



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER  
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

# Cr

Chrom · 24

# CHROM VI UPDATE

---

International Union of Leather  
Technologists and Chemists Societies

[secretary@iultcs.org](mailto:secretary@iultcs.org)

1. Oktober 2026

# Haftungsausschluss

Dieses Update zu Chrom (VI) wurde von der International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) erstellt, um die zum gegenwärtigen Zeitpunkt genauesten und aktuellsten technischen Informationen bereitzustellen. Obwohl alle Anstrengungen unternommen wurden, um die Zuverlässigkeit und wissenschaftliche Gültigkeit des Inhalts sicherzustellen, übernimmt die IULTCS keine Gewährleistungen hinsichtlich seiner Vollständigkeit oder Richtigkeit.

Die IULTCS, ihre Mitglieder und Mitwirkenden übernehmen keine Verantwortung oder Haftung für Fehler, Auslassungen oder Folgen, die sich aus der Nutzung, Auslegung oder Anwendung der dargestellten Informationen ergeben. Nutzern wird empfohlen, die Daten unabhängig zu überprüfen und bei der Anwendung des Materials auf konkrete Situationen ihr eigenes fachliches Urteilsvermögen einzusetzen.

# Einführung

Chrom wird aus einem natürlichen Erz gewonnen, das **Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$**  genannt wird (vereinfacht)

Aus Chromit werden folgende Chromprodukte hergestellt:

> 90% Edelstahl und Legierungen

< 10% Chromchemikalien

2–3% Lederherstellung

2–3% Sonstige Verwendungen



Chromiterz · Google

# Oxidationsstufen von Chrom

## Cr(III)

DREIWERDIG



Essentielles Spurenelement  
Geringe Toxizität

**GERINGES RISIKO**

## Cr(VI)

SECHSWERTIG



Sensibilisierend · Toxisch · Krebserregend (Inhalation)  
Stark mobil (gelb/orange)

**HOHES RISIKO**

Das Verständnis der Parameter, die die Cr(III)-Oxidation bestimmen, ist für die Prozesskontrolle und Produktstabilität in der Lederherstellung von entscheidender Bedeutung.

# Cr(VI) Kann zu Cr(III) reduziert werden



*Bichromat-Ion – Cr(VI)*

*Chrom-Ion – Cr(III)*

## Reaktionsbedingungen:

Cr(VI) ist ein starkes Oxidationsmittel

Die Reduktion erfordert Protonen ( $\text{H}^+$ ) und ein Reduktionsmittel

Die Reaktion wird unter sauren Bedingungen stark begünstigt — Cr(III) bleibt löslich

# Herstellung von basischem Chromsulfat

## Methode A

Reduktion von Natriumbichromat mit Säure und Schwefeldioxid



*Natriumbichromat – Cr(VI)*

*Basisches Chromsulfat – Cr(III)*



**Cr(VI)**  
Lösung



**Cr(III) basisches**  
Chromsulfat

Gängigste Herstellungsmethode.  
Erzeugt eine sehr genau definierte  
Zusammensetzung.

Wird als Pulverprodukt verkauft.

# Herstellung von basischem Chromsulfat

## Methode B

Reduktion von Natriumbichromat mit organischen Verbindungen, z. B. Säuren und Zuckern



*Natriumbichromat – Cr(VI)*

*Basisches Chromsulfat – Cr(III)*

Diese Reaktion erzeugt außerdem organische Säuren, die als Komplexbildner für das Chrom wirken und die Stabilität des Komplexes erhöhen.

Die Gesamtzusammensetzung kann je nach Reaktionsbedingungen und Zuckerart (Glukose, Saccharose, Melasse usw.) variieren.

Wird meist als konzentrierte flüssige Lösung verkauft.

# Cr(III) kann zu Cr(VI) oxidieren

**⚠ Hinweis: Die Oxidations- und Reduktionsreaktionen sind reversibel**

Die Reaktion im Leder erfordert bestimmte Bedingungen, wobei nicht alle für die Oxidation notwendig sind.

|                                |                                              |
|--------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>Starke Oxidationsmittel</b> | Sauerstoff, Peroxide, Ozon                   |
| <b>Hohe Temperatur</b>         | Beschleunigt die Umwandlung Cr(III) → Cr(VI) |
| <b>Hoher pH-Wert</b>           | Alkalische Bedingungen fördern die Oxidation |
| <b>UV-Licht</b>                | Photochemische Initiierung                   |
| <b>Geringe Feuchtigkeit</b>    | Alterung unter Bedingungen trockener Hitze   |

## Bedingungen, die die Cr(III)-Oxidation im Leder verhindern

Optimal  
pH

3–4

Kritischer Kontrollparameter

### Zusätzliche Schutzfaktoren:

Antioxidantien: Ascorbat, Sulfit, Phenole, Vitamin E, Thioether usw.

