# Farbstoffe eine Übersicht

Dr. Horst Berneth

überreicht durch BAYER AG, Leverkusen

Alle Rechte vorbehalten außer schulinterner Vervielfältigung
Aktualisierte Ausgabe 2001

# Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	2
1.1. Definition	
1.2. Historie	3
1.3. Wirtschaftliche Bedeutung	8
2. Textile Anwendung	9
2.1. Baumwolle	9
2.1.1. Die Faser	9
2.1.2. Substantive Farbstoffe	9
2.1.3. Küpenfarbstoffe	11
2.1.4. Entwicklungsfarbstoffe	12
2.1.5. Beizenfarbstoffe	13
2.1.6. Reaktivfarbstoffe	15
2.2. Polyester	19
2.2.1. Die Faser	
2.2.2. Färberei	19
2.2.3. Transferdruck	
2.3.1. Die Faser	
2.3.2. Säurefarbstoffe	
2.3.3. Chromfarbstoffe	
2.3.4. Metallkomplexfarbstoffe	
2.3.5. Reaktivfarbstoffe	
2.3.6. Beizenfarbstoffe	
2.4. Polyamid	
2.4.1. Faser	
2.4.2. Anionische Farbstoffe	
2.4.3. Dispersionsfarbstoffe	
2.4.4. Differential Dyeing	
2.5. Polyacrylnitril	
2.5.1. Die Faser	
2.5.2. Färberei	
2.6. Weißtöner	
2.0. Weibtoliei	
3. Nichttextile Anwendung	37
3.1. Papier	
3.1.1. Allgemeines	
3.1.2. Anionische Farbstoffe	
3.1.3. Kationische Farbstoffe	
3.2. Leder	
3.2.1. Allgemeines	
3.2.2. Färberei	
3.3. Kunststoffe	
3.3.1. Allgemeines	
3.4. Lacke	
3.4.1. Allgemeines	
3.4.2. Pigmente	4/
3. A. EDDICHOUM LIVES	711

3.5.1. Allgemeines	. 50
3.5.2. Sensibilisatoren	. 51
3.5.3. Farbbildner	
3.5.4. IR-Farbstoffe	. 56
3.5.5. Photochrome Farbstoffe	. 58
3.5.6. Nichtlineare Optik	
4. Ausblick	. 64
5. Experimente	. 66
Sicherheit	. 66
Gefahrensymbole und Gefahrenbezeichnung	. 67
Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)	
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	. 69
Wassergefährdungsklasse	. 70
Allgemeines zu den Versuchspaketen 1 und 2	.71
Versuchspaket 1	
Herstellung eines Diazoniumsalzes und pH-abhängige Kupplung auf H-Säure	. 72
Versuchspaket 2	. 74
Herstellung eines Diazoniumsalzes, Kupplung auf Chicago-Säure SS und Kupferkomplex o	des
Azofarbstoffs	. 74
Herstellung der Diazoniumsalzlösung	. 75
Kupplung auf Chicago-Säure SS	. 75
Kupferkomplex des Azofarbstoffs	. 75
Allgemeines zu den Versuchspaketen 3 und 4	
<u>Versuchspaket 3</u>	
Hemicyanin-Farbstoff durch Kondensation	
<u>Versuchspaket 4</u>	
Allgemeines zu Versuchspaket 5	
Versuchspaket 5	
Chromatographie	
Allgemeines zu den Versuchspaketen 6 bis 10	
<u>Versuchspaket 6</u>	
Reaktivfärbung von Baumwolle	
Versuchspaket 7	
Küpenfärbung von Baumwolle	
Versuchspaket 8	
Färbung von Baumwolle mit dem Kupfer-Phthalocyanin-Komplex	
Versuchspaket 9	
Beizenfärbung von Baumwolle	
Versuchspaket 10	
Weißtönung von Baumwolle	
Allgemeines zum Versuchspaket 11	
Versuchspaket 11 Färbung von Polyester-Fasern	.01
Allgemeines zu den Versuchspaketen 12 und 13	
Versuchspaket 12	
Versuchspaket 13	
Differential Dyeing von Polyamid	
Allgemeines zum Versuchspaket 14	
1 ingemence zum versuenspaket 17	. 70

Versuchspaket 14	90
Färbung von Polyacrylnitril-Fasern mit Methinfarbstoffen aus den Versuchspaketen 3 und	4
	90
Allgemeines zum Versuchspaket 15	91
Versuchspaket 15	
Anionisch substantive Färbung von Papier	91
Allgemeines zum Versuchspaket 16	92
Versuchspaket 16	92
Versuche mit Farbbildnern	92
6. Vorschläge zur Entsorgung der bei den Versuchen entstandenen Abfälle mit	
Entsorgungssätzen	93
W XX *, 003 3 X *,	0.6
7. Weiterführende Literatur	96
7.1. Farbe, allgemein	96
7.2. Farbstoffe, allgemein	
7.3. Technische Farbstoffe	
7.4. Naturfarbstoffe	
7.5. Spezielle Farbstoffe	
7.6. Färberische Anwendungen	
7.7. Functional Dyes	
8. Stichwortverzeichnis	100



