

Die Färberei als wissenschaftliches Problem

Von Prof. Dr. R. Haller, Riehen bei Basel

Wenn man zum erstenmal der Färberei von Gespinnstfasern beiwohnt, fällt auf, daß das Eintauchen und Umziehen des Materials im Färbebad genügt, nicht allein die Faser zu färben, sondern so zu färben, daß spätere Waschoptionen den Farbstoff nicht mehr von dem Gespinnst zu entfernen vermögen.

Dieses ist schon PLINIUS (23—79 n. Chr.) aufgefallen, als er bei den Ägyptern beobachtete, daß Gewebe, welche mit gewissen Substanzen, Beizen, getränkt wurden, aus dem Färbebottich in verschiedenen Farben zum Vorschein kamen. Wir haben hier die alte Färberei mit Alizarin vor uns, welcher Farbstoff bekanntlich mit Tonerde, Eisen und Zinn verschiedene Farbtöne ergibt. PLINIUS registriert aber nur die Tatsache, ohne sich den Kopf darüber zu zerbrechen, wieso es möglich sei, aus einem einzigen Färbebad verschiedene Farbtöne zu färben. Ungefähr so wie PLINIUS hat sich später verschiedene Jahrhunderte lang niemand um die tieferen Ursachen dieses zweifellos auffallenden Phänomens gekümmert. Erst im 17. Jahrhundert, als der Minister COLBERT in Frankreich die staatliche Beaufsichtigung der Färbereibetriebe anordnete und der Färberei ein großes Interesse entgegenbrachte, begannen auch hervorragende Gelehrte sich mit der Färberei zu beschäftigen, nicht allein hinsichtlich der technischen Richtung, sondern auch hinsichtlich der Vorgänge, welche zu der Verbindung Farbstoff—Faser führten.

Ältere Theorien

Solche Überlegungen scheint zum erstenmal DUFAY¹ gemacht und die Vereinigung von Farbstoff und Faser als eine chemische Verbindung angesehen zu haben, weil Wolle und Baumwolle in einer Farbbrühe (wahrscheinlich Cochenille) sich vollkommen verschieden verhielten; Wolle färbte sich an, Baumwolle nicht. DUFAY ist so der erste Vertreter der chemischen Färbetheorie geworden. Ganz anders beurteilt HELLOT² die Vorgänge beim Färben; er nimmt in den Gespinnstfasern zum vornehmsten — ich betone, daß dies auf keinerlei tatsächlichen Feststellungen beruhte — ein System von Poren an, welche sich im siedenden Färbebad öffnen sollten und in ihnen die färbenden Substanzen ablagern, welche beim Schließen der Poren beim Erkalten darin eingeschlossen bleiben. Hier haben wir den ersten Vertreter der rein physikalischen oder mechanischen Färbetheorie; in der Folge werden wir

das Gegenspiel dieser beiden Auffassungen verschiedentlich antreffen, und zwar bis in das 20. Jahrhundert hinein. Spätere Vertreter der letzteren Auffassung, wie beispielsweise LE PILEUR D'APLIGNI, wollen die Farbaufnahme von der Größe der verschiedenen Poren — bei der Wolle sehr groß, bei der Seide kleiner und spärlicher, während die Poren der Baumwolle für die Farbstoffaufnahme ungeeignet sein sollten — abhängig machen. MAQUER³, auch BERGMANN, vertreten wiederum die chemische Auffassung, CHEVREUL spricht sogar von Salzbildung von Faser und Farbstoff.

Alle diese Auffassungen, vielleicht mit Ausnahme derjenigen von CHEVREUL, welcher sich seine Anschauungen aus den Resultaten von Experimenten bildete, waren rein hypothetische Annahmen. Man würde heute von Arbeitshypothesen sprechen.

