

Geschichte der Farbstoffchemie und Farbstoffindustrie

Text und Bilder Werner Brita*

Es ist heute schwer vorstellbar, welchen Wert Farbstoffe einst hatten. Bis vor etwa 150 Jahren standen nur sehr wenige natürliche Substanzen für Färbzwecke zur Verfügung. Ihre Gewinnung war schwierig und teuer. Die meisten Naturfarbstoffe geben zudem nur trübe und gedeckte Töne. Schöne, bunte Kleider wurden nur an Sonn- und Feiertagen getragen. Das änderte sich mit der Entwicklung der synthetischen Farbstoffe und ihrer Massenproduktion. Von da ab standen Farbstoffe unabhängig von Missernten und klimatischen Bedingungen zu erschwinglichen Preisen jederzeit zur Verfügung.

An der Technischen Universität Dresden, im Institut für Organische Chemie, dokumentiert eine einzigartige Farbstoffsammlung die Geschichte der Farbstoffchemie und der Farbstoffindustrie. In den beiden Räumen im König-Bau befinden sich mehr als 10000 Exponate, von denen die ältesten aus der ersten Hälfte des 19. Jahr-

hunderts stammen. Seit 1880 hatten Farbenfabriken regelmässig Muster ihrer Produkte dorthin geschickt, wo die zukünftigen Anwender ausgebildet wurden.

Im König-Bau der Technischen Universität Dresden herrscht Studienbetrieb. Im Praktikumssaal kochen Studenten ihre Ansätze, andere streben zur

Vorlesung. Sie kommen an der Tür mit der Aufschrift «Farbstoffsammlung» vorbei. Jedoch wissen nur wenige, welcher Schatz sich dahinter verbirgt. In hohen dunklen Einbauschränken stehen dicht gedrängt viele tausend Flaschen und Büchsen. Das sind Handelsmuster von Farbstoffen, welche die Hersteller an das frühere Institut für Farbenchemie und Färbereitechnik schickten, wo zukünftige Anwender wie Farbenchemiker, Coloristen und Färber ausgebildet wurden.

Seit 75 Jahren befindet sich die Sammlung in den beiden grossen, durch eine Wendeltreppe verbundenen Räumen. Die ältesten Exponate sind aber mehr als doppelt so alt.

Zum Bestand gehören natürliche und synthetische Farbstoffe, anorganische und organische Pigmente, Kohlenteerprodukte, Zwischen- und pharmazeutische Produkte, Musterkarten und Zirkulare mit Informationen zur Ausfärbung sowie Diplom- und Doktorarbeiten.

Aus der weltweit einzigartigen Farbstoffsammlung sollen im Folgenden einige der Exponate mit ihrer Geschichte und ihren Geschichten vorgestellt werden.

Naturfarbstoffe und Erdpigmente

Anorganische Pigmente treten in der Natur in Form von unterschiedlichen far-



Bild 1: Musterkarte mit Ausfärbungen von Naturfarbstoffen von der Firma Neubarth in Glauchau, 19. Jahrhundert

bigen Erden auf. Das sind Verwitterungsprodukte von Erzen und Mineralien. Höhlenmalereien beweisen, dass sie schon vor mehr als 15 000 Jahren verwendet wurden. In der Höhle von Lascaux schmücken farbige Darstellungen von Hirschen, Bisons, Stieren und Pferden die Felswände. Verwendet wurden aus den Erden der Umgebung gelbes und braunes Ocker, das sich im Kochen rötete, und schwarzes Manganoxid sowie Kohle und Russ [1, 2].

Im Vergleich zu den Erdfarben war die Gewinnung und Anwendung von Farbstoffen zum Färben von Textilien oft wesentlich aufwändiger und komplizierter. Naturfarbstoffe werden aus pflanzlichen und tierischen Produkten gewonnen, die meist wenig farbintensiv sind und in vielen Fällen nur die Vorstufe des eigentlichen Farbmittels enthalten.

Bis zur Herstellung der ersten synthetischen Farbstoffe stand den Färbern nur eine relativ begrenzte Anzahl an Naturfarbstoffen zur Verfügung, die zum Teil sehr teuer waren und von denen darüber hinaus viele nur trübe und gedeckte Töne ergaben. Ausnahmen sind Indigo, Cochenille und Krapp (Bild 1).