Kontrollierte Luftfeuchtigkeit

Vermeidung hoher Temperaturen

UV-Schutz

Optimierte Fettung— ungesättigte Fettsäuren minimieren,  
antioxidativ stabilisierte Fettungsmittel verwenden

# Im Leder liegt Chrom in zwei Formen vor

## A Gebundenes Chrom

STABIL

- Mit Kollagen komplexiert
- Unlöslich
- Nicht leicht oxidierbar
- Geschützt innerhalb der Fasermatrix

GERINGES RISIKO

## B Lösliches Chrom

REAKTIV — ERHÖHT ES DAS CR(VI)-RISIKO?

- Nicht vollständig fixiert
- Liegt als Cr(III)-Komplexe vor
- Unterschiedliche Reaktivität
- Mobil und exponiert
- Anfälliger für Oxidation (?)

ÜBERWACHEN

# Wichtige Compliance-Maßnahmen

Fünf Kontrollen bilden die Grundlage jeder Phase der Cr(VI)-Prävention und -Überprüfung.

**1****Routinemäßige Prüfung**

ISO 17075-1,2:2017 · ISO 10195:2018 · ISO 19071:2016 · ISO 4048:2018

**2****Lieferantenzertifizierung und Rückverfolgbarkeit**

Kontrollierte Rohstoffe, dokumentiert entlang der gesamten Lieferkette

**3****Überwachung von Fettungsmitteln, pH-Wert und oxidativem Potenzial**

Kontinuierliche Kontrolle der wichtigsten Einflussfaktoren der Cr(VI)-Bildung

**4****Dokumentation und regelmäßige Audits**

Aufzeichnungen werden geführt und regelmäßig unabhängig überprüft

**5****Strikte Einhaltung der ZDHC MRSL**

Auswahl von Chemikalien, die keine Stoffe mit Verwendungsbeschränkungen enthalten

# Wasserwerkstatt und Gerbung

## 1 Wasserwerkstattprozesse

- Für eine wirksame Entfettung nur wässrige Entfettungsmittel verwenden
- Halogenierte Chemikalien vermeiden
- Gründliches Waschen nach Äscher und Entkalkung, um Salze zu entfernen und die Alkalität zu senken

## 2 Gerbung — Wet-Blue-Stufe

- Chromgerbstoffe ohne nachweisbares Cr(VI) verwenden — geprüft nach ISO 19071:2016
- Strikte Bestandskontrolle und Lagerbedingungen einhalten
- Oxidationsmittel vermeiden oder streng kontrollieren — Oxidationsmittel vor Chromzugabe deaktivieren
- Natürlichen Fettgehalt im Wet-Blue-Rindsleder unter 3 % halten
- Abschließende Wäsche zur Entfernung von nicht fixiertem Chrom durchführen
- Wet-Blue vor der Weiterverarbeitung ausreichend Zeit zum “Ruhen” geben (mehrere Tage)

# Nachgerbung, Wet-End und Fettung

## 3 Nachgerbung / Wet-End / Zurichtung

- Nachgerbstoffe auswählen, die die Chromfixierung und -stabilität verbessern
- Nach der Gerbung keine Oxidationsmittel verwenden — oxidatives Potenzial überwachen
- Antioxidantien während der Nachgerbung verwenden (z. B. hydrolysierbare pflanzliche Gerbstoffe, vorzugsweise Tara)
- Sicherstellen, dass Farbstoffe, Pigmente und Hilfsmittel kein Cr(VI) enthalten (ZDHC MRSL)
- Angemessene Reinigungs-, Lager- und Wasserqualitätskontrollen einhalten

## 4 Fettungsmittel, Öle und Wachse

- Idealerweise Fettungsmittel ohne Oxidationspotenzial verwenden (niedrige Jodzahl)
- mit Antioxidantien verwendete Fettungsmittel, Öle und Wachse verwenden, um Oxidation zu verhindern
- Für ordnungsgemäße Lederlagerung sorgen — Wärme und UV-Licht kontrollieren
- Sicherstellen, dass Zurichtöle und -wachse nicht zur Cr(VI)-Bildung beitragen

# Endbearbeitung und pH-Kontrolle

## 5 Kontrollen der Endbearbeitung

- Abschließende Wäsche nach Nachgerbung/Fixierung durchführen, um nicht fixiertes Chrom und Salze zu entfernen
- Waschwasser bei Bedarf auf niedrigen pH-Wert einstellen
- UV-Strahlung (natürlich oder künstlich) während der Trocknung vermeiden, um das Oxidationsrisiko zu senken

## 6 pH-Kontrolle — Kritischer Faktor

Saure Bedingungen während der gesamten Gerbung und Nachgerbung / Färbung / Fettung einhalten.

