

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
1. Der „Blaue Salon“ im Schloss Heidecksburg in Thüringen	4
2. Lichtabsorption und Farbstoffeigenschaften	5
3. Blaue Farbstoffe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts	6
3.1 Indigo	
3.1.1 Geschichte und heutige Verwendung	6
3.1.2 Chemische Zusammenhänge	8
3.1.3 Färben mit Indigo	9
3.2 Berliner Blau	
3.2.1 Geschichte und heutige Verwendung	10
3.2.2 Chemische Zusammenhänge	11
3.2.3 Färben mit Berliner Blau	12
3.3 Blauholz	
3.3.1 Geschichte und heutige Verwendung	13
3.3.2 Chemische Zusammenhänge	14
3.3.3 Färben mit Blauholz	15
4. Versuch einer Farbstoffanalyse eines unbekannten Stoffstücks aus dem Jahr 1870	16
4.1 Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln	17
4.2 Spezifische Nachweisreaktionen	18
4.3 Untersuchungen mit dem Mößbauer-Spektrometer	20
5. Die Weiterentwicklung der Farbstoffe	21
6. Quellenangaben	22

Vorwort

Die Facharbeit wurde in Kooperation mit der TU München erstellt. Sowohl der für die Farbstoffanalyse verwendete Stoff, als auch die Idee daraus eine Facharbeit zu gestalten, stammen von Herrn Dr. Kratzer.

Herr Professor Härter stellte mir Chemikalien und sein Labor zu Verfügung.

Für Versuche an diversen Apparaten, wie dem Mikroskop, dem Rasterelektronenmikroskop und dem Mößbauer-Spektrometer, begleitete mich Herr Professor Wagner.

Vielen Dank für die Unterstützung.

1. Der „Blaue Salon“ im Schloss Heidecksburg in Thüringen

Vor langer Zeit, es war im 19. Jahrhundert, verlobte sich Prinzessin Marie Alexandrin Elisabeth von Mecklenburg-Strelitz mit dem Fürsten Georg. Sie wollten in einem Schloss wohnen, dem Schloss Heidecksburg in Thüringen. Doch das Schloss sollte nicht so bleiben wie es war, deshalb wurde es umgebaut. Ein ganz besonderer Raum wurde entworfen, dessen Wände man mit einem herrlichen Blau überzog. Er wurde der Blaue Salon genannt. Vielleicht ein Raum, um zu träumen? Denn Blau ist die Farbe der Sehnsucht. Doch die Prinzessin hatte niemals die Chance, den Blauen Salon zu betreten, denn nur wenige Monate später wurde die Verlobung gelöst und der Blaue Salon war zu dieser Zeit noch nicht fertig gestellt.

Es gibt diesen Raum noch heute. Das Besondere an dem Blauen Salon ist die in großen Teilen vollständig erhaltene neoklassizistische Ausstattung. Allerdings ist das Blau nicht mehr so strahlend. Und da das Schloss heute ein Museum ist und die Besucher ein Schloss erleben möchten, das genauso prächtig ist wie zu seiner Zeit, wurde beschlossen, den Blauen Salon zu restaurieren.

Von der Farbe Blau geht von jeher eine Faszination aus. Blau symbolisiert Ferne, das Göttliche. Außerdem ist Blau die Farbe der Treue, der Reinheit, aber auch der Melancholie. Es hat eine beruhigende Wirkung.

Heutzutage bereitet es keine Probleme mehr, etwas blau zu färben, denn das Wissen in der Chemie hat sich erweitert. Die Naturfarbstoffe wurden weitgehend von synthetischen Farbstoffen verdrängt. Doch welche blauen Farbstoffe gab es zu der Zeit, als sich das verlobte Paar, Prinzessin und Fürst, den Blauen Salon wünschten?

Quellen: [1, 24]

2. Lichtabsorption und Farbstoffeigenschaften

„Chemische Verbindungen sind farbig, wenn sie elektromagnetische Strahlen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts zwischen 400nm und 800nm absorbieren. Für die Augen bleiben nur die Wellenlängen sichtbar, die nicht absorbiert werden. Diese erzeugen ein Restlicht, das als Komplementärfarbe bezeichnet wird.“ [10, S. 165]

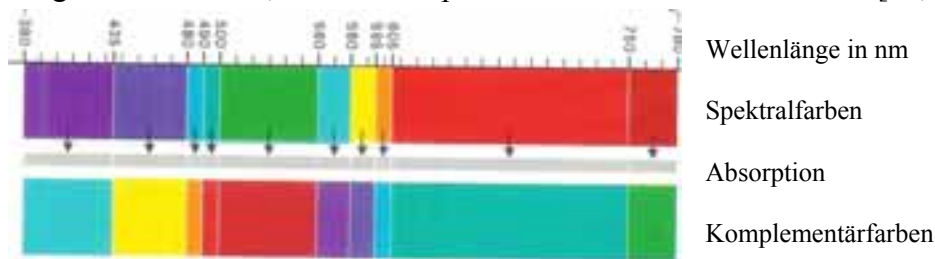


Abb. 3: Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

Elektronen einer Molekülverbindung können elektromagnetische Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge absorbieren. Dabei werden sie von einem Zustand niedriger Energie in einen angeregten Zustand mit einer höheren Energie gebracht. Für die Elektronenanregung mit sichtbarem Licht kommen nur die vergleichsweise „locker“ gebundenen π -Elektronen von Doppelbindungen und freie Elektronenpaare in Frage. Die π -Elektronen in einem System mit konjugierten Doppelbindungen lassen sich am leichtesten anregen. Je mehr konjugierte Doppelbindungen, desto niedriger ist die benötigte Anregungsenergie. Es wird langwelligeres Licht absorbiert.

Nach der WITTschen Farbtheorie gibt es Farbträger (Chromophore) und Farbverstärker (Auxochrome und Antiauxochrome). Chromophore Gruppen besitzen ein System konjugierter Doppelbindungen. Sie können Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich absorbieren. Die Farbe kann vertieft werden, das heißt sie wird in den langwelligeren Bereich des sichtbaren Spektrums verschoben, was als bathochromer Effekt bezeichnet wird. Dazu benötigt man funktionelle Gruppen, die einen +M-Effekt verursachen. Diese Elektronen-Donatoren bezeichnet man als Auxochrome, die Elektronen-Akzeptoren als Antiauxochrome.

Heute weiß man jedoch, dass nicht nur bestimmte Atomgruppen, sondern das gesamte delokalisierte Elektronensystem eines Moleküls für die Absorption wichtig ist.