Die Naturfarbstoffe wurden aus Pflanzenteilen und tierischen Produkten hergestellt (Tabelle 1). Bemerkenswert ist, dass fast alle der noch im 19. Jahrhundert verwendeten Naturfarbstoffe schon in der Zeit der klassischen Antike Anwendung fanden. Fast alle der wenigen Farbstoffe aus der Natur erforderten besondere, genau einzuhaltende und zum Teil sehr komplizierte Rezepte. Dabei waren die meisten – mit Ausnahme von Curcuma, Saffior, Orlean, Orseille – keine Direktfarbstoffe. Indigo, Waid, Purpur und Lo-Kao sind so ge-

nannte Küpenfarbstoffe, die durch Reduktion in eine lösliche Form überführt werden, welche dann auf die Faser aufzieht und dort zum Farbstoff «zurück» oxidiert wird. Bei Färbungen mit Krapp und Cochenille war es notwendig, die Fasern vorher mit Aluminium-, Eisen- oder Kupfersalzen zu beizen. Aufgrund der unterschiedlichen Färbeverfahren war es schwierig, Mischfarben herzustellen; solche konnten nur nacheinander hergestellt werden, was die Färbungen wiederum verteuerte.

Wie wertvoll Farbstoffe waren, zeigt sich auch daran, dass gefärbte Kleidung «Sonntagskleidung» war, die wir heute als Trachten bewundern können. Für die Alltagskleidung wurden naturfarbene Wolle und Baumwolle verwendet, und so das Färben gespart [3].

Krapp

Krappwurzeln wurden schon von den alten Ägyptern, Griechen, Römern, Indern, Persern und Türken zum Färben von Wolle, Seide und insbesondere von Teppichen benutzt. Sie enthalten Alizarin und gehören zur Gruppe der Beizenfarbstoffe [1]. «Die Farbkraft des Krapp ist so gross, dass bei Tieren, die die Wurzeln gefressen haben, die Knochen, der Harn, die Milch und zuweilen auch der Schweiss rot gefärbt erscheinen» [4]. Ende des 16. Jahrhunderts wurde die Krapp-Pflanze über Italien in Europa eingeführt und in Frankreich, Holland, im Elsass und an anderen Stellen in grossem Massstab angebaut. «Die Einführung der roten Uniformhosen in die französische Armee hatte keinen anderen Zweck als die Hebung dieses wichtigen Wirtschaftszweiges» [4].

Lizari und Alizari sind die Bezeichnungen für Krapp im Orient, Garance

| Naturfarbstoff | verwendete Teile | Farbton der Färbung |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Indigo | Blätter | blau |
| Lackmus | Flechte | blau |
| Waid | Blätter | blau |
| Blauholz | Stammholz | blau, schwarz |
| Catechou | Blätter | braun |
| Fisetholz | Kernholz | braun, orange |
| Carotin | Blätter, Früchte | gelb |
| Chinesische Gelbbeere | Blütenknospe | gelb |
| Curcuma | Wurzel | gelb |
| Galloflavin | Galläpfel, Eichenrinde usw. | gelb |
| Gelbholz | Stammholz | gelb |
| Wau | Blätter | gelb |
| Wonshy | Frucht | gelb |
| Lo-Kao | Stammholz | grün |
| Henna | Blätter | orange |
| Orlean | Samen | orange |
| Cochenille | Insekt | rot |
| Cudbear | Flechte | rot |
| Indische Maulbeere (Morindon) | Wurzel | rot |
| Kernres | Insekt | rot |
| Kermesbeere | Frucht | rot |
| Krapp | Wurzel | rot |
| Lak-dye | Farbinsekt | rot |
| Orseille | Flechte | rot |
| Persio | Flechte | rot |
| Sandelholz | Stammholz | rot |
| Safflor | Blütenblätter | rot, gelb |
| Alkana | Wurzel | violett |

Tabelle 1: Naturfarbstoffe in der Farbstoffsammlung der TU Dresden

heisst er im französischen Sprachraum. Die grosse Anzahl an Mustern in der Farbstoffsammlung zeigt die Bedeutung dieses Naturfarbstoffes (Tabelle 2). Die Färber wussten, aus welchen Gegenden die besten Qualitäten kamen. Sie prüften die Wurzeln mit den Zähnen, ob viel