Dieses änderte sich, als von WALTER CRUM⁴ 1864 ein gewichtiges Argument im Streit der Meinungen angesetzt wurde: die mikroskopische Beobachtung gefärbter Fasern. Leider lassen sich seine Beobachtungen nicht bestätigen; wohl hat er das *Lumen*, den zentralen Kanal in der Baumwollfaser, beobachtet, darin will er aber auch bei der Untersuchung mit dem Mikroskop Alizarinrotlackteilchen festgestellt haben. Neuere Untersuchungen haben diese Beobachtungen nicht bestätigen können, das Lumen bleibt völlig frei von Farbstoff; auch PERSOZ⁵ nimmt ausgesprochen äußere Ablagerung des Tonerdelackes an der Oberfläche der Faser an, was auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.⁶ RUNGE⁷, der sich auch intensiv mit der Färberei befaßte, ist ein Anhänger der chemischen Theorie und spricht sogar von «baumwollsaurem Eisenoxyd». Eine scheinbar kräftige Stütze der chemischen Auffassung der Färbung wurde in der JAQUEMINSCHEN⁸ Reaktion erblickt, wonach sich Wolle in einer ammoniakalischen Lösung der Rosanilinbase tiefrot färbt. Es wurde daraus auf chemische Bindung von Wollfaser und Farbbase, vermittelt durch die sauren Gruppen der amphoteren Wolle, geschlossen. Später stellte es sich aber heraus, daß auch native pflanzliche Bastfasern, ja sogar in gewissem Grade auch native Baumwolle in gleicher Weise reagieren.⁹

³ MAQUER, Dictionnaire de chimie (1778).

⁴ CRUM, Bull. Soc. Ind. Mulhouse (1864).

⁵ PERSOZ, SCHÜTZENBERGER, Farbstoffe, Berlin (1873).

⁶ MINAJEFF, Zeitschr. für Farben und Textilchemie, p. 233 (1907).

⁷ RUNGE, Farbenchemie (1832).

⁸ JAQUEMIN, C. r., p. 82 (1876).

⁹ HALLER, Ber. Schweiz. Botan. Ges. 56, 325 (1946).

¹ DUFAY, Mémoire de l'Académie royale (1737).

² HELLOT, Mémoire de l'Académie royale, Paris (1786).

Theorie von Witt

Eine eigene Auffassung von der basischen Färbung auf Wolle vertritt WITT, indem er die gefärbte Faser als eine starre Lösung des Farbstoffs in der Faser ansieht. Die WITTSche Ansicht hat viel Bestechendes, doch bezeichnet WITT den Lösungsvorgang als einen chemischen Vorgang und die Lösung als eine Molekularverbindung nach unbestimmten Verhältnissen. Er dehnt aber seine Theorie auch auf alle anderen Farbstoffgruppen aus, insbesondere auf die substantiven Farbstoffe. Hätte er damals mikroskopische Querschnitte durch in diesen Farbstoffen gefärbte Fasern gemacht, so hätte ihn die Inhomogenität der Färbung, welche im vollkommenen Widerspruch steht mit dem Bild einer starren Lösung, von der Haltlosigkeit seiner Auffassung überzeugen müssen. Nur für eine Faser, die aber damals, als WITT seine Theorie aufstellte, noch gar nicht im Gebrauch war, bei Acetatseide, kann man allenfalls bei der Färbung in Cibacetfarbstoffen von einer starren Lösung sprechen.

Bis gegen Ende des 19. Jahrhunderts pflegte man bei der Bearbeitung von färbetheoretischen Fragen alle die damals bekannten Fasern, vegetabilische und animalische, gewissermaßen als einheitliches Substrat zu behandeln. Erst GNEHM und RÖTHELI¹⁰ begannen die einzelnen Fasern getrennt auf ihr färberisches Verhalten zu untersuchen und kamen nun zu folgenden wichtigen Schlußfolgerungen: Das Färben der verschiedenen Gespinnstfasern ist kein einheitlicher Vorgang. Die Färberei der Pflanzenfasern beruht nicht auf denselben Prozessen wie die der Tierfasern. Auch für letztere ist für jeden Einzelfall die Entstehungsart keine einheitliche.