# 1. Einführung

#### 1.1. Definition

Farbstoffe sind chemische Stoffe, die mit Licht in Wechselwirkung treten, wobei besonders der Teil des Lichts von Interesse ist, der vom menschlichen Auge wahrgenommen werden kann. Dies ist der Bereich zwischen 400 und 800 nm. Durch Absorption, Emission oder Reflexion bestimmter spektraler Anteile dieses Lichts durch die Farbstoffe wird der Farbeindruck auf der Netzhaut verändert, man sieht farbig.

Hier sollen uns nur die Farbstoffe interessieren, die dem Bereich der organischen Chemie entstammen. Solche chemischen Stoffe bestehen im Wesentlichen aus Ketten und Ringen von Kohlenstoffatomen, die ihrerseits mit anderen Atomen, vorzugsweise Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, verknüpft sind. In den Ketten und Ringen können einzelne Kohlenstoffatome auch durch Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome ersetzt sein.

Für eine Wechselwirkung mit sichtbarem Licht müssen leicht anregbare Bindungselektronen vorhanden sein. Diese entstammen in der Regel durchkonjugierten  $\pi$ -Orbitalen, die über weite Teile des Moleküls, den Chromophor, verteilt sind. Ein solcher ausgedehnter  $\pi$ -Chromophor wird in der üblichen Formelschreibweise durch sich abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen wiedergegeben.

Zur Verstärkung der Wechselwirkung mit dem Licht ist ein solcher Chromophor normalerweise mit bestimmten Substituenten versehen, die den Reihen der Donatoren und Acceptoren entstammen und in der Regel Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten. Diese Substituenten nennt man Auxochrome.

Typische Farbstoffstrukturen sind im Folgenden zusammengestellt:

Azofarbstoff

polycyclischer Farbstoff

Methinfarbstoff

Hauptsächlich aus historischen Gründen, aber auch weil sie sich in ihrer Chemie unterscheiden, teilt man die Farbstoffe in Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe und polycyclische Farbstoffe ein. Teilweise sind die Übergänge fließend.

#### 1.2. Historie

Farben sind keine Erfindung des Menschen, Farben hat die Natur in ihrem Vorrat. Neben den Farben von Himmel und Gestein ist vor allem die Welt der Pflanzen bunt. Während hier einige Farbstoffe zum unmittelbaren Leben benötigt werden, z. B. der im Chlorophyll enthaltene grüne Farbstoff, setzen Pflanzen Farben zur Identifikation, zu Abschreckung oder Anziehung von Tieren gezielt ein. Sie sichern damit ihr akutes Überleben und ihre Fortpflanzung.

Auch bei Tieren spielen Farben eine wichtige Rolle, die der bei Pflanzen nicht unähnlich ist. Wer wie der Mensch von Natur aus eher wenig farbig ist, kann hier durch Bemalen oder bunte Kleidung nachhelfen.

So ist es zu verstehen, dass der Mensch schon sehr früh Farbe in seine unmittelbare Umgebung gebracht hat. Neben ästhetischen Gesichtspunkten stand hier im Wesentlichen die Beeinflussung der Überlebenschancen im Rahmen ritueller Handlungen im Vordergrund. Aus der Zeit zwischen 40 000 und 10 000 v. Chr. sind Höhlenmalereien bekannt, die den Menschen vermutlich als Zauber für die Jagd dienten. Rot, die Farbe des Blutes, schützte Häuser, Gebrauchsgegenstände und Vorratsgefäße und letztlich auch den Leichnam eines Toten in einer Welt böser Geister. Hierfür wurden vorwiegend Farben mineralischer Herkunft verwendet. Diese sind auch geeignet zum Herstellen von Körperfarben und Schminken, nicht aber zum Färben von Textilien.

Wann zum ersten Mal Textilien gefärbt wurden, lässt sich heute nicht mehr mit Sicherheit feststellen. Die ältesten Funde gehen auf die jungsteinzeitliche Siedlung Çatal Hüyük in Anatolien zurück. Von dort stammen Gewebefragmente aus dem 6. vorchristlichen Jahrtausend, bei denen es sich zweifelsfrei um gefärbte Wolle handelt. Nach Tränken der Faser mit Aluminium- oder Eisensalzen, den sog. Beizen, wurde schließlich mit pflanzlichen Extrakten gefärbt.