Doch zusätzlich zu seiner Farbe braucht ein Farbstoff folgende Eigenschaften: Er soll fest an Faserstoffen haften, sich nicht durch gewöhnliche Reinigungsmittel von der Faser entfernen lassen und nicht im Sonnenlicht verblassen (lichtecht). Außerdem soll er das Material nicht schädigen.

Quellen: [10, 11, 12, 13, 14]

3. Blaue Farbstoffe in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts

Für diesen Zeitraum kommen hauptsächlich drei Farbstoffe in Frage. Der wohl bekannteste und auch am meisten verwendete Farbstoff war Indigo. Zudem gab es ein Pigment, das Berliner Blau, das für die Malerei verwendet wurde. Doch auch Textilien wurden damit gefärbt, obwohl dieses Pigment einen Nachteil hat, es ist reversibel gegen Laugen. Heutzutage eher unbekannt ist das Blauholz. Es findet keine Verwendung mehr in der Textilfärberei, jedoch hat der Farbstoff Hämatoxylin in der Histologie Bedeutung. Des Weiteren gab es zu dieser Zeit noch zwei blaue Farbstoffe, Indigokarmin und Anilinblau, die hier jedoch aus Platzgründen nicht näher erläutert werden. Bei Indigokarmin handelt es sich um Indigodisulfonsäure, es war auch unter dem Namen Sächsisch Blau bekannt. Anilinblau bzw. Wasserblau oder Methylblau gehört zu den Teerfarbstoffen.
Quellen: [1, 2, 22]

3.1 Indigo

3.1.1 Geschichte und heutige Verwendung

Indigo gehört zu den ältesten bekannten Naturfarbstoffen. Steinzeitliche Funde stammen aus Höhlen in Frankreich. Bis ca. 3000 v. Chr. lassen sich Spuren der Blaufärberei in Indien und China nachweisen. Auch in der Medizin war Indigo bekannt, zum Beispiel gegen Entzündungen und Geschwülste oder zur Heilung von Wunden. Gewonnen wurde dieser Indigo aus einer Schmetterlingsblütlerart, *Indigofera tinctoria*, die in den tropischen und subtropischen Gebieten vorkommt. Weil in der Antike und im Mittelalter nur eingeschränkt Handel mit dem Orient betrieben wurde, war der Indigo in Europa fast unbekannt und wurde aufgrund des hohen Preises nur als Malerfarbe verwendet. Dafür gab es dort im Mittelalter eine andere Möglichkeit um blau zu färben, mit *Isatis tinctora*, dem Färberwaid, aus welchem ebenfalls der Indigofarbstoff gewonnen werden kann. Bekannt war dieser Färberwaid seit dem 8. Jahrhundert v. Chr. und fand bei den britischen Kelten Verwendung, die sich damit anmalten um möglichst furcht erregend auszusehen. Seine Blüte erlebte der kommerzielle Anbau des Färberwaides im 13. Jahrhundert. Der Waidanbau erfolgte hauptsächlich im Elsass und in Thüringen und verhalf Erfurt zu Reichtum. Dieser wichtigste Farbstoff des Mittelalters wurde nach Holland und England exportiert.

1498 entdeckte Vasco da Gama den Seeweg nach Indien. So verschafften portugiesische Handelsleute dem asiatischen Indigo Zugang nach Europa. Zunächst machte der Umgang mit diesem neuen Indigo Probleme und war für die Färber mit gesundheitlichen Risiken verbunden. 1577 trat das Färbeverbot in Kraft, in Frankreich sogar unter Androhung der Todesstrafe. Nur in England stieß der Indigo auf keine Abwehr. Trotzdem wurde weiterexperimentiert. Als 1602 die Holländer den Platz der Portugiesen einnahmen und die Ostindische Handelsgesellschaft gründeten, war der Untergang des Färberwaids besiegelt. Auf Grund der größeren Farbausbeute war der Farbstoff günstiger herzustellen, zudem war das Blau qualitativ besser. Holländer importierten Indigo aus Indien. Spanier gründeten Indigoplantagen in Mittel- und Südamerika. Frankreich förderte den Anbau in Westindien. England errichtete erste Plantagen um 1700 in Carolina. Zusätzlich konnten während des 30-jährigen Krieges die Waidäcker nicht mehr richtig bestellt werden. Großbritannien eroberte sich die Monopolstellung im Indigohandel, worauf Napoleon I. mit einer Importsperrre und gesetzlichem Anbau von Färberwaid reagierte. Das Indigo-Verbot zum Schutze des Waids zeigte jedoch keinen Erfolg.

Mit der Entdeckung des starken Reduktionsmittels Natriumhydrosulfit 1873 konnte die Indigoküpe erstmals einfach und sicher angesetzt werden. 1878 gelang dem deutschen Chemiker Adolf von Baeyer die erste künstliche Herstellung von Indigo, der sich durch höhere Farbintensität auszeichnet. Durch die BASF (Badische Anilin- und Sodafabrik) war der synthetische Indigo 1897 zu einem sehr günstigen Preis erhältlich. Das war auch für die im Jahre 1850 erfundene Jeans von Lewis wichtig, die die ganze Welt eroberte.

Noch heute werden die meisten Markenjeans mit Indigo gefärbt. Die weltweite Produktion nach der Heumann-Synthese beträgt 12 000 Tonnen jährlich. Währenddessen hat der natürliche Indigo nur einen geringen Marktanteil. Bei Liebhabern wird das etwas hellere „Originalblau“ geschätzt. Außerdem findet die Indigopflanze Anwendungen in der Medizin zur Behandlung nervöser Störungen, sowie Epilepsie und Entzündungen. Der Waid wird aufgrund seiner keimtötenden Wirkung als Holzschutzmittel und für kosmetische Artikel wie Creme, Seife und Shampoo verwendet.

Der Begriff „Blau machen“ und „blauer Montag“ kommt daher, dass früher das Material sonntags in der Küpe lag. Danach musste der Stoff für 12 Stunden an der Luft aufgehängt werden. Deshalb begann man die neue Arbeitswoche eher gemächlich.

Quellen: [1, 3, 4, 5]

3.1.2 Indigo - Chemische Zusammenhänge

Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen, die das Molekül stabilisieren, liegt der Indigo nur in trans-Form vor. Der entscheidende Chromophor ist der so genannte Urindigo (fett in Abb. 6)

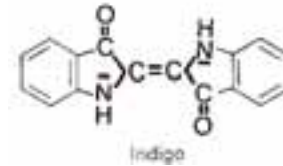


Abb. 6: Indigomolekül

Bei den auxochromen Bestandteilen handelt es sich um aromatische Ringsysteme.