Muster in der Farbstoffsammlung

| | |
|---------|---|
| Krapp | Bakir Alizaries; Chlorrybin Grünes Alizarin (Pulver); Cyprisch Alizaries; Extr. de garance pourViolet; Extrait de Garanc; Extrait de Gerance pour Rougeamaranthe; Schlesischer Krapp in Pulver und fein; Fleurde garance pour Rose (Pulver); französisch Rose Krapp; Garance extraforte (Pulver); Garance R (Pulver); Garance Rosée (Pulver); Gemisch von Krapp; Rotholz; Blauholz u. Sum; Griechisch Alizaries; Holländischer Krapp in Pulver und fein; Krapp Avignon (Pulver); Krapp erste Qualität (Pulver); Krapp Levante (Wurzeln); Krapp Munjet (Wurzeln); Krapp Scilien (Pulver); Krapp Seeland als Wurzel und Pulver; Krappextract Mühlhausen; Marina Krapp; Neapolitana Krapp; Rad. Rubiae tinctor. aus Derbent (Wurzeln); Russischer Krapp (Pulver); Skyros Alizaries; Smyrna Alizaries; Zucker aus Krapp; Krapplack dunkel und hell; Garancine (Pulver); Garancine aus Avignon; Garancine aus schlesischem Krapp; Garancine extrabelle; Garancine Supérieure; Garancine extraforte (Pulver); Alizarin; Ruberythrin-säure; Ruberythrin-säure aus frischem seeländischen Krapp |
| Indigo | Egyptischer Indigo Paris 1867, ff. Bengal-Indigo, Indigblau, Indigo (graue Kugeln), Indigo Guatimala feine und ordinäre Sorte, Indigo Java (extrafein), Indigo Blanc, Indigo Caraccas (mittelforte), Indigo Kurpah, Indigo Oude (ordinär gefeuert), Indigo raffiniert; Indigotin, Indigo Samen (Ostindien 1882), Indigo Tirhot (mittelviolett), Indigo-Grün, Indigoblume, Overland Indigo Sample Calcutta Season 1881 |
| Fuchsin | Acetate de Fuchsin, Anilinbraun, Anilinrot, Astrafuchsin B, Brillant Fuchsin OO extra gr. Cr., Cardinalroth B, Cerise, Diamant Fuchsin, Diamant Fuchsin dopp. grosse Cryst., Diamant Fuchsin gr. Cryst., Diamant-Fuchsin grosse Cryst. bläulich, Essigsäures Rosanilin, Fuchsin, Fuchsin gr. Kristalle, Geranium, Grenadin BB, Juchtenroth N, Magenta, Rosanilin, Rosanilin (arsenhaltig), Rosanilin-Chlorhydrat, Sulfate de Fuchsin |

Tabelle 2: Krapp-, Indigo- und Fuchsin-Muster aus der Farbstoffsammlung

Sand darin war und begutachteten die mehr oder weniger starke Färbung des Speichels.

Die Krappwurzel wurde als Türkisch Rot (Ca-Al-Lack) zum Färben von Baumwolle verwendet. Dazu war ein kompliziertes Färbeverfahren mit 15 Arbeitsgängen notwendig, bei dem die Faser mit Aluminium in Gegenwart von Ätzkalk gebeizt wurde. Im Gegensatz zu vielen anderen Naturfarbstoffen ergab sich ein schönes, echtes Rot (Bild 2) [3].

Indigo und Waid

Wegen seiner Bedeutung früher und heute, wird Indigo oft als «König der Farbstoffe» bezeichnet. Natürlicher Indigo gehört zu den ältesten und wichtigsten organischen Farbstoffen. Er kommt als farbloses Vorprodukt Indican in zahlreichen Indigofera-Arten vor. Indigohaltig sind auch der einheimische Färberwaid (Isatis tinctoria) und Färberknöterich.

Schon lange vor unserer Zeitrechnung wurde Indigo als Farbmittel ver-

wendet, sowohl als Farbpigment als auch zum Färben von Textilien. Er war weit verbreitet in Ostasien, aber auch in Afrika, Madagaskar sowie in der «Neuen» Welt.

Gewinnung und Anwendung des Indigos waren aufwändig und kompliziert. Die Pflanzen wurden mehrmals im Jahr geschnitten, dann in Einweichbottichen oder -kufen (Gärungskufen) mit Füßen eingestampft und mit Steinen und Brettern beschwert. Hierin vollzog sich bei 35 °C die Gärung. Das Ende dieses Gärprozesses, das an Geruch, Geschmack und blauem Schaum an der Oberfläche zu erkennen ist, richtig zu bestimmen, war Fachleuten vorbehalten. Wegen des unangenehmen Geruchs standen die Gärungskufen oft abseits der Behausung auf Hügeln. Danach liess man die Flüssigkeit in Schlagkufen ab, in die mit Rutenbündeln Luft hineingeschlagen wurde. Dabei oxydierte Indoxyl zum wasserunlöslichen Indigo, der in Pressbeutel oder -säcke gefüllt, ausgedrückt und getrocknet wurde. Als Handelsware wurde Indigo von «superfeine» bis «ordinäre» Sorte gehandelt. Die Quantität und Qualität des Indigos schwankten in Abhängigkeit von Wetter und Boden:



