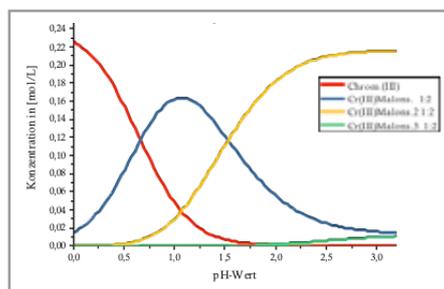


Technische Universität Ilmenau

# Komplexierungsverhalten von dreiwertigem Chrom mit Carbonsäuren

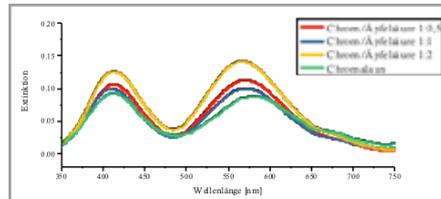
Aufgrund der gesundheits- und umweltgefährdenden Wirkung von Chrom(VI)-Salzen steht die Entwicklung von Chrom(III)-basierten Elektrolyten im Fokus der galvanotechnischen Forschung. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Carbonsäuren die Abscheidung von Chrom aus dreiwertigen Chromelektrolyten verbessern kann. Das liegt an ihrer Fähigkeit, das Chrom(III)-Ion komplexometrisch zu binden und so zugänglicher für die elektrochemische Abscheidung zu machen. Im Fachgebiet „Elektrochemie und Galvanotechnik“ der TU Ilmenau wird, in Zusammenarbeit mit der Fa. KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG aus Detmold, geforscht, wie sich Komplexe unter verschiedenen Bedingungen bilden.

Komplexe entstehen, wenn sich Liganden an ein Zentralatom/ion binden. Die gebildete Form nennt sich Koordinationspolyeder. Bei Chrom handelt es sich meist um Oktaeder. Die hier untersuchten Carbonsäuren sind sogenannte Chelat-Liganden. Dieser Begriff leitet sich von der griechischen Bezeichnung Chela (Krebschere) ab und bedeutet, dass ein Molekül mehrere Atome mit freien Elektronenpaaren besitzt, womit es das Zentralion koordinieren kann. Bei den untersuchten Carbonsäuren handelt es sich um zweizahnige Liganden, die mit zwei Positionen an das Metallion anbinden. Besonders stabil sind Chelat-Komplexe, bei denen fünfgliedrige Ringstrukturen ausgebildet werden.



**Abb. 1:** Simulationsrechnung mit dem Programm Hyss von Chrom mit Malonsäure. Das Verhältnis 1:2 gibt lediglich die Startbedingungen wieder. Es ist gut zu erkennen, dass die Konzentration an freiem Chrom abnimmt und die der Chrom-Malonsäure-Komplexe steigt.

Ob und wie viele Liganden sich an ein Zentralion anlagern, wird über Komplexbildungskonstanten bestimmt. Je höher eine solche Kon-



**Abb. 2:** UV/Vis-spektrometrischen Messungen von Chrom mit Äpfelsäure. Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der Maxima bei 570 nm.

stante ist, desto stabiler ist der Komplex. Mit Hilfe von Simulationsrechnungen können Zusammenhänge zwischen der Komplexbildung und dem pH-Wert bestimmt werden (Abb. 1). So ist deutlich zu sehen, dass sich nicht immer alle möglichen Komplexe bilden, sondern dass die Konzentration der vorliegenden Komplexe, also ob sie einfach, zweifach oder dreifach koordiniert sind, sich unterscheiden.

Es stellt sich also die Frage, wie ermittelt werden kann, welche Komplexe sich in einem Elektrolyten bilden. Darüberhinaus ist bedeutsam, welche Komplexe die Abscheidung unterstützen und welche sie vielleicht verlangsamen oder sogar unterbinden.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass Chrom(III) bei vielen Komplexbildungsreaktionen ein langsamer Reaktionspartner ist. Die Bildung von Komplexen benötigt eine längere Zeit als bei vielen andere Metallionen. In UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Extinktionsmaxima verschieben und auch die Intensität der Maxima sich mit steigendem Carbonsäureanteil erhöht (Abb. 2). Erklären lässt sich dies durch das Verhältnis von Chrom zu Säure. Je mehr Carbonsäure enthalten ist, desto mehr Komplexe können gebildet und somit mehr Moleküle angeregt werden. Allerdings kann so bislang nur festgestellt werden, dass eine Reaktion erfolgt, aber nicht welche Komplexe dabei entstehen.

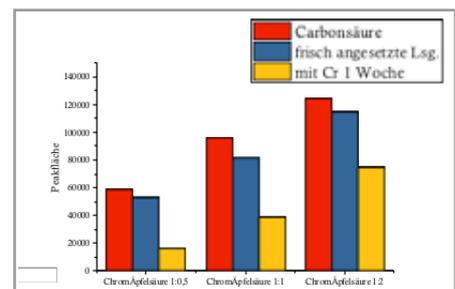
In Zusammenarbeit mit der analytischen Abteilung der Firma KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG wird aktuell eine HPLC-Methode entwickelt, die Aufschluss darüber geben soll, wie lange es dauert, bis die Reaktion der Komplexbildung abgeschlossen ist und welche Komplexe dabei entstehen. Bei KIESOW DR. BRINKMANN wurden unterschiedliche Laufmittel und Gradienten getestet. In Abbildung 3 ist gut zu erkennen,

## Zur Person

Lisa Bükler studierte Chemie an der Universität Bielefeld (B. Sc und M.Sc). Im Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik der Technischen Universität Ilmenau promoviert sie nun auf dem Thema der Chrom(III)-Chemie.



wie die Peak-Fläche der freien Säure bei Zugabe von Chrom(III), mit der Zeit geringer wird, was ein Indiz dafür ist, dass eine Reaktion mit den Chrom(III)-Ionen stattfindet. Aus diesem



**Abb. 3:** Auswertung der Messungen der unterschiedlichen Lösungen mit HPLC. Es ist gut zu erkennen, dass die Peak-Fläche der Säure mit der Zeit deutlich abnimmt.

Grund ist die Säure dann nicht mehr zu detektieren, und die Peakfläche wird kleiner.

Für die Zukunft sind weitere Messungen geplant, die Aussagen darüber zulassen sollen, wie lange sich die Peak-Flächen verändern und in welchen Verhältnissen diese zueinander stehen. Des Weiteren wurde EDTA zu den Lösungen gegeben, um zu sehen, ob diese die anderen Carbonsäuren aus dem Komplex verdrängt. So sollte die Peak-Fläche der freien Säure wieder steigen. Wir erhoffen uns so, über die Peak-Fläche und Konzentrationen die Verhältnisse zu bestimmen und nachzuweisen, welche Komplexe entstehen. Dieses Wissen ist von großer Bedeutung, da manche Komplexe elektrochemisch inert sind und so das Chrom nicht aus ihnen abzuscheiden ist. ■

Kontakt:

TU Ilmenau

Fachgebiet für Elektrochemie und Galvanotechnik

Prof. Andreas Bund, [andreas.bund@tu-ilmenau.de](mailto:andreas.bund@tu-ilmenau.de)

Lisa Bükler, [lisa.bueker@tu-ilmenau.de](mailto:lisa.bueker@tu-ilmenau.de),

[l.bueker@kiesow.org](mailto:l.bueker@kiesow.org)