Trotz des kurzen konjugierten Systems absorbiert der Indigo im langwelligen sichtbaren Bereich. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass das π -Elektronen-System verzweigt ist und eine zentrosymmetrische Anordnung hat. Des Weiteren sind die freien Elektronen der Heteroatome am System beteiligt.

Der Indigo zeigt eine schlechte Löslichkeit, in Wasser, Laugen und verdünnten Säuren ist er unlöslich. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und siedendem Eisessig oder Aceton. Zudem besitzt der Indigo einen außergewöhnlich hohen Siedepunkt von ca. 390°C. Beides lässt sich durch die Kristallstruktur des Indigos erklären. Im festen Zustand ist jedes Molekül durch Wasserstoffbrückenbindungen an vier weitere Moleküle gebunden.

Sowohl im Färberwaid (*Isatis tinctoria*) als auch in der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) kommt kein Indigo vor. Stattdessen enthält die Indigopflanze Indican, eine gelbe Vorstufe des Farbstoffes. Der Färberwaid enthält Isatan B. Beide in den Pflanzen vorkommenden Vorstufen des Indigos lassen sich durch Fermentation zu Indoxyl umwandeln.

Durch anschließende Oxidation entsteht Indigo.

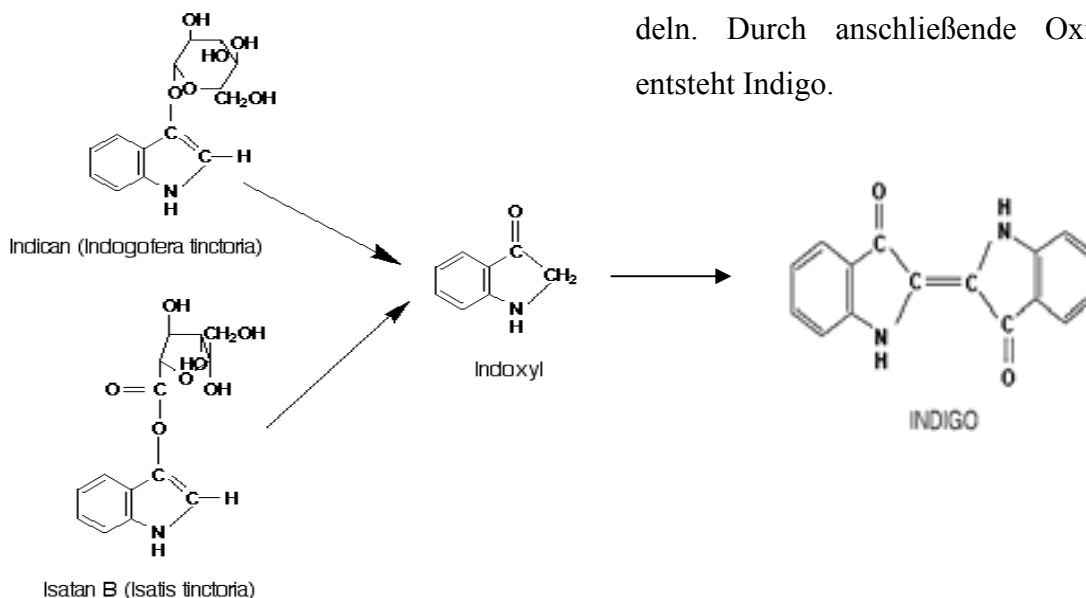


Abb. 7: Vom Glycosid bis zum Indigo

Quellen: [16, 17]

3.1.3 Das Färben mit Indigo

Indigo gehört zu den Küpenfarbstoffen. Diese sind wasserunlöslich und werden deshalb erst durch Reduktion in eine wasserlösliche Form (Leukoform) überführt. Das nennt man verküpen. Es entsteht das gelbliche Indigoweiß, das im alkalischen Milieu als Anion vorliegt. In der Küpe zieht sich die Leukoform auf den zu färbenden Stoff auf. Nach dem Herausnehmen oxidiert der Farbstoff durch Luftsauerstoff wieder zur wasserunlöslichen Form zurück. Letztendlich haftet das Farbstoffmolekül als unlösliches Pigment und nur physikalisch auf der Faser. Es wird bei dieser Färbemethode hauptsächlich auf Cellulosefasern gefärbt.

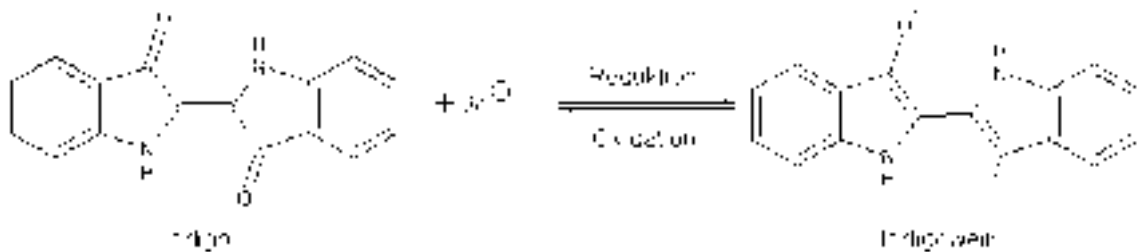
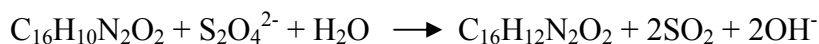


Abb. 8: Zusammenhänge zwischen Indigo und Indigoweiß

Ein häufig verwendetes Reduktionsmittel ist Natriumdithionit:



Versuchsanleitung:

6 Spatel (1g) Indigo werden mit 10 ml Brennspritus und 50 ml 3%iger Natronlauge verrührt, anschließend gibt man die Lösung in eine weitere 70°C heiße Lösung, bestehend aus 300 ml Wasser und 50 ml Natronlauge. Schließlich werden 10 g Natriumdithionit dazugegeben und verrührt. Das Natriumdithionit wirkt als Reduktionsmittel. Nun gibt man das zu färbende Stück Stoff, in diesem Fall aus Baumwolle und Seide, dazu. Nach 2 Minuten und abermaligem Umrühren lässt man den Stoff abtropfen und wringt ihn anschließend im Wasser aus. Dann lässt man ihn an der Luft trocknen. Dabei oxidiert das Indigoweiß zum blauen Indigo zurück.