Als Quelle für Farbstoffe zum Färben von Wolle und Seide, von Leinen und Baumwolle, dienten von alters her Blätter, Blüten, Früchte, Rinden, Wurzeln, Hölzer, ganze Pflanzen, verschiedene Meeresschnecken und Schildläuse. Die Qualität der daraus gewonnenen Farbstoffe variierte je nach Quelle und Verarbeitung.

Um 2 000 vor Chr. existierte in China bereits eine richtige Färbertradition. Man kannte Indigo (aus *Indigofera anil*) und Kermes (aus einer Schildlaus). In Ägypten ist die Verwendung von Indigo, Krapp (feingemahlene Wurzel von *Rubia tinctorum*) und Saflor (Blüte der Färberdistel *Carthamus tinctorius*) um 2 500 bis 2 000 v. Chr. nachgewiesen. Bei den Phöniziern war um 1 500 v. Chr. vor allem das Färben mit Purpur aus der Meeresschnecke *Murex brandaris* geläufig, wobei aus 12 000 Schnecken nur etwa 1 g Farbstoff gewonnen werden konnte. Zur Zeit Christi Geburt existierte bei den Römern bereits eine große Färbeindustrie, wie Beispiele aus Pompeji zeigen.

Im Mittelalter wurden im Wesentlichen die seit alters her bekannten Farbstoffe wie Kermes und für exklusive Zwecke Purpur verwendet. Gelb wurde mit Wau (*Reseda luteola*) und Blau mit Färberwaid (*Isatis tinctoria*) gefärbt. Das farbstärkere ostindische Rotholz verdrängte offenbar den Krapp. In Deutschland war das Färben den Färberzünften vorbehalten, die die strenge Einhaltung der verwendeten Farbstoffe und Färbeverfahren überwachten. Neue, ergiebige Farbstoffquellen wurden mit der Entdeckung Amerikas erschlossen (Rotholz, Gelbholz, Blauholz). Der Seeweg nach Indien ermöglichte den Import von Indigo, der dem aus Färberwaid gewonnenen überlegen war. Folglich ging der Waidanbau deutlich zurück. Cochenille, die getrockneten Weibchen der Schildlaus *Coccus cacti*, ergab ein besseres Rot als Kermes. Krapp kam erst in neuerer Zeit wieder auf und erlebte im 18. Jahrhundert eine Blüte.

Ohne Wissen um die chemische Beschaffenheit ihrer Farbmittel und ohne Kenntnisse der benutzten Färbemechanismen, erbrachten die Färber hervorragende coloristische Leistungen, wenngleich die Echtheit der Farbstoffe nach heutigen Ansprüchen weitgehend zu wünschen übrig ließ. Die Gewinnung der Farbstoffe war umständlich und aufwendig, das Färben ebenfalls. Daran änderte sich bis ins 19. Jahrhundert nichts.

Erst ein Abfallprodukt der Gasanstalten, die aus Steinkohle Koks zur Eisenverhüttung und Gas für Beleuchtungszwecke herstellten, der Steinkohlenteer, brachte neue Impulse und eine revolutionäre Entwicklung der Farbstoffe. 1834 isolierte F. F. Runge aus dem lästigen Teer einen öligen Stoff, das Anilin, das mit verschiedenen Oxidationsmitteln unterschiedliche Farben annahm. A. W. von Hofmann wies 1845 Benzol als Hauptbestandteil der leicht siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers nach und konnte daraus auf chemischem Wege Anilin herstellen.

Sein Assistent W. H. Perkin erhielt den Auftrag, aus Anilin mit Oxidationsmitteln Chinin herzustellen, ein Auftrag, der nie erteilt worden wäre, hätte man damals Vorstellungen von der chemischen Struktur des Chinins gehabt. 1856 konnte er aus dem schwarzen Reaktionsprodukt einen brillanten roten Farbstoff in geringen Mengen isolieren, das Mauvein. Dieser Farbstoff sollte der erste industriell produzierte Synthesefarbstoff werden. Perkin gründete eigens dafür eine Fabrik im Jahre 1857.

$$H_3C$$
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 
 $H_2$ 
 $H_3C$ 
 $H_4$ 
 $H_5O_4$ 
 $H_5O_4$ 

Zeitgleich mit der Entdeckung Perkins fand E. Nathanson das Fuchsin, das drei Jahre später von E. Verguin durch Oxidation von toluidinhaltigem Anilin technisch hergestellt wurde und G. Williams bei Arbeiten mit Chinolin, das durch Lepidin verunreinigt war, das Cyanin, das diesen Namen wegen seiner leuchtend blauen Farbe erhielt.

Mit diesen drei Farbstoffen waren wichtige Grundtypen der Klasse der Methinfarbstoffe gefunden worden.