Neuere Ergebnisse

Nun begann eine emsige Forschertätigkeit auf dem Gebiete der Färberei. Der Verfasser untersuchte vorzugsweise an der Baumwolle, ob die Existenz von Poren — dieselben hatten ihre Rolle noch nicht ausgespielt — tatsächlich nachzuweisen sei.¹¹ Dadurch, daß er verschiedene Färbungen nacheinander auf die Faser applizierte, z. B. Indigo + Manganomanganit, Indigo + Paranitranilinrot, Chromgelb + Indigo und *vice versa* konnte er feststellen, daß die zweitfolgende Färbung von der ersten nicht verhindert wurde, was unbedingt der Fall hätte sein müssen, wenn Poren die Ursache der Färbung gewesen wären, denn die erste Färbung hätte ja der zweiten den Platz versperrt. Aber ein anderes außerordentlich bedeutungsvolles Moment ergab sich weiter bei diesen Untersuchungen, näm-

lich, daß das färbende Pigment völlig auf die äußere Oberfläche der Faser beschränkt ist. Die eigentliche Zellwand selbst zeigt kaum eine Färbung, das Lumen nur in einzelnen Fällen, wie beim Paranitranilinrot. Das war eine Beobachtung, welche sich mit der chemischen Färbetheorie zunächst nicht vereinbaren ließ.

Während es sich hier um mineralische und organische Pigmente handelte, welche aus den Komponenten auf die Faser niedergeschlagen wurden, also nach GNEHM und RÖTHELI «rein mechanische Präzipitate auf den Fasern», so waren ähnliche Verhältnisse zunächst bei den direkten Baumwollfärbungen nicht vorauszusehen. Es war daher höchst überraschend, daß sich bei den meisten Färbungen mit substantiven Farbstoffen das folgende Bild ergab: Untersucht man Querschnitte von Fasern, in solchen Farbstoffen gefärbt, so ergibt sich, daß die große Masse der Zellwand kaum gefärbt ist, daß vielmehr der eigentliche Träger der Färbung die äußere Oberfläche des Faserindividuums ist. Der Farbstoff bildet also einen eigentlichen Ring um den Faserquerschnitt. Auch diese Beobachtung läßt sich mit der chemischen Theorie nicht vereinbaren, denn dann hätte auch die Zellwand selbst mit dem Farbstoff eine Verbindung eingehen müssen.

Eingehende Untersuchungen haben nun ergeben, daß wir es bei den Färbungen mit substantiven Farbstoffen mit ausgesprochenen Adsorptionsverbindungen zu tun haben, wobei die Oberflächenattraktion im allgemeinen nur an der äußeren Oberfläche der Faser, in gewissen Fällen aber auch an der inneren, micellaren Oberfläche zur Wirkung gelangt.

Auch gewisse in der Druckerei übliche Prozesse widersprechen der chemischen Theorie. Es gelingt nämlich, durch oxydative, auch reduktive Prozesse beispielsweise substantive Färbungen zu zerstören. Man bedient sich dieser «Ätzprozesse», um örtlich auf substantiven Färbungen weiße Figuren zu erzeugen. Wäre nun die Färbung eine chemische Verbindung von Farbstoff und Faser, so könnten bei der Spaltung dieser Verbindung die ehemaligen Komponenten nicht ohne mehr oder weniger eingreifende chemische Veränderung wieder erhalten werden. Nun stellt sich aber heraus, daß, während der Farbstoff selbst weitgehend aufgespalten wird, das Substrat, hier die Baumwolle, keine Spur irgendeiner chemischen Beeinflussung zeigt.

Das *Experimentum crucis* oder die Trennung von Farbstoff und Substrat, und zwar so, daß beide Komponenten vollkommen intakt aus der Spaltungsprozedur hervorgehen, wurde im Jahre 1924 in vollkommen anderer Weise erbracht. Zwar hatte man schon früher, beispielsweise Indigofärbungen, durch Anwendung von Extraktionsmitteln, z. B. Eisessig, in die Komponenten zu trennen versucht, mußte aber jedesmal feststellen, daß insbesondere die Baumwolle durch die ziemlich lange Extraktion bei Siedetem-

¹⁰ GNEHM und RÖTHELI, Diss. Zürich (1898).