Quellen: [1, 4, 10, 12]

3.2 Berliner Blau

3.2.1 Geschichte und heutige Verwendung

Das Berliner Blau ist kein Naturfarbstoff, sondern ein künstliches Pigment. Der Berliner Chemiker und Farbenhersteller Heinrich Diesbach entdeckte es im Jahre 1704 zufällig. Er wollte aus Cochenilleläusen einen roten Farbstoff herstellen, als ihm die kaliumhaltige Pottasche ausging. Deshalb ließ er sich von seinem Kollegen Johann Konrad Dippel helfen, der aus Tierknochen eine Lauge auskochte (Dipplers Tieröl), das er nicht mehr benötigte. Entgegen den Erwartungen entstand durch Zugabe der Lauge ein dunkelblauer Farbstoff. Diesbach berichtete seinem Kollegen davon, der das Rezept verbesserte. Zusammen gingen sie nach Paris, wo sie eine Fabrik eröffneten. Der Farbstoff wurde unter dem Namen Pariser Blau verkauft. Das Rezept konnte bis 1724 geheim gehalten werden, bis es von dem Engländer Woodward veröffentlicht wurde. Das Pigment ist in gleichen oder ähnlichen Zusammensetzungen unter verschiedenen Namen bekannt, weil es bei verschiedenen Herstellungsverfahren zu unterschiedlichen Blautönen kommt. Beispiele für diese verschiedenen Namen sind Berliner Blau, Pariser Blau, Preußisch Blau und Turnbolls Blau. Der Name Preußisch Blau kommt daher, dass preußische Uniformen damit gefärbt wurden.

Außerdem war das Pigment bei Malern sehr beliebt, unter anderem verwendeten es Claude Monet und Vincent van Gogh. Es wurde auch zur Färbung von Tapeten und Seide verwendet.

Berliner Blau war eines der meist verwendeten Blaupigmente, bis es um etwa 1970 von Phthalocyaninblau abgelöst wurde.

Heute wird das Pigment zur Herstellung von Anstrichfarben, zum Papierdruck für Tapeten, Farbbänder und Kohlepapiere verwendet, des Weiteren wird es noch von Kunstmalern gebraucht. Außerdem hat es die Eigenschaft bestimmte Gifte wie Cäsium und Thallium zu binden, deshalb wird es auch in der Medizin verwendet.

Quellen: [1, 2, 6]

3.2.2 Berliner Blau – Chemische Zusammenhänge

Das Berliner Blau ist ein lichtechtes Pigment und hat die chemische Formel $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. Das Fe^{3+} ist dabei ionisches dreiwertiges Eisen, das zweiwertige Eisen ist kovalent an sechs Cyanidionen gebunden.

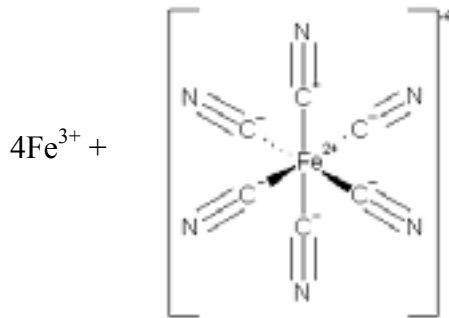


Abb. 11: Strukturformel des Berliner Blaus

Zudem existiert, im Gegensatz zu dem unlöslichen, das kolloid lösliche Berliner Blau mit der chemischen Formel $\text{KFe}^{\text{III}}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$.

Damit ein Stoff farbig erscheint, müssen leicht anregbare Elektronen vorhanden sein. Man geht davon aus, dass die leicht anregbaren Elektronen des Berliner Blaus durch Charge Transfer, also durch eine Ladungsübertragung zustande kommen. Ein Elektron des zweiwertigen Eisens ist fähig, zu dem dreiwertigen Eisen zu „wandern“ und wieder zurück. Dabei muss es einen weiten Weg zurücklegen, da sich zwischen den zwei Eisenteilchen noch die Cyanidliganden befinden. So erreicht das Elektron einen hohen Energiezustand und lässt sich dadurch leicht anregen. Diese Elektronen sind in der Lage vorrangig gelbes Licht zu absorbieren, dadurch erscheint das Molekül blau. Die aufgenommene Lichtenergie wird nicht wieder abgestrahlt, sondern wird an die Gitterschwingung abgegeben.

Quellen: [16, Gespräch mit Herrn Professor Wagner]

3.2.3 Das Färben mit Berliner Blau

Das Berliner Blau gehört zu den Pigmenten und ist somit im eigentlichen Sinne kein Farbstoff, sondern ein im Gegensatz zu den Farbstoffen unlösliches Farbmittel.

Um Berliner Blau zu erhalten wird schon lange nicht mehr die Methode nach Diesbach verwendet. Damals wurden Cochenilleläuse in eine kochende Alaun und Eisensulfatlösung gegeben, um dann mit „Dipplers Tieröl“ den Farbstoff auszufällen. Heutzutage geht es einfacher.

Zum Färben benötigt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$. Weil der Hexocyanoferat-Komplex sehr fest gebunden und sehr stabil ist, geht er als solcher in Lösung. Mit dreiwertigem Eisensalz (z.B. Eisen(III)chlorid) bildet sich Berliner Blau.

Wie das Berliner Blau an der Faser haftet ist letztendlich unklar. Beim Färben war kein Bindemittel nötig, daher ist es wahrscheinlich, dass sich die Pigmentteilchen sehr fein auf dem Stoffgewebe verteilen und nur physikalisch an der Faser haften.

Versuchsanleitung:

Ein Stück Baumwolle wird in eine 10%ige Lösung von gelbem Blutlaugensalz getaucht, anschließend in eine 1%ige Eisen(III)-chloridlösung. Das ganze wird kurz aufgekocht und dann, ohne es auszuspülen, getrocknet.

Wird der oben genannte Versuch so ausgeführt, dass zuerst das Baumwollstück in eine Lösung von rotem Blutlaugensalz und anschließend in eine Eisen(II)-sulfatlösung getaucht wird, so erhält man einen anderen Farbton.

Man kann auch den Stoff direkt in eine Lösung mit Berliner Blau geben, allerdings wird die Färbung dann nicht gleichmäßig.