In den Jahren 1858/60 begründete P. Grieß mit der Entdeckung der Diazotierung von aromatischen Aminen und ihrer Kupplung auf elektronenreiche Aromaten die Klasse der Azofarbstoffe, die sich auf Grund ihrer synthetischen, coloristischen und anwendungstechnischen Variationsmöglichkeiten zur umfangreichsten Gruppe der organisch-synthetischen Farbmittel entwickelte. Daraus ließen sich Farbstoffe entwickeln, mit denen erstmals Baumwolle ohne vorherige Beize direkt gefärbt werden konnte, z B. das Kongorot.

In der Folgezeit wurden diese Farbstoffklassen in verschiedener Weise variiert. Zur Aufklärung ihrer Strukturen und damit zur Ermöglichung einer gezielten Erforschung sollte jedoch noch einige Zeit vergehen.

Erst 1863 veröffentlichte A. Kekulé seinen Benzoltraum. Auf dieser Basis konnten E. und O. Fischer 1876 die Strukturen der Fuchsinfarbstoffe aufklären. Es dauerte bis 1906, bis W. König die richtige Konstitutionsformel für das Cyanin vorstellte. Damit war auch der Weg geebnet, die Strukturen der antiken Farbstoffe aufzuklären. 1868 führten C. Graebe und D. T. Liebermann den Farbstoff des Krapps, das Alizarin, auf das im Steinkohlenteer vorkommende Anthracen zurück. Trotz falscher Vorstellungen von dessen Struktur entwickelten sie zusammen mit H. Caro bei der BASF auf dieser Basis ein technisches Verfahren für diesen Beizenfarbstoff, das dazu führte, dass 1880 weltweit praktisch alle Krappkulturen aufhörten zu existieren.

A. von Baeyer fand 1870 die erste Synthese für Indigo, obwohl es ihm erst 1883 gelang, dessen chemische Struktur aufzuklären. 1897 begann die BASF nach einem von K. Heumann gefundenen Verfahren diesen wichtigen Farbstoff zu produzieren. 1909 konnte P. Friedländer den Farbstoff der Könige, den antiken Purpur als 6,6'-Dibromindigo entmystifizieren. Beide Farbstoffe gehören den Küpenfarbstoffen an, die mit Reduktionsmitteln in eine wasserlösliche Form überführt werden müssen und auf der Faser mit Luft wieder den Farbstoff zurückbilden.

1877 erhielt H. Caro das erste deutsche Reichspatent auf dem Farbengebiet für das von ihm entdeckte Methylenblau.

# 1.3. Wirtschaftliche Bedeutung

In den folgenden Jahrzehnten wurden die vorhandenen Farbstoffsortimente weiterentwickelt. Neue Chromophore und neue Farbstoffklassen kamen hinzu. Zu den natürlichen Fasern wie Wolle, Seide, Leinen und Baumwolle kamen synthetische Fasern und Kunststoffe, für die jeweils geeignete Farbstoffe gefunden werden mussten.

Heute stehen etwa 7000 verschiedene Individuen zur Verfügung, die auf den speziellen Einsatzzweck abgestimmt sind.

1990 wurden weltweit 40 Mio. t Textilfasern erzeugt und eingefärbt. Mit 22 Mio. t deckt die Baumwolle mehr als die Hälfte des Bedarfs ab. Die Polyesterfaser ist mit 8.8 Mio. t die zweitgrößte Einzelfaser und gleichzeitig die bedeutendste Synthesefaser. Wolle, Polyamid und Polyacrylnitril teilen sich den Rest.

Zum Färben dieser Fasern wurden 545.000 t Textilfarbstoffe verbraucht. Davon werden allein 2/3 für die Baumwolle eingesetzt, von denen nur etwa 1/4 von den modernen Reaktivfarbstoffen getragen wird. Die restlichen Baumwollfarbstoffe entstammen den Direktund Küpensortimenten, also Weiterentwicklungen von Farbstoffklassen, die bereits aus der Anfangszeit der synthetischen Farbstoffe oder gar der Antike bekannt sind.

Vergleichsweise wenig, nämlich 46.000 t Farbstoffe, wurden zum Färben von Papier verwendet.

Der Gesamtverbrauch von organischen Farbmitteln weltweit, der neben den genannten Farbstoffen beispielsweise auch Weißtöner und organische Pigmente für Lacke u.a. enthält, betrug 1 Mio. t mit einem Gesamtwert von 22 Mrd. DM.

Es handelt sich dabei um einen bedeutenden Markt und Wirtschaftszweig, der mit veränderter Produktions- und Anwendungstechnik und durch die ökologische und toxikologische Herausforderung auch in Zukunft Fortschritte auf dem Farbmittelgebiet ermöglichen wird.