**< 4.0**

Endfixierung  
pH-Wert des Bades

**< 4.5**

Fertigleder  
(vollständiger Querschnitt)

Regelmäßige Audits durchführen und die Dokumentation über alle Prozessstufen hinweg pflegen.

# Bedeutung des Cr(VI)-Grenzwerts für Leder

ECHA  
GESETZLICHER  
GRENZWERT

3

mg/kg

Quelle: ECHA [1]

## Ein Hautsensibilisator

Sechswertiges Chrom kann bei Hautkontakt allergische Reaktionen auslösen. Deshalb sind die Grenzwerte für Fertigleder streng geregelt.

### REGULATORISCHE ENTWICKLUNG

2014

Die ECHA legt für Leder in der Europäischen Union einen Grenzwert von 3 mg/kg Cr(VI) fest

Zukunft

Die laufende wissenschaftliche Überprüfung wird dazu beitragen, dass der Grenzwert weiterhin auf wissenschaftlicher Evidenz beruht

# Cr(VI)-Bestimmung im Leder

ISO 17075-1 (Kolorimetrisch) vs. ISO 17075-2 (Chromatografisch — Referenzmethode)

| Methode                            | ISO 17075-1<br>Kolorimetrisch                                                                                                     | ISO 17075-2<br>Chromatografisch — Referenzmethode                                                                              |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zweck                              | Bestimmung von Cr(VI) durch Kolorimetrie mit dem DPC-Reagenz.                                                                     | Chromatografische Methode (Anionen-IC/HPLC) mit UV/PDA-Detektion und -Bestätigung.                                             |
| Nachweisprinzip                    | Cr(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbazon (DPC) zu Diphenylcarbazon und bildet dabei einen bei 540 nm messbaren rot-violetten Komplex. | Chromat-Ion wird durch IC getrennt. Quantifizierung durch: direkte Messung bei 372 nm oder Nachsäulen-DPC-Reaktion bei 540 nm. |
| Störanfälligkeit / Empfindlichkeit | Hoch — anfällig für Matrixeffekte.                                                                                                | <b>Sehr gering — bevorzugte Methode.</b>                                                                                       |

# Cr(VI)-Bestimmung im Leder

Status, Empfindlichkeit und Probenextraktion

| Methode             | ISO 17075-1<br>Colorimetric                                                                                 | ISO 17075-2<br>Chromatografisch — Referenzmethode                                              |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Status              | Anerkannt, aber nicht die Referenz — werden beide Methoden angewendet, gelten die Ergebnisse von Methode 2. | Referenzmethode gemäß der Norm.                                                                |
| Nachweisgrenze      | 3 mg/kg (wie in Teil 2).                                                                                    | 3 mg/kg.                                                                                       |
| Extraktionslösung * | Phosphatpuffer bei pH 7–8 (wie in Teil 2).                                                                  | Gleiche Extraktion wie in Teil 1; die Methoden unterscheiden sich nur im analytischen Schritt. |

\* Warum pH 7–8? Das Cr(III)/Cr(VI)-Gleichgewicht hängt stark vom pH-Wert ab. Alkalische Bedingungen können die Cr(III)-Oxidation begünstigen; ein niedrigerer pH-Wert kann die Cr(VI)-Reduktion begünstigen. Die Extraktion bei pH 7–8 stellt den technisch sichersten Kompromiss dar, um Redoxartefakte während der Analyse zu minimieren.

# Besteht ein Zusammenhang zwischen löslichem Cr(III) und Cr(VI)?

**NEIN**

Basierend auf den folgenden begutachteten Studien:

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt and Germann [5]

Anderie and Schulte [6]

Die aktuelle wissenschaftliche Literatur sieht keinen Zusammenhang zwischen der Menge an löslichem Cr(III) im Leder und dem Vorhandensein oder der Bildung von Cr(VI).