Quellen: [2, 7, 16]

3.3 Blauholz

3.2.1 Geschichte und heutige Verwendung

Schon die Mayas benutzten Blauholzlacke für Malereien. Im Jahre 1522 brachte der spanische Konquistador Hernán Cortés das Blauholz nach Europa. Der Blutholzbaum, Gattungsname *Haematoxylum campechianum*, wuchs ursprünglich in Mittelamerika und wurde von dem mexikanischen Hafen Campeche nach Spanien verschifft (daher auch der Name Campecheholz). Da das Holz früher sehr kostbar war, griffen Seeräuber die Transportschiffe an, weshalb die Schiffe militärischen Geleitschutz bekamen.

Durch das Betreiben der einheimischen Waidfabriken konnte sich die Blauholzfärberei zunächst nicht durchsetzen, trotzdem wurden im Laufe des 16. Jahrhunderts große Mengen nach Europa exportiert. In England war die Anwendung des Blauholzes fast 100 Jahre lang durch eine Parlamentsakte verboten mit der Begründung, dass die Farben „leicht vergänglich, unhaltbar oder unecht“ [19, S. 4] seien. Das lag auch daran, dass noch keine passende Beize bekannt war. Zudem sollte der einheimische Waid gefördert werden. Wenn dennoch Blauholz vorgefunden wurde musste es verbrannt werden. Allerdings wurde dieses Verbot im 17. Jahrhundert wieder aufgehoben, weil die Färber vorgaben durch mehr Erfahrung und Geschick mit Blauholz ebenso schön und echt färben zu können, wie mit anderen Farbhölzern. Im 17. und 18. Jahrhundert importierte England bis zu 13.000 Tonnen Blauholz pro Jahr. Auch im restlichen Europa war der Farbstoff sehr beliebt.

Während die erste schriftliche Erwähnung des Farbstoffes auf Robert Hooke im Jahr 1665 zurückgeht, wurde es erst 1810 von dem französischen Chemiker Chevreul genauer analysiert. Quekett (1848) und Waldeyer (1863) führten diesen Farbstoff in die Histochemie ein. Die Resultate waren jedoch nicht befriedigend, da beide diesen Farbstoff direkt einsetzten. Die heute noch verwendete kombinierte Anwendung von Hämatoxylin und einem Metallsalz geht auf Böhmer (1865) zurück.

Im 19. Jahrhundert wurden große Blauholzplantagen auf den karibischen Inseln Jamaika und Haiti angelegt, da Blauholz einer der wichtigsten Naturfarbstoffe war. Durch das zunehmende Angebot aber fielen die Preise Mitte des 19. Jahrhunderts stark. Außerdem verdrängten die künstlich hergestellten Anilinfarbstoffe den Naturfarbstoff allmählich vom Weltmarkt, da sie ein deutlich besseres Farbergebnis zeigten. Somit verlor Blauholz an Bedeutung. Ende des 19. Jahrhunderts fing man an, den Baum auch in den niederländischen Kolonien Ostindiens zu kultivieren.

Neben der Verwendung in der Färberei und Druckerei (für die Farbtöne schwarz, grau, blau und violett) wurde das Blauholz auch in der Tintenfabrikation, teilweise auch in der Medizin und als Nutzholz in der feinen Tischlerei eingesetzt.

Heute ist der Baum in weiten Teilen der Tropen verbreitet und wird vor allem zur Gewinnung von Hämatoxylin in Jamaika angebaut. Der weltweite Umsatz an Blauholz betrug 1950 noch 30000 Tonnen. Das Hämatoxylin dient nicht mehr hauptsächlich zur Textilfärbung, sondern ist einer der wichtigsten Farbstoffe für die Histologie, der Wissenschaft von den Geweben. Bei der Hämatoxylin-Eosin-Färbung beispielsweise, können Zellkerne, Bakterien, Kalk etc. blau gefärbt werden. Als Lebensmittelfarbstoff oder zur Färbung von Ostereiern ist der Farbstoff nicht zugelassen.

Quellen: [1, 2, 4, 5, 8, 9, 15, 19]

3.3.2 Blauholz – Chemische Zusammenhänge

Das Blauholz, auch unter dem Namen Blutholz oder Campecheholz bekannt, ist das rote Stammholz des baumartigen *Haematoxylon campechianum*. Weil es etwa 10% Hämatoxylin enthält, ist es in der Färberei von Bedeutung. Hämatoxylin gehört zu den Neoflavonoidfarbstoffen. Um den Farbstoff zu erhalten, muss man zuerst das im Holz vorkommende Glycosid spalten. Das Molekül enthält fünf auxochrome Hydroxylgruppen. Sie besitzen ungebundene π -Elektronen und verursachen somit einen +M-Effekt. Dadurch liegt die Absorption nicht mehr im sichtbaren Bereich, sie wurde in den langwelligen Infrarotbereich verschoben. Der Kristall erscheint farblos.

Der eigentliche Farbstoff jedoch ist das Hämatein, das durch Oxidation entsteht. Er besitzt nur vier auxochrome Hydroxylgruppen, und zudem eine antiauxochrome Carbonylgruppe. Das bewirkt eine Verschiebung der Absorption in den kürzerwelligen blaugrünen Bereich, das Molekül erscheint rotbraun.

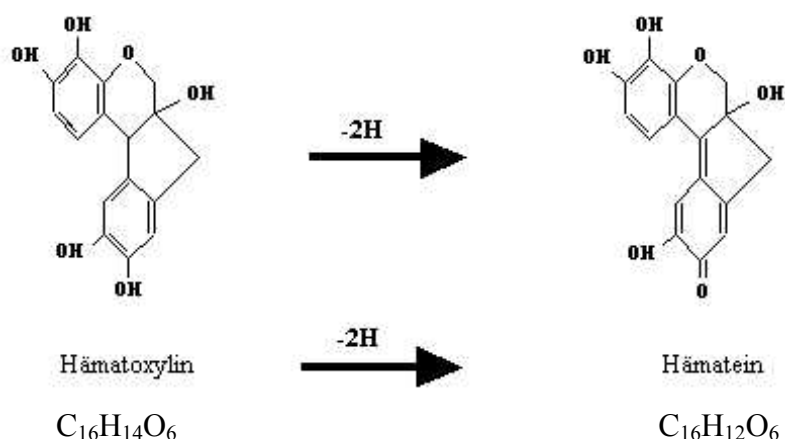


Abb. 15: Oxidation von Hämatoxylin zu Hämatein

Quellen: [4, 5, 12, 15, 20]

3.3.3 Das Färben mit Blauholz

Blauholz gehört zu den Beizenfarbstoffen. Der Beizstoff verbindet sich über eine koordinative Bindung mit der Faser. Nun kann sich das Hämatein durch eine Komplexbildung an den Beizstoff anlagern.