Bild 2: Schönes, echtes Rot aus der Krappwurzel

«Die Indigopflanzen gehen reich zu Bett und stehen als Bettler auf» [5]. Oft verminderte Schädlingsbefall die Qualität. Dann wurden die Pflanzen schleunigst geerntet und wanderten mit dem Ungeziefer in den Gärbottich – der Farbstoff soll hierdurch noch schöner ausgefallen sein.

Indigo ist ein Küpenfarbstoff für tierische und pflanzliche Fasern. Das bedeutet, dass er zu Färbungen durch Reduktion in eine wasserlösliche Form überführt, anschliessend auf die Faser aufgezogen und dann «zurück» oxidiert wird. Das geschieht durch Aufhängen an der Luft. Der Färber «macht Blau». Früher verwendete man als Reduktionsmittel Wasserstoff, der durch Bakterien zum Beispiel aus Kleie, Waidblättern, zuckerhaltigen zerquetschten Früchten wie Datteln sowie Honig oder Glucose erzeugt wird. Als alkalische Mittel kamen gelöschter Kalk, Pottasche, Soda oder Ammoniak aus faulendem Urin dazu.

Die älteste Art, den Indigo zu verküpen, scheint die Zucker-Urin-Küpe gewesen zu sein. Die Pflanzenstängel werden durch Gärung, die durch Mikroorganismen in der Pflanze hervorgerufen wird, zersetzt. Das entstehende Wasserstoffgas reduziert den Indigo zu Indigweiss, der alkalische Urin vermittelt die Lösung. Die Urin-Gärungsküpe wird auch heute teilweise noch im Orient angewandt, da, wo die Teppichindustrie beheimatet ist. Man setzt zu 500 Litern gefaultem Harn drei Kilogramm Kochsalz und ein Kilogramm Krapp, hält die Mischung einige Stunden auf 50 °C, setzt ein Kilogramm gemahlene Indigo zu, rührt und überlässt die Küpe der Gärung [6].

Auch die Verwendung von Indigo aus Waid ist sehr alt. So berichtete Pli-

nius, dass germanische Frauen ihre Körper mit blauen Verzierungen für kultische Handlungen bemalen. Laut Caesar färbten Britanniens Krieger ihre Haut mit dem Pflanzenextrakt blau, um in der Schlacht Schrecken erregend zu wirken.

Die Farbstoffbasis des Waids ist die gleiche wie beim Indigo. Jedoch gelang es erst 1778/79 nachzuweisen, dass beide Blaufärbemittel, Indigo und Waid, chemisch identisch sind.

Einheimisch ist der bis 1,40 Meter hohe Färberwaid (*Isatis tinctoria*), die wichtigste Färbepflanze des Mittelalters. Er wurde seit dem 9. Jahrhundert zur Gewinnung des Farbstoffes Indigo im Rheinland und besonders in Thüringen angebaut und ist dort heute noch verwildert anzutreffen.

Im 17. Jahrhundert wurde in 300 Dörfern Thüringens Waid angebaut. Die Gründung der Erfurter Universität 1392 geht auf Steuereinnahmen aus der «Waidindustrie» zurück. Die reichen Waidbauern nannte man Waidjunker oder Waidbarone. Ihre Lobby war sehr gross. Deshalb bestanden für Indigo strenge Einfuhrverbote. Trotzdem kam die Waidkultur im 30-jährigen Krieg (1618–1648) zum Erliegen. Einerseits waren die Erträge durch anhaltende Monokultur gering, andererseits waren viele Felder zerstört und unbewirtschaftet. So wurde Waid nach 1650 von Indigo verdrängt, der in Deutschland überhaupt erst seit 1600 als Alleinfarbstoff offiziell zugelassen wurde. Vorher durfte er nur zum Grundieren oder als Zusatz zur Waidküpe verwendet werden. Da der Gehalt an Farbstoff im «Indigo» wesentlich höher ist als im Waid, wurde dieser seit seiner Einführung der Waidküpe zuge-

setzt. So konnten tiefere Blautöne erzielt werden. Die Gewinnung des Farbstoffes aus der Waidpflanze wurde nicht bis zum reinen Farbstoff geführt. Die schon etwas gelblich gewordenen Blätter wurden geerntet, gewaschen, getrocknet, in Nassmühlen zu Brei vermahlen und dann hoch aufgeschichtet. Der einsetzende Gärprozess dauerte etwa 14 Tage. Danach wurden die Haufen untereinandergearbeitet und zu runden Ballen, den so genannten Waidkugeln, Waidäpfeln oder Blaukörnern geformt. Das Färben war Sache der Blaufärber, wobei ihre Methode wesentlich primitiver war als später bei der Indigoküpe [3, 7].