Die grundlegenden wirtschaftlichen Veränderungen der letzten Jahre, insbesondere der enorme Preisdruck durch die Schaffung von Kapazitäten vor allem in Fernost, machte allen Farbstoffherstellern bei den großen Standardprodukten mit abgelaufenem Patentschutz (Commodities) zu schaffen. Auch die textilverarbeitende Industrie wanderte in zunehmendem Maße in Billiglohnländer ab, die häufig auch noch einen Standortvorteil als Faserproduzenten (besonders bei der Baumwolle) haben.

Die traditionellen Farbstoffhersteller reagierten unterschiedlich auf diese Veränderung im Markt. Ertragsschwache Sortimente wurden aufgegeben. DuPont trennte sich ganz von der Farbstoffproduktion, ICI gliederte sie als Zeneca aus. Sandoz und Ciba-Geigy trennten die sogenannten Life-Sciences vom übrigen Chemiegeschäft, dem auch die Farbmittel zugehören (→ Clariant, → Ciba Specialty Chemicals). Einen anderen Weg gingen Bayer und Hoechst. Sie konzentrierten und vereinigten ihre Textilfarbstoffaktivitäten in dem Gemeinschaftsunternehmen DyStar.

# 2. Textile Anwendung

#### 2.1. Baumwolle

### 2.1.1. Die Faser

Für die mengenmäßig dominante Baumwolle, zu der auch die weniger bedeutenden anderen Cellulosefasern wie Cellulose-Regeneratfasern (Viskosezellwolle), Leinen, Jute und Kokosfasern gehören, gibt es fünf grundsätzlich verschiedene Färbeverfahren, für die jeweils geeignete Farbstofftypen entwickelt wurden und auch heute noch in Sortimenten bereitgestellt werden. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass die Farbstoffe oder geeignete Farbstoffvorläufer wasserlöslich sind und beim Färbeprozess in eine mehr oder weniger unlösliche Form überführt werden, so dass sie beim Waschen möglichst nicht mehr von der Faser entfernt werden können.

#### 2.1.2. Substantive Farbstoffe

Substantive Farbstoffe sind meist Polyazofarbstoffe mit sauren Gruppen, die für die Wasserlöslichkeit sorgen. Ein Beispiel ist das bereits erwähnte Kongorot.

Die Anfärbung der Cellulosefaser, die mit ihren Glucoseeinheiten keine kovalente oder salzartige Bindung zu diesen Farbstoffen aufbauen kann, erfolgt über Dipolkräfte, van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und durch die Ausbildung von schwerlöslichen Farbstoffassoziaten in den Mizellen der Faser. Insgesamt ist die Bindung der Farbstoffe an die Faser nicht sehr stark, so dass solche Färbungen nicht besonders waschecht sind.

Die Farbstoffmoleküle für diese direkte Anfärbung der Cellulose sind meist relativ groß, langgestreckt und weitgehend planar. Nach empirischen Regeln müssen mindestens 8 konjugierte Doppelbindungen vorliegen. Das Molekül sollte mindestens 4 aromatische Ringe enthalten und eine ebensolche Anzahl Sulfonsäuregruppen.

Farbstoffe auf Basis des kanzerogenen Benzidins, wie das Kongorot, sind längst aus allen bedeutenden Sortimenten verschwunden und durch toxikologisch unbedenklichere Farbstoffe ersetzt worden.

gelb

rot

Vor allem im Blaubereich werden die Polyazofarbstoffe teilweise von Polyheterocyclen verdrängt.

# 2.1.3. Küpenfarbstoffe

In diese Klasse gehören neben dem auch heute noch in großen Mengen (Jeans) eingesetzten, aus natürlichen Quellen bekannten Indigo vor allem die Farbstoffe des INDANTHREN®-Sortiments.

Diese Farbstoffe tragen keine löslichmachenden Gruppen und sind so für eine direkte Färbung ungeeignet. Sie lassen sich jedoch unter alkalischen Bedingungen z. B. mit Natriumdithionit in die farblose oder deutlich heller gefärbte Leuko-Form (Küpe) reduzieren, deren Natriumsalze wasserlöslich sind und über eine ausreichende Substantivität verfügen, um auf die Cellulosefaser aufzuziehen. Eine anschließende Oxidation dieser verküpten Form auf der Faser z. B. mit Luftsauerstoff bildet den Farbstoff wieder zurück, der nun als unlösliches Pigment sehr nassechte und lichtechte, aber weniger reibechte Färbungen ergibt.

Wichtige Küpenfarbstofftypen leiten sich vom Anthrachinon ab, das in den teilweise stark kondensierten Ringsystemen als Baustein noch erkennbar bleibt.