Mit Blauholz kann man in verschiedenen Farben färben. Blau, grün, lila, purpur, violett, braun, grau und schwarz, das alles ist möglich. Es hat den Colour Index Natural Black I, weil es mit Eisenbeize schwarz färbt. Hier wird jedoch nur auf das Blaufärben näher eingegangen. Blauholz ergibt mit verschiedenen Metallsalzen blaue Niederschläge, die somit auch zum Blaufärben benutzt werden können. Am Gebräuchlichsten war das Färben mit Kupfersulfat. Der Farbstoff erweist sich als relativ lichtecht.

Versuchsanleitung:

1 g geraspeltetes Campeche-Holz (hier aus der Kreuterey im Rittergut, Bennungen) wird in 150 ml Wasser gekocht. Die Späne werden herausgenommen. Dann rührt man 0,05 g Kupferacetat (diese Beize ergab ein besseres Ergebnis als Kupfersulfat) mit einem Teil der Brühe an und schüttet es ins Färbebad. Nach Umrühren kann der Stoff dazugegeben werden. Ca. eine Stunde später nimmt man den Stoff heraus, wäscht und trocknet ihn.

Quellen: [2, 4, 5, 19]

4. Versuch einer Farbstoffanalyse eines unbekannten Stoffstücks aus dem Jahr 1870

Bei dem Wandbehang des Blauen Salons handelt es sich um blau gefärbte Baumwoll- und Seidenfäden, die ineinander verwebt wurden. Dabei ist das Blau der Baumwollfäden etwas dunkler als das der Seidenfäden, das leicht türkis wirkt.

Die nachfolgenden Versuche sind nur eine Auswahl. Weitere Nachweismöglichkeiten, wie z.B. mit Chromatographie, wurden nicht durchgeführt.

4.1 Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln

Zunächst wurde das Lösungsverhalten in verschiedenen organischen Lösungen untersucht, es gab jedoch keine Reaktionen.

	Baumwolle	Seide
Wasser	Keine Reaktion	
Tertiäres Butanol		
Hexen		
Aceton		
Toluol		
Waschbenzin		

Tabelle 1: Übersicht über das Verhalten des Stoffes auf verschiedene Lösungsmittel

Es stellte sich heraus, dass sich der Farbstoff der Seide löst, wenn man sie zuerst in konzentrierte Schwefelsäure gibt und anschließend die Lösung mit Wasser verdünnt.

Um den Farbstoff der Baumwolle in Lösung zu erhalten, gibt man 50%ige Schwefelsäure hinzu. Allerdings setzt sich nach einer Weile ein blauer Feststoff ab. Das liegt daran, dass es sich um ein unlösliches Pigment handelt.

Das Verhalten des Stoffes wurde mit weiteren Lösungsmitteln getestet (Tabelle 2), um sie anschließend mit der Tabelle aus dem Buch „Handbuch der Naturfarbstoffe“ von Helmut Schweppe zu vergleichen (Tabelle 3).

	Ethanol	Ammoniak	+ Essigsäure	konzentrierte Schwefelsäure	+ Wasser
Baumwolle					
Faser	blau	farblos	blau	blau	blau
Flüssigkeit	farblos	farblos	grünlich	blau	blau (lila)
Seide				Faser wird zersetzt	
Faser	blau	farblos	blau		
Flüssigkeit	farblos	farblos	farblos	gelbbraun	(türkis) blau

Tabelle 2: Das Verhalten des Stoffes zu verschiedenen Lösungsmitteln

Die Seiden- und Baumwollfasern zeigten beide keine Reaktion mit Ethanol. Beide Fasern wurden bei Zugabe von Ammoniak farblos. Gab man anschließend Essigsäure hinzu, so nahm die Faser wieder ihre ursprüngliche Färbung an, die Flüssigkeit verfärbte sich jedoch nur bei den Baumwollfasern grünlich. Mit konzentrierter Schwefelsäure behielt die Baumwollfaser ihre Färbung, die Flüssigkeit wurde blau. Wenn man allerdings

einige Tage wartet, damit sich die Faser zersetzt, so färbt sich die Flüssigkeit schwarz, weil sich die Baumwolle zu Kohlenstoff zersetzt. Die Seidenfasern lösen sich schneller auf, es bleibt eine gelbbraune Flüssigkeit, die sich nach Zugabe von Wasser türkisblau färbt. Somit erhält man den Farbstoff der Seide in Lösung.

Wie aussagekräftig die nachfolgende Tabelle (Tabelle 3, [15]) ist, bleibt fraglich, da sich herausstellte, dass die Baumwolle mit Berliner Blau gefärbt wurde. Laut Tabelle müsste sich Berliner Blau mit konzentrierter Schwefelsäure schwach braun färben, es ergab sich jedoch bei eigenen Versuchen eine blaue Färbung.

Beim Indigo wurde noch das Lösungsmittel Dithionit verwendet, hierzu erfolgt eine Erklärung bei den spezifischen Nachweisen.

Blauholz wurde unter den schwarzen Farbstoffen angeführt. Also wurde das Reaktionsverhalten eines Stoffes, der mit Eisenbeize gefärbt wurde, getestet. Es ist möglich, dass eine andere Beize abweichende Ergebnisse zeigen würde.

Das Reaktionsverhalten der Seide zeigt Ähnlichkeiten mit dem Farbstoff Wasserblau.

Farbstoff	Ethanol	Ammoniak + Essigsäure	konzentrierte Schwefelsäure	+ Wasser
Indigo		+ Dithionit = gelbe Küpe + Essigester: blau	gelbgrün	blau
Indigokarmin		blau + Dithionit = gelb	blauviolett	blau
Berliner Blau		Faser und Lösung fast farblos	schwach braun	fast farblos
Wasserblau IN	blau	Lösung und Faser farblos	Faser: blau rotbraun	blauviolett
Blauholz		Faser: schwarz	gelbbraun	gelb

Tabelle 3: Reaktionen verschiedener Farbstoffe, entnommen aus dem „Handbuch der Naturfarbstoffe“

4.2 Spezifische Nachweisreaktionen

	Indigo	Berliner Blau	Blauholz
Baumwolle	-----	x	-----
Seide	-----	-----	-----
Selbstgefärbte BW	x	x	
Selbstgefärbte Seide	x	x	x

Tabelle 4: Übersicht über die spezifischen Nachweise, x bedeutet positiver Nachweis

Für den **Indigo-Nachweis** wurde der Natriumdithionit-Test verwendet. Dazu wurden einige Fasern des Stoffes in eine Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumdithionit gegeben, damit sich der Indigo zu Indigoweiß reduzieren kann. Nach anschließendem Schütteln wird Essigsäureäthylester als Oxidationsmittel dazugegeben. Ist Indigo vorhanden, so färbt er die obere Essigesterschicht blau.