Purpur

Purpur, das 6,6'-Dibromderivat des Indigos, wurde aus dem Saft der Drüsen von Purpurschnecken gewonnen. Es war wertvoll und sehr teuer. Alexander der Grosse fand in den Schatzkammern von Susa mehr als 10000 Kilogramm Purpurstoffe. Milliarden Schnecken mussten dazu verwandt worden sein, denn für ein Gramm Farbstoff, mit dem 100 Gramm Wolle gefärbt werden konnte, wurden 8 000 bis 12 000 Schnecken benötigt. Das macht die Kostbarkeit des Purpurs verständlich. Umgerechnet kostete ein Kilogramm purpur gefärbte Wolle zwischen 5000 und 6000 Franken [8].

Zur Farbstoffgewinnung werden die Tiere oder Drüsen zuerst einige Tage mit Salz mazeriert und dann im Kessel 10 Tage mit Dampf erhitzt. Die dabei entstandene bunt schillernde Brühe wird eingekocht. Sie verhält sich wie eine Küpe. Wenn da hinein Wolle oder Leinen eingetaucht und an der Luft verhangen wird, entsteht «Purpur».

Mit Purpur gefärbte Gewänder waren das Symbol der höchsten Würde und durften nur von Gekrönten getragen werden. Dass diese Farbe früher sehr begehrt war und deshalb vielen Schnecken das Leben kostete, dokumentiert heute der Berg Monte Testaceo bei Tarent, der fast nur aus Schneckenschalen besteht.

Der Sage nach wird Purpur seit der Zeit Königs Phoinix von Tyros (um 1500 v. u. Z.) verwendet, nachdem ein Hund des königlichen Schäfers durch das Zerkauen einer Stachelschnecke eine blutrote Schnauze bekam.

Zunächst entsteht beim Ausstreichen von frischem Sekret aus der Leukoform des Purpurs eine lichtgrüne Färbung, die in ein tiefes Grün und dann in

ein Meergrün übergeht. Das verändert sich bei weiterer Lichteinstrahlung über ein Hellblau bis Purpur [9].

Ausser zur Textilfärberei wurde Purpur zum Färben von Elfenbein, als Gesichtsschminke, mit Kreide als Malerfarbe, zum Färben von Pergament und für rote, nur dem Kaiser vorbehaltene Tinte verwendet. Der eingetrocknete Schaum der Küpe diente als Malerfarbe [3].

Safran

Safran ist arabisch (za'fran) und bedeutet gelb sein. Das geht auf seine hohe Farbkraft zurück – 10 mg färben noch drei Liter Wasser leuchtend gelb. Gewonnen wird es aus den getrockneten Narbenfäden der in Südeuropa verbrei-

teten fliederfarbenen blühenden Safranzpflanze (*Crocus sativus*), die als Fäden oder Pulver angeboten werden.

Safran war kostbar und teuer, wegen der aufwändigen Ernte und Kultivierung der Krokuspflanze. Um ein Kilogramm Safran zu erhalten, werden 100000 bis 200000 Blüten benötigt, deren Narben mit der Hand entfernt werden müssen. Seine Kostbarkeit verleitete zu Verfälschungen, gegen die hohe Strafen verhängt wurden.

Die Anwendung von Safran ist sehr alt und vielseitig. Die Römer besprengten die Theatersitze mit Safranwasser. Der Kaiser Heliogabal badete in Safranwasser. Ausserdem wurde Safran zum Färben der Gewänder der Fürsten und, wie man glaubte, der Götter verwendet.



Bild 3: Teerprobe und mit Mauvein gefärbte Seide

Das Gelb war die Farbe der Herrschenden, Auserwählten – eine heilige Farbe. Die Griechen streuten Safranpulver in ihre Tempel und Paläste, füllten Kissen der Gäste mit den wohlriechenden Blüten. Ausser zum Gelbfärben wurde Safran als eine Komponente beim Grünfärben verwendet.