# 2.1.4. Entwicklungsfarbstoffe

Wie bei den Küpenfarbstoffen wird auch bei den Entwicklungsfarbstoffen der Farbstoff auf der Faser in einer unlöslichen, pigmentartigen Form erzeugt. Im Gegensatz zu diesen erfolgt jedoch die Synthese des Farbstoffmoleküls aus geeigneten löslichen Vorprodukten unmittelbar auf der Faser.

Bei den NAPHTHOL AS<sup>®</sup>-Farbstoffen geschieht dies durch Kupplung stabiler Diazoniumsalze auf naphtholische Kupplungskomponenten. Letztere werden, häufig unter Mithilfe von Emulgatoren, aus wässriger Lösung auf die Faser aufgebracht. Anschließend wird die Faser in eine wässrige Lösung des Diazoniumsalzes getaucht, wobei rasch bei Raumtemperatur die Kupplung zum fertigen, unlöslichen Farbstoff erfolgt.

$$\begin{array}{c} CI \\ \\ CO \\ CH_3 \\ \\ H \end{array} + N \equiv N^{+} \\ CI^{-} \\ \\ CI^{-} \\ \\ \\ H \end{array}$$

Die mit dem Hämoglobin des Blutes und dem Chlorophyll in grünen Blättern verwandten Phthalocyanine, deren Struktur von R. P. Linstaed erst 1939 aufgeklärt wurde, bilden eine relativ neue Farbstoffklasse. Sie lassen sich auf der Cellulosefaser aus Amino-iminoisoindolenin in Gegenwart von Kupfer- oder Nickelsalzen erzeugen. Man erhält so klare und hochechte Blau- bis Grüntöne.

#### 2.1.5. Beizenfarbstoffe

Die Beizenfärbung ist wegen ihrer Umständlichkeit eigentlich nur noch von historischem Interesse, erlebt heute aber unter Liebhabern im kunsthandwerklichen Bereich eine wirtschaftlich wenig bedeutende Renaissance.

Bei der im 13. und 14. Jahrhundert in Kleinasien entwickelten "Türkischrot"-Färberei wurde die Baumwolle mit Fettsäuren getränkt, die aus angefaultem und mit Schafsmist versetztem Olivenöl bereitet wurden. Hierdurch ließ sich auf der Faser eine Tonerde- oder Alaunbeize fixieren, die mit einer Kreideaufschlämmung nachbehandelt wurde. Anschließend erfolgte der

eigentliche Färbeprozess, bei dem der Farbstoff pflanzlichen Ursprungs mit dem auf die Faser aufgebrachten Aluminium einen unlöslichen Komplex, einen sogenannten Farblack ausbildete. Ein geeigneter Farbstoff ist beispielsweise das Alizarin, der färbende Bestandteil des Krapps. Dann wurde die Ware gedämpft und mit aufgeschwemmtem, getrocknetem Kuhoder Schafsmist nachbehandelt.

Etwas weniger alchimistisch wurde die Verfahrensweise, als F. F. Runge ein mit Schwefelsäure umgesetztes Olivenöl zur Fixierung des Aluminiums einführte, das später durch das billigere Natriumsalz der mit Schwefelsäure veresterten Ricinolsäure ersetzt wurde. Die Behandlung mit Mist wurde durch eine Avivage mit Zinnsalzen verdrängt, wobei durch den zusätzlichen Einbau von Zinn die Echtheiten verbessert werden konnten. Alle anderen Färbeschritte wurden weitgehend unverändert beibehalten.

Erst kürzlich wurden bisher falsche Vorstellungen von der Struktur des Calcium-Aluminium-Alizarin-Komplexes korrigiert. In dem raumerfüllenden Komplex ist das Aluminium oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Ebenen der Alizarin-Liganden stehen aufeinander senkrecht.

Für billige Färbungen hoher Brillanz ohne Echtheitsansprüche, wie sie beispielsweise für Bühnenkostüme ausreichen, kann man Baumwolle mit kationischen Farbstoffen färben. Da diese selbst keine Affinität zur Cellulosefaser haben, muss auch hier die Faser gebeizt werden. Die Beize ist anionischer Natur (Tannin und Brechweinstein) und fixiert den Farbstoff durch Ausbildung schwerlöslicher Salze.

#### 2.1.6. Reaktivfarbstoffe

Bei den bisherigen Färbeverfahren wurden entweder Farbstoffe eingesetzt, die über relativ schwache Kräfte mit der Cellulosefaser wechselwirken, oder auf der Faser in unlöslicher Form abgeschieden werden. Eine feste kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Faser wurde in keinem Fall aufgebaut.