¹¹ Ch. Ztg. p. 169 und 182 (1912).

peratur des Eisessigs merkliche chemische Veränderungen erlitt.

Im Jahre 1924 nun machte der Verfasser mit RUPERTI¹² zusammen die merkwürdige Beobachtung, daß, wenn Indigofärbungen auf Baumwolle in Wasser 1—2 Stunden unter Druck erhitzt werden, die Faser sich vollkommen entfärbt. Nimmt man sie nun zur eingehenden Untersuchung unter das Mikroskop, so findet man, daß die Baumwolle, welche vor dieser Prozedur keine Spur von Farbstoff im Lumen erkennen ließ, jetzt wohl ausgebildete große Kristalle von Indigo im zentralen Kanal zeigt. Während die Indigofärbung auf Baumwolle reinoberflächlich bleibt, scheint also der Farbstoff während der gekennzeichneten Behandlung in Wasser unter Druck bei etwa 105—110° C die wohl unter diesen Bedingungen quellende Zellwandung in hochdisperssem Zustand passiert zu haben und im Lumen wiederum zu den genannten großen Kristallen zusammengetreten zu sein. Daß es sich um Indigokristalle handelte, konnte einwandfrei nachgewiesen werden, ebenso daß die Cellulose der Baumwolle nicht die geringste Veränderung erlitten hatte.

Damit war der einwandfreie Beweis erbracht, daß zunächst die Indigofärbung auf Baumwolle keine chemische Verbindung von Faser und Farbstoff darstellt. Wie die Wanderung des Farbstoffs durch die Zellwand erfolgt, ist noch unaufgeklärt, ebenso warum der wandernde Indigo sich in diesen schön ausgebildeten Kristallen im Lumen sammelt. Daß diese Untersuchungen weiterentwickelt wurden, war bei der Bedeutung der Sache hinsichtlich der Beurteilung der Verhältnisse Faser—Farbstoff selbstverständlich.

Zunächst zeigten alle Küpenfarbstoffe dieses Verhalten, wobei allerdings die «physikalische Kondensation», wie dieser Vorgang benannt wurde, nicht bei allen Farbstoffen dieser Kategorie in gleich prompter Weise eintrat. Das anthrachinoide Indanthrenblau RS z. B. konnte in seinen Färbungen nur unter rigorosen Bedingungen in Glycerin, 2 Stunden bei 200° C erhitzt, kondensiert werden.¹³ Im Laufe der Untersuchungen ist es dann auch gelungen, alle Küpenfärbungen zur Kondensation zu bringen.

Wie steht es nun aber mit den anderen Farbstoffgruppen? Schon bei Beginn dieser Untersuchungen, die der Verfasser damals mit RUPERTI ausführte, wurde diese Kondensation, bei Färbungen in unlöslichen Azofarbstoffen, Pararot und Naphtylaminbordeaux beobachtet. In der Folge zeigte sich, daß alle die unlöslichen Azofarbstoffe in ihren Färbungen sehr leicht kondensiert werden können.¹⁴ Auch hier erhält man die Farbstoffe im Lumen in zum Teil hervorragend schön ausgebildeten Kristallformen.

Für die substantiven Färbungen waren zum vorneherein keine charakteristischen Kristallbilder zu erwarten, da diese Produkte bekanntlich nur selten zur Kristallisation zu bringen sind. Trotzdem tritt hier unter den bekannten Bedingungen Kondensation ein, die sich in der Weise äußert, daß die vordem vollkommen homogene Färbung inhomogen wird, auf der Oberfläche der Faser zu größeren Aggregaten zusammentritt und das Bild einer groben Auflagerung darbietet. Ja, es ist sogar gelungen, eine Färbung in Chromgelb einwandfrei zur Kondensation zu bringen, also ein mineralisches Pigment. Färbungen, wie die vorbehandelten, werden als «Appositionsfärbungen» bezeichnet, d. h. es sind Färbungen, bei denen die Hauptmasse des Farbstoffs der Faseroberfläche aufliegt.