Heute sind Safran-Hauptlieferanten Spanien, Südfrankreich, Persien, Italien, Griechenland und Österreich. Es wird als Gewürz in der Küche, in der Teigwaren- und Essenzen-Industrie, zum Gelbfärben von Likören, Backwerk, Zuckerwerk, Tinten, Parfüms, Haarwässern, aber auch als Duftspender und Heilmittel verwendet [1, 3].

Synthetische Farbstoffe

Seit Beginn des 19. Jahrhunderts wurde aus Kohle Gas zur Beleuchtung von Fabrikhallen und Strassen gewonnen. Als lästiges Abfallprodukt entstand dabei in grossen Mengen Teer, der zum Umweltproblem wurde: Er stank widerlich und für die Vegetation und das Leben in den Flüssen traten unübersehbare Folgen ein. Deshalb bestand eine dringende Notwendigkeit, eine Weiterverwendung für ihn zu finden.

Teer und Anilin

1834 untersuchte Friedlieb Ferdinand Runge als technischer Leiter der chemischen Produktenfabrik zu Oranienburg bei Berlin die Verwendbarkeit des Teers. Dabei entdeckte er neben anderen Verbindungen das farblose ölige Anilin (Aminobenzen), das er damals Kyanol nannte und welches mit verschiedenen Oxydationsmitteln unterschiedlich farbige Produkte ergab. Runge hatte seinen Holzzaun um die Blumenbeete mit Teer gestrichen. Um Hunde fern zu



Bild 4: Fuchsin mit Ausfärbung und Musterkarte

halten, strich er ihn zusätzlich mit Chloralkali. Kurze Zeit später beobachtete er eine Blaufärbung auf dem Holz. Als Runge den Eigentümer der chemischen Produktenfabrik auf die Möglichkeit der Herstellung von Farbstoffen aus Kyanol hinwies, hatte der jedoch kein Interesse an der kommerziellen Nutzung. Erst 12 Jahre später wurde Anilin wichtigster Ausgangsstoff für die ersten Teerfarben [10, S. 237; 11].

Mauvein nach der Malvenblüte

1856 experimentierte der 15-jährige William Henry Perkin in London mit Anilin. Sein Ziel war, daraus durch Oxydation mit Kaliumchromat Chinin herzustellen. An dem wirksamen Mittel gegen Malaria bestand in den englischen Kolonien ein grosser Bedarf. Statt des farblosen Chinins erhielt Perkin ein fast schwarzes Produkt, aus dem er einen Stoff isolierte, der Seide wunderschön violett färbte (Bild 3). Er nannte ihn nach der Farbe der Malvenblüte «Mauvein» und produzierte ihn in der neu gegründeten Fabrik Perkin & Son. Die Farbstoffsammlung verfügt über eine Probe aus der ersten industriellen Fertigung.

Mauvein wurde mehrere Jahre zur Modefarbe und war anfangs so teuer wie Platin. Er gilt als der erste synthetische Farbstoff, obwohl bereits seit 1771 die Pikrinsäure von Woulfe durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure hergestellt wurde. Auch Sächsisch Blau

(Indigosulfosäure) und das purpurrot färbende Murexid waren zwei halbsynthetische Erfindungen vor dem Mauvein.

Fuchsin

Die 32 «Fuchsin»-Muster in den Schränken der Farbstoffsammlung (Tabelle 2) geben einen Hinweis auf die Bedeutung des zweiten industriell hergestellten Farbstoffes, dessen kommerzieller Erfolg noch grösser war als der des Mauveins. «Bald ist ein neuer, noch glänzenderer Farbstoff gefunden – das Anilinrot», das unter dem Namen Fuchsin nach der rotblühenden Fuchsie und dem Entdecker E. Verguin bekannt wurde [12]. In England wurde er als Magenta bezeichnet (Bild 4).

Die in Handarbeit aussortierten metallisch grün schimmernden Kristalle lösen sich in Wasser und Alkohol zu einer leuchtend roten Farbe. Sie dienten zum Färben von Wolle, Seide und Baumwolle. Vor 140 Jahren schwärmte man: «Dieser neue Farbstoff ist sehr echt, hat eine sehr intensive und ausserordentlich lebhaftige Farbe...» [13].