Hier setzt die 1954 von der englischen Firma ICI gefundene Reaktivfärberei an. Die Beobachtung, dass bestimmte Farbstoffe, die einen Dichlortriazin-Rest tragen, unter alkalischen Färbebedingungen überraschend waschechte Färbungen lieferten, wurde richtigerweise so gedeutet, dass über diesen Dichlortriazin-Rest eine kovalente Bindung zur Cellulose aufgebaut wird. Die Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten der Cellulose verdrängen im Sinne einer nukleophilen Substitution am Triazin einen der Chlorreste und bauen so eine stabile esterartige Bindung auf. Obwohl die Reaktion in Wasser stattfindet, dominiert die Verknüpfung mit der Faser gegenüber der hydrolytischen Abspaltung eines Chlorrests. Ursache hierfür ist die räumliche Nähe zwischen Faser und Farbstoff, der aufgrund einer gewissen Restsubstantivität (vgl. 2.1.1.) und durch Salzzusatz eine lockere Bindung mit der Faser eingeht wie auch die höhere Nukleophilie der OH-Gruppe der Glucose verglichen mit dem Wassermolekül.

Dennoch ist die Hydrolyse des Reaktivfarbstoffs immer eine ernst zu nehmende Nebenreaktion, da das Hydrolyseprodukt nur ungenügend auf die Faser aufzieht, durch Seifungsschritte komplett abgewaschen werden muss und letztlich als Abfall im Abwasser auftritt, aus dem es entfernt werden muss. Die Ökonomie und Ökologie der Reaktivfärbung hängt also stark von der sogenannten Fixierausbeute ab. Damit ist der prozentuale Anteil der im Färbebad angebotenen Farbstoffmenge gemeint, der kovalent an die Faser gebunden wird.

Mit Reaktivfarbstoffen gefärbte Baumwolle zeichnet sich gegenüber substantiv gefärbter durch eine viel bessere Waschechtheit aus. Gegenüber mit Küpenfarbstoffen gefärbter Baumwolle bestechen das einfachere Färbeverfahren, die bessere Kombinierbarkeit und die höhere Farbstärke. Mit keiner der genannten Farbstoffgruppen lassen sich so brillante Färbungen erzielen wie mit Reaktivfarbstoffen. Ursache ist die geringe Molekülgröße der Reaktivfarbstoffe (einfache Monoazo- oder Anthrachinonfarbstoffe), die eine schmale Absorptionsbande ermöglicht, während Substantiv- und Küpenfarbstoffe sehr ausgedehnte Chromophore benötigen, um die erforderliche Substantivität der Farbstoffe oder ihrer Küpe zur Cellulosefaser aufzubauen.

Nach der Entdeckung der Reaktivfärberei setzten bei allen Farbenfabriken umfangreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ein, um andere Reaktivhakensysteme zu finden, die

weniger hydrolyseempfindlich sind und festere Bindungen zur Cellulose eingehen. So können heute die Färbetemperaturen im Bereich zwischen 20 und 103 °C eingestellt werden. Die tieferen Temperaturen sind aus Energiegründen vor allem wichtig für Färbungen aus langer Flotte (großes Volumen im Verhältnis zur Fasermenge), während im Textildruck durch Dämpfen bei hohen Temperaturen fixiert wird.

Als Reaktivhaken haben sich halogensubstituierte Heterocyclen und Vinylsulfone (die im Färbebad über Eliminierungsreaktionen entsprechender Vorstufen gebildet werden) durchgesetzt.

F NH NHR F SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>H 
$$\rightarrow$$
 F SO<sub>2</sub>-CH=CH SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

Reaktivfarbstoffe mit zwei Reaktivhaken (bifunktionelle Farbstoffe) sind in den letzten Jahren aus ökologischen und ökonomischen Gründen immer wichtiger geworden, da sie zu Fixierausbeuten von 90 % und mehr führen. Eine Verbesserung der Fixierausbeute um nur 10 % auf 90 %, wie sie von monofunktionellen Reaktivfarbstoffen erreicht wird, führt nämlich zu einer Verringerung der Abwasserbelastung durch Hydrolysat um 50 %.

Als Chromophore für Reaktivfarbstoffe kommen prinzipiell alle bekannten Chromophore in Frage. Dennoch werden 75 % von Azofarbstoffen gestellt, mit denen praktisch alle Nuancen von Gelb bis Schwarz abgedeckt werden können. Im Blau-, Türkis- und Grünbereich sind zusätzlich Anthrachinone, Triphendioxazine, Formazane und Phthalocyanine wichtig, wobei vor allem der Triphendioxazin-Chromophor durch seine hohe Farbstärke und Brillanz wertvoll ist.

Me = Ni: grün

blau

x+y+z=4

# 2.2. Polyester

#### 2.2.1. Die Faser

Die Polyesterfaser ist die bedeutendste Synthesefaser. Sie wird durch Polykondensation von Terephthalsäure und Ethylenglycol (Polyethylenterephthalat, PET) hergestellt. Von den fürberischen Aspekten her verwandt sind zwei halbsynthetische Fasern, nämlich die heute nicht mehr bedeutsame Acetatseide (Cellulose-2½-Acetat) und das Triacetat (Triacetylcellulose).