# Lösliches Cr(III) und Cr(VI): Warum die alte Korrelation nicht mehr gilt

## Szenario A — Traditioneller Chromgerbstoff (nur SO<sub>4</sub>)

- Korrekte Verarbeitung → niedriges lösliches Cr(III) im Leder
- Hohes lösliches Cr(III) signalisiert mangelhafte Prozesskontrolle
- Mangelhafte Kontrolle zieht Folgen nach sich: schlechte Fettungsmittel, oxidative Bedingungen, falscher pH-Wert
- Diese nachgelagerten Fehler treiben die Cr(VI)-Bildung unabhängig voneinander an

***Fazit: Lösliches Chrom war ein Indikator für die Gerbereiqualität — keine Ursache von Cr(VI)***

## Szenario B — Moderner Chromgerbstoff (komplexiert, kurzer Flotte bzw. ohne Flotte)

- Ausgelegt auf maximale Chromausschöpfung → höherer Anteil an extrahierbarem Cr(III)
- Höhere Menge an löslichen Cr(III) wird auch bei korrekter Prozessführung gefunden
- Dies bedeutet KEIN erhöhtes Cr(VI)-Risiko, wenn Best Practices befolgt werden
- Prozesse sind empfindlicher — erfordern fachkundige Kontrolle

***Fazit: Hohes lösliches Cr(III) ist hier ein chemisches Ergebnis, kein Qualitätsmangel***

# Was die Wissenschaft zeigt — Und was das für Grenzwerte von löslichem Cr(III) bedeutet

X

**Es gibt keinen wissenschaftlichen Beleg dafür**, dass eine höhere Konzentration von löslichem Cr(III) im Leder die Wahrscheinlichkeit der Cr(VI)-Bildung erhöht. (Cannot [3]; Moretto [4]; Meyndt und Germann [5]; Anderie und Schulte [6])

✓

Ein konstantes lösliches Cr(III) innerhalb eines definierten Bereichs **IST ein nützlicher Indikator für die Prozesskontrolle von Charge zu Charge** und bestätigt ein geringes Cr(VI)-Risiko — als Qualitätssignal, nicht zur Voraussage eines Cr(VI)-Risikos.

?

Der sichere Schwellenwert für lösliches Cr(III) im Leder bleibt **unbestimmt**. Es liegen keine Daten darüber vor, ob die Chromart (frisch / recycelt / organisch komplexiert) die Cr(VI)-Bildung beeinflusst.

!

Moderne Gerbverfahren (maskiertes Chrom, keine Restflotte, hohe Ausschöpfung) ergeben von Natur aus ein höheres extrahierbares Cr(III). Die Anwendung eines alten Schwellenwerts nach dem Prinzip "niedrig löslich = sicher" **benachteiligt technisch korrekte moderne Prozesse. Auf Korrelation basierende Grenzwerte sind wissenschaftlich nicht mehr haltbar.**

# Technische und regulatorische Referenzen

**1**

## **DÄNEMARK — Restriction on Chromium (VI) in Leather (2016) [7]**

Cr(VI) ist unbeabsichtigt und entsteht durch Oxidation von Cr(III) im Leder. Vermeidbar durch Abschluss der Nassprozesse bei niedrigem pH-Wert, den Einsatz von Antioxidantien und den Verzicht auf Ammoniak vor dem Trocknen.

**2**

## **INDITEX — Protocol of Good Manufacturing Processes for Cr(VI)-free Leather 2025 [8]**

Betont: Erreichen eines End-pH-Werts des Leders von 3.2–4.0, Einsatz von Antioxidantien, Sicherstellung einer ordnungsgemäßen Wet-End-Verarbeitung.

**3**

## **TÜV SÜD — White Paper on Minimizing Cr(VI) in Leather (2019) [9]**

Erklärt, wie Cr(VI) im Leder entsteht, und betont: ordnungsgemäße Gerbung, korrekte pH-Kontrolle, Vermeidung von Oxidation während der Alterung.

# Leder-Alterungstests

Ziel: Bewertung der Beständigkeit von Leder gegenüber der oxidativen Umwandlung  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$  unter kontrollierter thermischer Belastung.