Zunächst wurde der Triphenylmethanfarbstoff durch Erhitzen von toluidinhaltem Anilin und Zinnchlorid hergestellt. Später meldete der englische Arzt H. Medlock die Herstellung nach dem Arsensäureverfahren an. Damit erhöhte sich die Ausbeute von zwei Pro-



Bild 5: Dicht gedrängt stehen die 10 000 Farbstoffproben in den lichtdichten Schränken der Farbstoffsammlung

zent auf 20 Prozent, wobei zur Herstellung von 100 Kilogramm reinem Fuchsin 1000 Kilogramm Arsensäure notwendig waren. Abgesehen davon, dass bei den Arbeitern in den Farbenfabriken und bei den Anwohnern Arsenvergiftungen auftraten, enthielt oft aufgrund des Herstellungsprozesses das käufliche Fuchsin Anteile an Arsensäure und arseniger Säure, was ebenfalls zu zahlreichen Vergiftungen führte. Fuchsin wurde sogar als Lebensmittelfarbstoff zum Färben von Likören und Konfitüren verwendet. Um 1880 betrug die Jahresproduktion an Fuchsin etwa 750 Tonnen. Heute wird es nur noch in Druckfarben und zum Anfärben von biologischen Präparaten verwendet.

Farbenfabriken

Mauvein und Fuchsin waren bei der Weltausstellung 1862 in London eine grosse Sensation. Sie weckten das Interesse von Färbern und Farbenhändlern, Fabrikanten und Chemikern [18, S. 103]. Die Aussicht auf wirtschaftlichen Erfolg führte bald zur Gründung von zahlreichen Firmen in Deutschland und der Schweiz (Tabelle 3), aus denen sich später riesige Chemieunternehmen entwickelten. Dabei waren die ersten Laboratorien und Produktionsstätten oft klein, manchmal sogar die Fami-

lienküchen [14, S. 26]. Angesichts der hohen Nachfrage nach den neuen Anilinfarben verlief die Entwicklung von handwerklichen zum industriellen Betrieb rasch. Bei Bayer wurden 1863 zehn bis 12,5 Kilogramm Fuchsin täglich hergestellt, 1865 schon bis zu 50 Kilogramm. Auch andere Anilinfarben gehörten zum Produktionsprogramm. Dabei profitierten die deutschen Hersteller zunächst von einer fehlenden Patentgesetzgebung. 1877 kam die Hälfte aller hergestellten Farbstoffe aus Deutschland, 1913 bereits 80 Prozent (127000 Tonnen) [19].

Alizarin und Indigo

Alizarin und Indigo sind die einzigen Naturfarbstoffe, die im industriellen Massstab hergestellt und angewendet wurden. Ende der 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts begann die systematische Suche nach Produktionsverfahren mit der Strukturaufklärung. Bis dahin gab es bereits eine grosse Anzahl synthetischer Farbstoffe auf dem Markt. Trotzdem wurden jährlich noch 8000 Tonnen natürlicher Indigo und 750 Tonnen Alizarin aus 50000 Tonnen Krapp produziert, weil die neuen Farbstoffe sich zwar durch eine besondere Schönheit des Farbtones auszeichneten, die meisten aber nur ungenügend lichtecht waren.

Deshalb entstand der Ausspruch: «Unecht wie eine Anilinfarbe» [15].

1868 veröffentlichten Graebe und Liebermann die Struktur des Anthracenderivates Alizarin. Nur ein Jahr später war bereits ein wirtschaftliches Verfahren zur Produktion gefunden, was den Krappanbau zum Erliegen brachte.

Bis zum synthetischen Indigo war es ein langer Weg. Bis dahin wurden riesige Summen an Forschungsgeldern verbraucht. Erst 1897 kam der erste «Indigo rein BASF» in den Handel, was einer Sensation gleich. Missgunst vor dem Hintergrund drohender Geschäftsverluste führten sogar zu Anschuldigungen, es handele sich bei diesem Produkt um gereinigten Pflanzenindigo. Die Produktionszahlen stiegen rasch an. 1903 wurden bei der BASF täglich 500 Tonnen produziert. Seitens des Unternehmens bemühte man sich sehr um «Staatsaufträge», denn sowohl die Uniformen beim Heer und in der Marine als auch die der Post und Bahn waren mit Indigo gefärbt. Zehn Gramm Indigo sind für eine Hose notwendig [16, 19].