Die selbstgefärbten Stoffproben sowie ein Stück einer alten Jeans reagierten auf diesen Test positiv. Die Phasentrennung war gut zu erkennen.

Die Seiden- und Baumwollfasern färbten sich in der Natriumdithionit/Natronlaugen-Lösung zwar gelblich, zeigten jedoch mit Essigsäureäthylester keine positive Reaktion.

Zum **Nachweis von Berliner Blau** wird eine Probe mit Natronlauge aufgekocht und anschließend filtriert. Im Filtrat bleibt Natriumhexacyanoferrat zurück, das mit verdünnter Schwefelsäure und Eisen(III)chloridlösung zu Berliner Blau zurückreagiert. Im Filterrückstand befindet sich Eisen(III)hydroxid. Bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumhexacyanoferrat fällt wieder Berliner Blau aus.

Sowohl die selbstgefärbten Stoffproben als auch die Baumwolle des Stoffstücks aus dem Thüringer Schloss zeigen eine positive Reaktion. Somit liegt der Verdacht nahe, dass die Fasern der Baumwolle mit Berliner Blau gefärbt wurden.

Auffällig bei den Seidenfasern ist, dass sich die Lösung mit Natronlauge rötlich färbt, im Gegensatz zu den Baumwollfasern, deren Lösung eine gelbe Färbung zeigten. Außerdem färbt sich das Filtrat nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Eisen(III)chloridlösung gelb, die Seide wurde also nicht mit Berliner Blau gefärbt.

Um **Blauholz nachzuweisen** wird 50%ige Schwefelsäure auf die Faser gegeben. Die Lösung färbt sich pink.

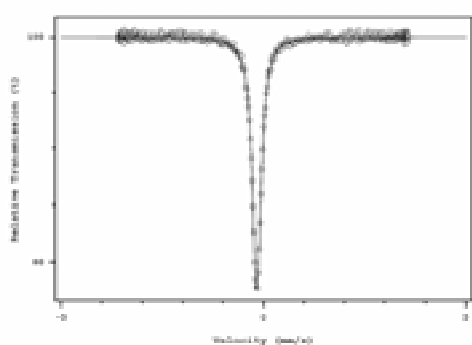
Bei der selbstgefärbten Probe färbte sich die Schwefelsäure rot, die Seide dagegen färbte die Lösung gelb. Deshalb wurde die Seide höchstwahrscheinlich nicht mit Blauholz gefärbt.

Quellen: [15, 23]

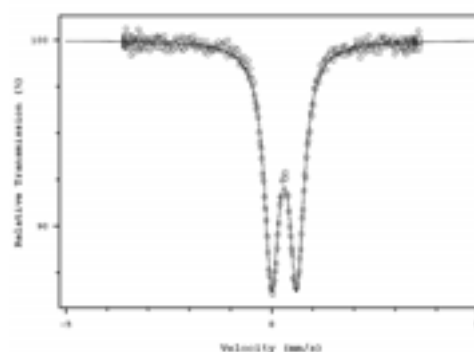
4.3 Untersuchungen mit dem Mößbauer-Spektrometer

Das Mößbauer-Spektrometer dient dazu, Elemente, wie zum Beispiel Eisen, in ihren verschiedenen Verbindungen nachzuweisen. Dazu werden Energiequanten, die genau die Größe haben, dass sie nur von Eisenteilchen aufgenommen werden können, auf die Probe gestrahlt. Anhand des Transmissions-Spektrums kann Eisen in den verschiedenen Verbindungen nachwiesen werden.

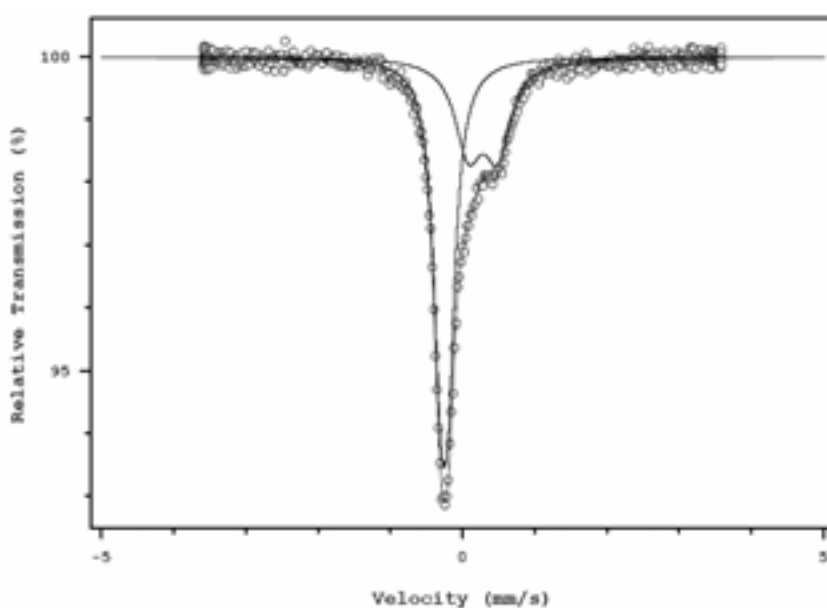
Mit Hilfe des Mößbauer-Spektrometers konnte der blaue Farbstoff auf der Baumwollfaser endgültig als Berliner Blau identifiziert werden. Das Spektrum 1 zeigt die typische Kurve eines dreiwertigen Eisenions, das Spektrum 2 die eines Hexacyanoferratkomplexes. Im Spektrum des blauen Stoffes (Spektrum 3) sind beide Kurven vertreten, deshalb handelt es sich um Berliner Blau mit der Formel $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$.