## 1 ISO 10195 [10]

| Methode | Bedingungen            | Typische Verwendung                                                |
|---------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| A1      | 24 h @ 60 °C, RH < 20% | Allgemeine Leder (Bekleidung, Handschuhe, Lederwaren)              |
| A2      | 24 h @ 80 °C, RH < 10% | Leder für kritische Anwendungen (Schuhe, Automobil und Polsterung) |

# Nicht-ISO-Tests

## 2 Nicht-ISO

Viele akkreditierte Labore (Eurofins BLC, TÜV SÜD usw.) verwenden UV-Alterung oder Hitzealterung als zweiten Belastungstest, um reale Oxidationsauslöser zu simulieren.

### Typische Bedingungen

- UV-Belichtung für einen definierten Zeitraum
- Trockenhitzealterung (ähnlich ISO 10195, jedoch teilweise mit abweichenden Parametern)

### Tests simulieren das Cr(VI)-Bildungsrisiko während:

- Lagerung und Transport
- Sonnenlichteinwirkung
- Fertigungsschritten bei hoher Temperatur

## Was die bisherigen wissenschaftlichen Daten zeigen (1)



Es ist bekannt, dass bestimmte Faktoren und Parameter die Bildung von Cr(VI) im Leder verringern oder verhindern und bei der Vermeidung der Cr(VI)-Bildung auf Crust- und Fertigleder wirksamer sind. Leder können mit einer antioxidativen Eigenschaft konzipiert werden.



Es gibt keinen wissenschaftlichen Beleg dafür, dass eine höhere Konzentration von löslichem Cr(III) im Leder die Wahrscheinlichkeit der Cr(VI)-Bildung erhöht.



Der sichere Schwellenwert für lösliches Cr(III) im Leder ist weiterhin unbekannt, und es liegen keine Daten darüber vor, ob die Chromart (frisch, recycelt oder organisch komplexiert) die Cr(VI)-Bildung beeinflusst.

## Was die bisherigen wissenschaftlichen Daten zeigen (2)



Eine konstante Konzentration von löslichem Cr(III) innerhalb eines bestimmten Bereichs dient als guter Indikator für die Prozesskontrolle und bestätigt das geringe Cr(VI)-Bildungsrisiko von Charge zu Charge.



Obwohl Alterungsprotokolle wie ISO 10195 und spezialisierte UV-Hitze-Expositionstests mehrere der bekannten, die Cr(VI)-Bildung fördernden Umweltfaktoren nachbilden können, erfassen diese Methoden die Komplexität und Variabilität realer industrieller Bedingungen nicht vollständig.



Leder, das sich unter kontrollierten Laboralterungstests zufriedenstellend verhält, kann dennoch während der Herstellung von Lederartikeln (z. B. in einer Schuhfabrik), im tatsächlichen Gebrauch oder im Langzeiteinsatz eine Cr(VI)-Bildung aufweisen.

# Literaturverzeichnis

1. ECHA, Official Journal of the European Union, Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014
2. ISO 17075-1,2. Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075:2017), 2017
3. Cannot, J.C., et al. Study of the variation of chromium (VI) content inside leathers used in footwear, CADS Seminar in Koln, 2017
4. Moretto, A., Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?, Reg. Toxicol. Pharmacol. 73:681-686, 2015
5. Meyndt, V.R. and Germann, H.P.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 1); Pro-Leder, 4, 12-18, 2011
6. Anderie, V.I. and Schulte, K.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 2); Pro-Leder, 5, 16-20, 2011
7. Restriction on Chromium (VI) in Leather, Lars Fock, Ministry of Environment and Food of Denmark, Chemical Division, Denmark, June 2016
8. Protocol of Good Manufacturing Processes for the Production of Chromium (VI)-free Leather, INDITEX, A Coruña, Spain, 2025
9. Minimising Chromium (VI) in leather products, white paper, TÜV SÜD AG, Munich, Germany, 2019
10. ISO 10195. Leather — Thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium (ISO 10195:2018), 2018

# Wissenschaftliche Mitwirkende

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica und IULTCS, Italien
2. Dott. Biagio Naviglio, ehemals SSIP, Italien
3. Dr. Joaquim Font, Universität Lleida, Spanien
4. Dr. Martin Kleban, VDL, Deutschland
5. FILK Freiberg Institut, Freiberg, Deutschland
6. Dr. Ivo Reetz, Pulcra Chemicals, Deutschland
7. Dr. Luis Zugno, IULTCS, USA (Redakteur)

Die IULTCS dankt Dr. Ivo Reetz für die Übersetzung ins Deutsche



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER  
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

# Cr

Chrom · 24

# Vielen Dank

---

International Union of Leather  
Technologists and Chemists Societies

[secretary@iultcs.org](mailto:secretary@iultcs.org)

1. Oktober 2026