Vom Luxusartikel zum Gebrauchsgegenstand

Dem Mauvein und Fuchsin folgten Anilinblau und Anilinviolett (1861). 1864 bis 1866 kamen die ersten Azofarbstoffe, Chrysoidin und Anilingelb auf den Markt, dann Methylviolett (1867), Alizarin (1869), Phthaleine (1874), Methylenblau (1877), Malachitgrün (1878), Biebricher Scharlach (1879), Baumwoll-direktfarbstoffe wie Kongorot (1884), Schwefelfarbstoffe (1893), Indigo (1897) und die ersten Indanthrenfarbstoffe (1903). Phthalocyanine gibt es seit 1934 und Reaktivfarbstoffe seit 1952.

| Anilin- und Teerfarbenfabrik | Gründungsjahr |
|---|---------------|
| Farbwerke Meister, Lucius & Brüning, später Farbwerk Hoechst (MLB) | 1862 |
| Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co (By) | 1863 |
| Kalle & Co. Aktiengesellschaft | 1863 |
| Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (AGFA) | 1873 |
| Badische Anilin- und Sodafabrik | 1865 |
| Leopold Cassella & Co. | 1870 |
| Chemische Fabrik Griesheim | 1856 |
| Carl Jäger GmbH Anilin-Farbenfabrik | |
| Farbenfabrik Dahl & Co | |
| Anilinfarben- und Extract-Fabriken vorm. Job. Rud. Geigy | 1859 |

Tabelle 3: Teerfarbenfabriken nach 1856 (nicht vollständig)

Während vor 150 Jahren nicht viel mehr als 20 Naturfarbstoffe zum Färben aller Materialien zur Verfügung standen, wird 1873 zur Weltausstellung von einer vollständigen Sammlung künstlicher Farbstoffe mit etwa 400 Exemplaren berichtet [17]. Ihnen stehen heute 6 000 bis 7 000 gegenüber, von denen 500 in grösseren Mengen technisch genutzt werden. Dabei ist der «König» noch immer der Indigo, von dem jährlich ungefähr 15000 Tonnen verkauft werden. 99 Prozent davon werden zum Färben von Jeansstoffen verwendet [16, 18]. Insgesamt «verbraucht» durchschnittlich jeder Mensch mehr als 0,5 Kilogramm Farbstoff im Jahr [1].

Die 10000 Exponate in der Farbstoffsammlung sind sortiert nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Dazu gehörige Musterkarten zeigen das farbige Ergebnis ihrer Anwendung zum Beispiel auf Seide, Wolle und Baumwolle oder Fellen und Steinnussknöpfen. Alle Farben und Farbnuancen scheinen möglich zu sein (Bild 5).

Literatur

- [1] Römpf: Chemielexikon A-Z. CD, Version 1.0, 1995
- [2] Delluc, B. und G: Die Höhle von Lascaux. 1991. S. 14
- [3] Schewpe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe. 1992
- [4] Mitteilungen für biologische Therapie (1938), Heft 6/7
- [5] Seefelder, M.: Indigo - Kultur, Wissenschaft und Technik. 1994
- [6] Möhlau, R.: Organische Farbstoffe, welche in der Textilindustrie Verwendung finden. 1890. S. 250
- [7] Aus der Geschichte der Färberei X. In: Bayer-Farbenrevue 18 (1970), S. 32; Beiträge zur Waidtagung 1992; Ber. 33 (1900), Anlage IV; Angew. 1948, 20
- [8] Witte, G.: Farbstoffchemie. Studienbücherei Chemie, 1984
- [9] Wagner, E.: Synthese des Purpurs der Alten. Diplomarbeit. 1921
- [10] Die Allianz von Wissenschaft und Industrie - August Wilhelm Hofmann (1818 1892). 1992 Umwelt Arbeitssicherheit
- [11] Wagner, D.: Ernst Sell - der Begründer der Teerdestillation. In: GDCh, Fachgruppe Geschichte der Chemie, Mitteilungen 9, 1993
- [12] Caro, H.: Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. In: Chem. Ber. 25 (1892), S. 1024 ff.
- [13] Henseling, K. O.; Salinger: Eine Welt voll märchenhaften Reizes. Teerfarben, eine Keimzelle der modernen Chemieindustrie. In: Das blaue Wunder: zur Geschichte der synthetischen Farben. 1990
- [14] Meilensteine - 125 Jahre Bayer 1863-1988
- [15] Bayer Colorist 4 (1956), S. 8
- [16] Schmidt, K: In: Chemie in unserer Zeit 31 (1997) 3
- [17] Sächsisches Hauptarchiv Dresden, STAD 15108, 69
- [18] Quadbeck-Seeger, H. -J.: Chemie der Rekorde. Wiley-VCH
- [19] Wetzel, W: Naturwissenschaften und chemische Industrie in Deutschland. 1991

* Wissenschaftliche Zeitschrift, Techn. Universität Dresden 49/02, 4/5
Werner, Brita, Dr. rer. nat. Studium Chemie von 1981 bis 1987 an der TU Dresden
1997 Promotion zur Dr. rer. nat.
Institut für Organische Chemie, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden.