupající i klesající, počínaje 1% taninu. Vytvoříme-li si průsečík těchto dvou přímek, zjistíme bod, v němž by mělo býti vázání chromu kožním práškem maximální. Je tomu tak při obsahu taninu asi 2,50% v roztoku. *V tomto případě tedy jest podle našeho předpokladu veškerý tanin v roztoku přítomný komplexně vázán s atomy Cr.*

V tomto případě je taninu v roztoku 10,60 g na 1 g Cr. Odpovídá tedy 1 g/atom Cr asi 3,65 slučovacího čísla či valence taninu.*

Z našich nálezů plyne tedy, že při přídavku asi 10,6 g taninu pro 1 g Cr v 33%-ní basické břečce chromité váže se veškerý tanin v komplexech, a to tak, že obsazuje veškerá koordinační místa v komplexu namísto skupin H_2O, mimo místa obsazená skupinami OH a SO_4.

* Předpokládáme slučovací číslo taninu 150 podle výsledků na str. 239. Gustavson nalezl slučovací číslo 69 (J. Amer. Leather. Chem. Assoc. 1924, 475) za předpokladu mol. váhy taninu 1700. Přepočteno na molekulovou váhu 1860 činí jeho nález 75,5, tedy právě polovinu námi zjištěné hodnoty.

Podle dřívějších stanovení má kationický komplex při této koncentraci taninu:

0,5 koord. čísla obsazeného taninem na místo uvolněných SO_4

1 koord. čísla obsazeného taninem koordinačně

0,5 koord. čísla obsazeného SO_4

2 koord. čísla obsazeného skupinami OH

Celkem tedy 1,5 koord. čísla obsazeného taninem pro každý atom Cr.

Jak zřejmo z tab. 7, jest obsah kationických i neutrálních komplexů chromitých za těchto podmínek takřka stejný.

Aby bylo učiněno zadost předpokladu, že v břečce je 3,6 slučovacích čísel či valencí taninu vázaných na komplex Cr, musí míti neutrální (nenabité) *komplexy* 7,2 — 1,5 = 5,7 koordinačních čísel obsazených taninem.

Tomuto číslu odpovídá jen představa, že neutrální komplex chromitý za těchto podmínek obsahuje pouze část, malé množství skupin SO_4, ekvivalentní asi 0,5 koordinačnímu číslu, a všechna ostatní místa že jsou obsazena taninem, t. j. že komplex neobsahuje žádných skupin H_2O a OH.

Jedině tato představa může vysvětliti výsledky našich pokusů; je ovšem jisté, že odporuje dosavad obvyklému předpokladu, že komplexotvornost OH > SO_4. Proto bývalo předpokládáno, že taninem jsou spíše z komplexu vytlačovány skupiny SO_4 než OH.

Naše pokusy vedou k závěrům opačným. Je jimi jasně dokázáno, že tanin vytlačuje z komplexu nejen skupiny H_2O, nýbrž při přebytku i skupiny OH, a to z velké části; váže se tedy tanin v komplexech chromitých jednak jako kyselinový zbytek, který obsazuje valence Cr v náhradu za skupiny SO_4 a OH, a jednak jako nenabitá molekula náhradou za skupiny H_2O.

Souhrn

Tanin v roztoku basického síranu chromitého vstupuje do chromitých komplexů a vytlačuje přitom skupiny SO_4, OH a H_2O. Při této reakci se uvolňuje kyselina sírová, která zvyšuje aktivní kyselost břečky.

Tanin vstupující do komplexů náhradou za skupiny SO_4 je vázán pevněji (není oxydimetricky titrovatelný) nežli tanin, nahrazující v komplexech H_2O.

Reakce směsné břečky (basický síran chromitý + tanin) s kožní hmotou probíhá při činění dvěma směry: Jednak váže se komplex chromitý na kyselé skupiny kollagenu a jednak třísloviná na jeho skupiny zásadité. Prvním způsobem je tedy vázán tanin na kolagen prostřednictvím chromitého komplexu, druhým pak naopak chromitý komplex prostřednictvím taninu.

Není proto možné sečítati v semichromité usni nalezený obsah chromu a třísloviny co do činícího účinku, neboť tyto látky nejsou vázány na kollagen jen vedle sebe, ale i „nad sebou".

ДЕЙСТВИЕ ТАННИНА НА КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ХРОМА (3)

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА мл.
Институт целюлозы, Братислава

Выводы

Таннин в растворе основного сульфата хрома (3) входит в комплексы хрома и вытесняет при том группы SO_4, OH и H_2O. При этой реакции освобождается серная кислота, которая повышает активную кислость бурды.

Таннин, входящий в комплексы взамен групп SO_4 связан прочнее (оксидиметрически не титруемый) чем таннин, замещающий H_2O.

Реакция смешанной бурды (основной сульфат хрома (3)+таннин) с кожевым веществом идёт при дублении в двух направлениях: С одной стороны комплекс хрома связывается с кислыми группами коллагена, с другой стороны дубильное вещество связывается с его основными группами. По первому способу таннин с коллагеном связан при помощи комплекса хрома, по второму способу комплекс хрома связан при помощи таннина.

Поэтому нельзя складывать в коже комбинированного дубления определенное содержание хрома и дубильного вещества, что касается дубительного действия, так как эти вещества не связаны с коллагеном только возле себя, но также «над собой».

Получено в редакции 20-го января 1953 г.

WIRKUNG VON TANNIN AUF KOMPLEXIONE IN CHROMSALZLÖSUNGEN

VÁCLAV KUBELKA jr.
Forschungsinstitut der Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

In basischer Chromsulfatlösung tritt Tannin in die Chromikomplexe ein und verdrängt dabei die Gruppen SO_4, OH und H_2O. Bei dieser Reaktion wird Schwefelsäure frei, welche die aktive Sauerkeit der Gerblösung steigert.

Die Gruppe SO_4 ersetzendes Tannin ist fester gebunden (es ist oxydimetrisch nicht titrierbar) als das in den Komplexen die Gruppe H_2O ersetzendes Tannin.

Die Reaktion der Kombinationsbrühe (basisches Chromsulfat + Tannin) mit der Ledersubstanz verläuft bei der Gerbung in 2 Richtungen: Teils bindet sich der Chromikomplex an die saueren Gruppen des Kollagens, teils der Gerbstoff an dessen basische Gruppen. Auf die erste Art ist also das Tannin an das Kollagen mittels des Chromikomplexes gebunden, auf die zweite Art wieder umgekehrt der Chromikomplex mittels des Tannins.

Folglich kann der im Semichromleder gefundene Inhalt an Chrom und Gerbstoffen nicht auf seinen Gerbeffekt berechnet werden, da diese Stoffe an das Kollagen nicht nur nebeneinander, sondern auch „übereinander" gebunden sind.

In die Redaktion eingelangt den 20. I. 1953