



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis der chromierten Wolle

Author(s):

Bichsel, Heinz Friedrich

Publication Date:

1954

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000104961> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Beitrag zur Kenntnis der chromierten Wolle

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Heinz F. Bichsel
dipl. Naturwissenschaftler ETH
von Lützelflüh (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

a) Der Chromierungsprozeß:

Weil bei der Chromierung ein Angriff auf die Wollsubstanz nicht restlos zu umgehen ist, sollte unbedingt darauf geachtet werden, diese möglichst schonend zu gestalten. Dieser Angriff kann durch die Kochbehandlung, die zugesetzte Säure oder endlich durch die oxydative Wirkung des sechswertigen Chroms hervorgerufen werden.

Bekanntlich tritt der hydrolitische Abbau der Wolle im schwach sauren Gebiet weniger stark auf als im neutralen. Da sich während des Chromierungsprozesses der pH-Wert stets nach der alkalischen Seite hin bewegt, hat man dies vor der Chromierung durch eine Säurezugabe zu kompensieren. Dieser Zusatz von Schwefelsäure hat zugleich, wie im Kapitel über die Chromsäureaufnahme gezeigt wurde, die Aufgabe, das Aufziehen des Bichromats zu begünstigen. Wir gelangten dort zu dem optimalen Säurezusatz von 2 %. Durch den folgenden Reduktionsvorgang wird Säure verbraucht, da das Chrom als basisches Salz entsteht. Jedoch zeigt eine überschlagsmäßige Rechnung wie auch pH-Messung nach dem Chromierungsvorgang, daß 2–3 % Schwefelsäure durchaus genügend sind.

Das größte Bestreben bei allen Veredelungs- und Verarbeitungsoperationen an der Wolle gilt deren Einheitlichkeit. Daher muß auf einen gleichmäßigen und einheitlichen Ablauf des Chromierungsprozesses besonderer Wert gelegt werden. Beim Färben zeigen sich unregelmäßig chromierte Stellen besonders deutlich. Sollte durch eine vorherige unsachgemäße Behandlung, wie unegales Chloren, zu hohe Temperaturen sowie bakterielle oder Lichtschädigungen, der Cystingehalt etwas vermindert worden sein, so können ebenfalls Unregelmäßigkeiten in der Reduktion auftreten. In allen diesen Fällen ist es empfehlenswert, dem Chromierungsbad einen organischen Reduktionsbehelf zuzusetzen. Versuche zeigten, daß in diesem Falle das Chrom in kürzerer Zeit aufgezo-gen und reduziert wird, wie auch, daß bei demselben Chromierungsgrade bei Anwesenheit eines Reduktors mengenmäßig mehr Chrom auf die Faser gebracht werden kann. Es wird deshalb weniger Bichromat benötigt, und die Kochdauer, die größte Schadenquelle beim Chromierungsvorgang, wird stark erniedrigt.

b) Die veränderten Eigenschaften der Wolle durch die Chromierung:

Der veränderte Wassergehalt der Wolle wirkt sich sehr stark aus, und zwar vor allem in der Scheuer-

festigkeit. Diese wird durch die Chromierung erniedrigt in dem Maße, wie der Wassergehalt erniedrigt wird. Um diese nachteilige Wirkung zu eliminieren, muß eine Chromierung von 2 % oder mehr gewählt werden, da bei diesen Chromgehalten die Wasseraufnahme und damit auch die Scheuerfestigkeit wieder vergrößert werden. Auf die Reißfestigkeit der Einzelfasern und Garne vermag sich die Chromierung nicht auszuwirken. Nur die Bruchdehnung wird etwas herabgesetzt. Dies ist wohl die Ursache dafür, daß sich der Griff der Wolle leicht verändert.

Das Eingehen beim Waschen wird durch die Chromierung ebenfalls reduziert. Das Optimum wird bei 2 % Kalium-Bichromat erreicht. Eine für den Praktiker sehr bedeutende Veränderung der Eigenschaften stellt das Herabsetzen der Filzfähigkeit dar. Überall, wo das Filzen nicht erwünscht ist, sollten die Veredlungsoperationen nach dem Chromierungsvorgang erfolgen. Dagegen soll dort, wo ein Filzen erwünscht ist oder gar erreicht werden muß, die Chromierung dem Filzvorgang folgen. Für den ersten Fall, wo das Filzen gefürchtet wird, handelt es sich vorwiegend um das Färben von Textilgut, das zur weiteren Verarbeitung aufgelockert werden muß, wie z. B. Flocken oder Garne. Bei längeren Arbeiten besteht meistens die Gefahr des Verfilzens. Hier würde es sich als angebracht zeigen, die Vorchromierung zu verwenden, wodurch bei dem nachfolgenden längeren Färbeprozess die Verfilzungsgefahr etwas herabgesetzt wird.

Im biologischen Kapitel wurde gezeigt, daß durch die Chromierung ein Schutz gegenüber dem Angriff von Mikroorganismen, der Ursache von Fäulnis und gewissen Insekten, wie Motten- und Käferlarven, erreicht wird. Für beide Fälle ist der Schutz bei 1,5–2 % Bichromat optimal. Im Sinne der Vorschriften der Schweizerischen Normenvereinigung wird aber durch die Chromierung keine absolut mottenechte Wolle erzielt.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Chromierungsvorgang von Wolle zerfällt in zwei Teilreaktionen, die Chromsäureaufnahme einerseits und die Reduktion des sechswertigen Chroms zum «Chromlack» andererseits.

1. Die *Chromsäureaufnahme* ist in hohem Maße von der zugesetzten Mineralsäure abhängig, für jeden pH-Wert stellt sich dabei ein bestimmtes

Gleichgewicht zwischen der aufgezogenen Chromsäuremenge und dem im Bad gebliebenen Bichromat ein. Mit steigender Schwefelsäurezugabe, d. h. mit sinkendem pH, wird das Aufziehen der Chromsäure stark begünstigt. Ein charakteristischer Endwert für jeden Bichromatgehalt wird angestrebt. Für Schwefelsäuremengen über 2 %, auf das Fasergewicht bezogen, wird das Gleichgewicht nicht mehr stark verändert. Die in der Praxis übliche Dosierung von 3 % ist deshalb durchaus genügend und gewährleistet ein gutes Ausziehen der Flotte.

2. Die *Reduktion der Chromsäure* geht auf Kosten der Wollsubstanz, sofern kein organischer Reduktor beigegeben wird. Die Wolle ist besonders an einer Stelle auf Oxydationen und Reduktionen empfindlich. Es sind dies die Cystinbindungen. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Cystin-gehalt der Faser und dem sich auf der Faser befindlichen reduzierten Chrom aufgezeigt werden.

An Hand papierchromatographischer Vergleichsversuche ließ sich nachweisen, daß im Falle der Chromierung das Oxydationsprodukt von Cystin mit der Cysteinsäure identisch ist.

Durch den Chromierungsprozeß erfahren wichtige Eigenschaften der Wolle wesentliche Veränderungen, welche sich in chemischer, physikalischer und biologischer Hinsicht auswirken.

1. Extrahiert man das auf der Faser befindliche Chrom mit Schwefelsäure oder Oxalsäure und verfolgt den Vorgang zeitlich, so beobachtet man, daß, nachdem der Hauptanteil des Chroms rasch abgetragen worden ist, ein kleiner Chromanteil (etwa 0,1 % Cr auf das Fasergewicht bezogen) nicht herausgelöst wird. Dieser Anteil (aktiver Anteil) scheint in anderer Weise an die Keratinsubstanz gebunden zu sein als der übrige größere Anteil (inaktiver Anteil). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen über die Superkontraktion und den Wassergehalt der chromierten Wolle.

2. Für die *Superkontraktion* ergibt sich bei eben diesem kleinen Chromgehalt ein Minimum. Dasselbe beobachtet man

3. bei den *Bestimmungen des Wassergehaltes*. Auf rechnerischem Wege ließ sich der *aktive* Chromgehalt direkt mit dem Faserbau in Zusammenhang bringen, indem er die Faser – wohl im Sinne einer besseren Vernetzung – stabilisiert und hydrophile

Gruppen der Wolle blockiert. Das Wasseraufnahmevermögen wird deshalb vermindert. Ferner konnte gezeigt werden, daß der *inaktive* Chromanteil auf die Faserstruktur und das Wasserdampfaufnahmevermögen nur einen geringen Einfluß hat. Zusammenfassend kann hierüber gesagt werden, daß sich der aktive Anteil am Aufbau neuer Querbrücken beteiligt, während der inaktive Anteil nur lose in die Faser eingelagert wird. Der Typus einer solchen Querbrücke ist das innere Salz einer basischen und einer sauren Aminosäure. Elektronenmikroskopisch wurde untersucht, ob das inaktive Chrom in größeren Partikelchen vorliege. Man konnte keine Aggregationen eines Chromsalzes beobachten; sie sind deshalb kleiner als 50 Ångströmeinheiten (Auflösungsvermögen des Mikroskopes).

4. Die *mechanischen Eigenschaften* sind von besonderer Bedeutung für den Gebrauchswert der chromierten Wolle. Die *Reißfestigkeit von Einzelfasern* wird durch die Chromierung nicht verändert, dagegen sinkt die *Bruchdehnung* um einen kleinen Betrag. Diese Abnahme der Bruchdehnung ohne entsprechende Abnahme der Festigkeit deutet auch darauf hin, daß das Chrom am Aufbau neuer Querbrücken beteiligt ist.

An verschieden stark chromierten Wollgarnen wurde die Reißfestigkeit bestimmt. Durch die Anwesenheit des Chroms wird keine Erniedrigung der Reißfestigkeit herbeigeführt. Eine kleine Erniedrigung läßt sich auf den Einfluß der Kochbehandlung zurückführen.

Die *Scheuerfestigkeit* von chromierter Wollgabar-dine wird durch die Chromierung etwas erniedrigt. Dieser Effekt läßt sich aber auf den reduzierten Wassergehalt der chromierten Wolle zurückführen, da für die Scheuereigenschaften Dehnung und Elastizität der Fasern die maßgebende Rolle spielen, und letztere sind wiederum von der Menge des eingelagerten Wassers abhängig.

5. Durch die Chromierung werden das *Eingehen* und die *Neigung zum Filzen* von Wollgarnen stark erniedrigt.

6. In *biologischer Hinsicht* wird die Wolle durch die Chromierung veredelt. Das Chrom erteilt Schutz gegenüber dem Angriff von Bakterien und keratinfressenden Insekten, wie Motten-, Pelz- und Teppichkäferlarven.