Spektrum 1: Mößbauer-Spektrum eines dreiwertigen Eisenions



Spektrum 2: Mößbauer-Spektrum eines Hexacyanoferrat-Komplexes



Spektrum 3: Mößbauer-Spektrum des blauen Stoffes

Die Baumwollfasern und Seidenfasern wurden auch noch getrennt gemessen. Dabei ergab sich für das Spektrum der Baumwolle fast das gleiche Spektrum wie das des blauen Stoffes. Die Seide zeigte einen sehr geringen Eisenanteil auf, der höchstwahrscheinlich dadurch zustande kommt, dass noch Reste der Baumwollfaser an den Seidenfasern gehaftet sind.

5. Die Weiterentwicklung der Farbstoffe

Die Baumwollfaser wurde also mit Berliner Blau gefärbt, der Farbstoff der Seide konnte aufgrund der durchgeführten Versuche nicht eindeutig identifiziert werden. Insgesamt kann man sagen, dass es 1870 noch nicht viele Möglichkeiten gab, Stoffe blau zu färben. Doch das sollte sich bald ändern.

Grundlage der modernen Farbstoffchemie war die Entdeckung des Phenols und Anilins durch den deutschen Chemiker Friedlieb Ferdinand Runge 1834. Den ersten künstlichen Anilinfarbstoff entdeckte der Student Perkin 1856 zufällig, als er versuchte durch Oxidation von Anilin Chinin herzustellen. Er erhielt eine schwarzviolette Masse, aus der er durch Extraktion mit Alkohol einen violetten Farbstoff isolieren konnte, der die Fähigkeit hatte Seide zu färben, das Mauvein. Es folgte die Alizarinsynthese 1868 und die Indigosynthese zehn Jahre später. Die schnelle Entwicklung hing auch mit der von Kekulé aufgestellten Strukturtheorie zusammen, die es ermöglichte die organische Chemie besser zu verstehen. Schon bald gerieten die Naturfarbstoffe in den Hintergrund, denn sie konnten weder bei den günstigeren Herstellungsmethoden, noch bei der Leuchtkraft und Echtheit der synthetischen Farbstoffe mithalten. Man versuchte anfangs vor allem natürliche Produkte synthetisch zu gewinnen, doch schon wenig später beschäftigte man sich mit der Entwicklung neuer Farbstoffe. Denn einige synthetische Textilien wie Polyamid oder Polyester lassen sich am Besten von künstlich hergestellten Farbstoffen wie beispielsweise Reaktivfarbstoffen anfärben. Bis zum Jahre 1920 waren die zu dieser Zeit viel gegründeten Farbstofffabriken die Schlüsselindustrie des chemischen Gewerbes. Später entstanden die meisten europäischen Chemiefirmen aus Farbenfabriken. Da viel geforscht wurde, entstanden synthetische Parfüms und Aromen, Spreng- und Kunststoffe, Arznei- und Schädlingsbekämpfungsmittel und weitere Stoffe letztendlich aus der Farbenindustrie. 1980 kannte man über 100000 Farbstoffe, 3000 davon waren im Handel.

Quellen: [1, 4, 21]

Quellenverzeichnis:

- [1] <http://www.seilnacht.tuttlingen.com> vom 11.04.06, 16.07.06, 24.10.06, 29.10.06
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki> vom 13.10.06, 24.10.06, 02.01.07
- [3] <http://www.dutly.ch/indigohtml/indigo1.html> vom 29.10.06
- [4] www.rossleben2001.werner-knoben.de/doku/kurs72web/node5.html vom 09.07.06
- [5] <http://www.chf.de/eduthek/projektarbeit-blaufaerben-von-wolle.html#2> vom 09.10.06
- [6] <http://www.planet-wissen.de/pw/Artikel,,,,,,,,,B4BE09B86F8074FFE034080009B14B8F,,,,,,,,,,,,,.html> vom 24.10.06
- [7] http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/farben/farbv_08.htm vom 18.04.06
- [8] <http://www.kremer-pigmente.de/36100.htm> vom 24.10.06
- [9] <http://www.ischool.utexas.edu/~cochine/pdfs/e-hammeke-04-logwood.pdf#search=%22logwood%20dyed%20thread%22> vom 27.09.06
- [10] Kirsch, W. & Mangold, M. & Schlachter, B.: Abitur-Box Chemie, Tandem-Verlag
- [11] Prof. Dr. Löwe, B. & Riedl, A. & Prof. Dr. Schallies, M.: Grundlagen der organischen Chemie 2, 1984, C. C. Buchner-Verlag
- [12] Grunwald, B. & Scharf, K.: Elemente Chemie – Bayern 13, 1998, Klett-Verlag, S. 136 ff
- [13] Becker, H.: Abitur-Training Chemie - Chemie 2 - Leistungskurs, 1998, Stark-Verlag,
- [14] Baars, G. & Christen, H. R.: Allgemeine Chemie: Theorie und Praxis, 1995, Diesterweg – Sauerländer-Verlag
- [15] Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe, 1993, Nikol-Verlagsgesellschaft
- [16] Wittke, G.: Farbstoffchemie, 1979, Diesterweg-Salle-Sauerländer –Verlag
- [17] Rys, P. & Zollinger, H.: Farbstoffchemie, 1982, Verlag Chemie
- [18] Bräurer, H.: dtv-Atlas zur Chemie – Tafeln und Texte – Band 2 – Organische Chemie und Kunststoffe, 1994, Deutscher Taschenbuch Verlag
- [19] Krafft, A.: Das Färben mit Blauholz, 1846
- [20] Falbe, J. & Regitz, M. (Hrsg.): Römpp Lexikon, Chemie, 10. Auflage, Thieme-Verlag
- [21] Christen, H. R.: Grundlagen der organischen Chemie, 1982, Salle + Sauerländer
- [22] Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, Volume 9, Number 1 / December, 1890, Stein, W. & Pinchon: Einen Beitrag zur chemischen Erkennung von blauen Farben auf Garnen und Geweben
- [23] Journal of the American Institute for Conservation, Volume 24, Number 1, Article 4, 1984, Cordy, A. & Yeh, K.: Blue Dye Identification on Cellulosic Fibers: Indigo, Logwood and Prussian Blue
- [24] Restaurierungsdokument von Gisela Trosbach, 2006 (privat)

Bilder: (die hier nicht erwähnten Fotos wurden von mir privat erstellt)

Abb. 1, 2	Privatfotos von Herrn Dr. Kratzer
Abb. 3	[12]
Abb. 4, 8, 11	[2]
Abb. 5, 14, 15	[4]
Abb. 6	[16]
Abb. 7	[3]
Abb. 10	[1]
Tabelle 3	[15]