Wie steht es nun aber mit den «Intuszeptionenfärbungen», bei denen der Farbstoff in der Faser vollkommen gleichmäßig verteilt ist? Hier kommt zunächst die basische Färbung in Frage, z. B. Methylenblau. Von derselben wissen wir aber, daß die basischen Farbstoffe an sich keine Affinität zur Cellulosefaser haben, sondern durch Beizen, Mittelsubstanzen, im vorliegenden Falle Gerbstoffe, auf dem Substrat befestigt werden müssen. Hier ist von vorneherein an eine Verbindung von Cellulose und Farbstoff im chemischen Sinne nicht zu denken; die Verbindung vollzieht sich allerdings in der Faser, aber mit den dort abgelagerten Mittelsubstanzen.

Was nun die Beizenfärbungen, deren Prototyp das Alizarinrot, anbelangt, so konnte auch hier einwandfreie Kondensation nachgewiesen werden, obwohl beim Charakter dieser Farblacke die Bildung von Kristallen nicht zu erwarten war.

Aus dem Mitgeteilten läßt sich nun für die Färbungen auf vegetabilischem Material mit Recht behaupten, daß keine dieser Färbungen auf einer chemischen Umsetzung von Fasermaterial und Farbstoff beruht. Es wird damit einem jahrhundertelangen Streit endgültig ein Ende gemacht. Wo es gelingt, durch rein physikalische Mittel in irgendeiner Weise in Vereinigung getretene Substanzen so zu trennen, daß die Komponenten als solche wieder aus der Trennung hervorgehen, hat eine chemische Verbindung nicht stattgefunden.

Wie verhalten sich nun aber die animalischen Fasern? Hier mußte natürlich die Arbeitsmethode geändert werden. Wolle löst sich bekanntlich in Wasser unter Druck; Wasser ist als Kondensationsmedium also nicht zu brauchen. Hier hat sich Glycerin als Kondensationsmittel bewährt. Damit konnte eine Kondensation von Küpenfärbungen auf Wolle einwandfrei erreicht werden, doch erfolgt die Kondensation nicht so leicht wie auf Baumwolle, da die Struktur der Wolle, die aus einzelnen Zellen aufgebaut ist, der Wanderung der Teilchen Widerstand entgegensetzt. Die Teilchen lagern sich vorzugsweise

¹² Melliand Textilber., p. 189 (1925).

¹³ OKANY-SCHWARZ, Diss. Zürich 1934.

¹⁴ RUPERTI, Melliand Textilber., p. 942 (1927).

an den Begrenzungen der Schuppenzellen ab, so daß die anfangs vollkommen homogene Färbung einer sehr inhomogenen Platz macht. Für die saure Färbung auf Wolle konnte eine Kondensation nicht erreicht werden, ebensowenig bei einer Färbung in Neolanfarbstoffen.

Schl u ß f o l g e r u n g e n

Wenn wir nun das Fazit aus allen diesen Feststellungen ziehen, so können wir sagen, daß die Färbungen mit allen Farbstoffkategorien auf Baumwolle auf rein physikalischen Vorgängen und keinesfalls auf chemischen Umsetzungen beruhen. Das gilt generell für alle vegetabilischen Fasern.

Bei der Wolle sind die Küpenfärbungen sicher nicht auf chemische Reaktionen zwischen Wollsubstanzen und Farbstoff zurückzuführen. Bei den Resultaten beim Versuch der Kondensation von sauren Wollfarbstoffen, wozu gewissermaßen auch die Neolanfarbstoffe gehören, darf angenommen werden, daß hier chemische Vorgänge der Färbung zugrunde liegen.

Durch das Mittel der physikalischen Kondensation ist es also gelungen, Licht in die verworrenen Verhältnisse zwischen Farbstoff und Faser zu bringen und das Endprodukt dieser oft recht komplizierten Prozesse, die Färbung, ihrer eigentlichen Natur nach zu erkennen.