Die Polyesterfaser ist als Einzelfaser und besonders als Mischfaser für Baumwolle von Bedeutung, da die Anbaufläche für Baumwolle begrenzt ist und auch die Festigkeit der reinen Baumwollfaser für bestimmte Anwendungen nicht ausreicht.

#### 2.2.2. Färberei

Polyethylenterephthalat und die Acetate der Cellulose sind polymere Ester, die keinerlei funktionelle Gruppen aufweisen, an die Farbstoffe kovalent oder auch salzartig gebunden werden könnten. Zur Färbung dieser Materialien sind Farbstoffe geeignet, die sich in diesem relativ unpolaren Medium gut lösen, die also selber auch wenig Polarität aufweisen und die nicht zu große Moleküle besitzen. Solche Farbstoffe sind aber in Wasser praktisch unlöslich und werden, da aus Wasser gefärbt wird, in Gegenwart von Dispergiermitteln so fein gemahlen, dass sie als stabile Dispersion feinster Teilchen in Wasser eingesetzt werden können. Sie tragen deshalb auch den Namen Dispersionsfarbstoffe. Beim Färbeprozess bei 100 °C oder unter Druck bei 130 °C ziehen diese feinen Farbstoffteilchen auf die Oberfläche der Faser auf und diffundieren dann in das Innere der Faser hinein, sie lösen sich in der Faser.

Da die Farbstoffe im Polyester nur gelöst und nicht fest gebunden sind, neigen sie dazu, beim Waschen oder bei höherer Temperatur, z. B. beim Thermofixieren bei etwa 200 °C, aus der Faser zu migrieren oder zu sublimieren und dabei farbloses oder andersfarbiges Begleitgewebe anzuschmutzen. Hier waren umfangreiche Optimierungsarbeiten erforderlich, um beispielsweise in Cyanalkyl- und Acetoxyalkyl-Gruppen geeignete Substituenten zu

finden, die für eine ausreichend geringe Migration und Sublimation sorgen, ohne das Ziehvermögen und die Lichtechtheit der Farbstoffe negativ zu beeinflussen.

In neuerer Zeit entwickelte sich die Polyesterfaser hin zu immer dünneren Fasern. Ein besonderer seidenähnlicher Glanz und ein weicher Griff des Textilguts sind die gewünschte Folge. Sport- und Freizeitkleidung kommen als Einsatzgebiete in Betracht. Solche feinen Fasern erfordern aufgrund ihrer viel größeren Oberfläche bessere Waschechtheit und für die erwähnten Einsatzzwecke unter extremen Wettereinflüssen beispielsweise auch eine sehr hohe Lichtechtheit.

Farbstoffe zum Färben von Polyester entstammen praktisch allen Farbstoffklassen. Dominant sind Azofarbstoffe, die in sämtlichen Nuancenbereichen von Gelb bis Schwarz vertreten sind und die farbschwächeren Anthrachinon- und Nitrofarbstoffe verdrängen.

Dennoch sind Anthrachinone im brillanten Rot- und Blaubereich wichtig, die billigen Nitrofarbstoffe und die farbstarken Hydrazonfarbstoffe im Gelbbereich. Methinfarbstoffe finden im Gelb- und Rotbereich Anwendung und zeichnen sich vor allem durch ihre brillanten Töne aus, die, wenn sie auch noch fluoreszierend sind, zu den besonders im Sportbekleidungssektor gern eingesetzten Leuchtfarben führen.

Bei den Azofarbstoffen lässt sich in beeindruckender Weise zeigen, wie stark der Farbton bei gleicher Grundstruktur von elektronenanziehenden und elektronenschiebenden Resten beeinflusst wird.

Die Cyanogruppen in o-Stellung zur Azobrücke werden durch nukleophile Substitution an entsprechenden halogensubstituierten Azofarbstoffen eingeführt.

In neuerer Zeit wurden durch Verwendung heterocyclischer Komponenten Azofarbstoffe gefunden, die klarere und brillantere Färbungen liefern. Zusätzlich ist die Farbstärke erhöht, so dass die gleiche Farbtiefe unter Verwendung geringerer Farbstoffmengen wirtschaftlicher und umweltverträglicher gefärbt werden kann.

#### 2.2.3. Transferdruck

Während Farbstoffe zum Färben von Polyester, wie schon erwähnt, wasch- und sublimierecht sein müssen, lassen sich besonders leicht sublimierende Dispersionsfarbstoffe zum Bedrucken solcher Gewebe einsetzen. Hierzu druckt man solche Farbstoffe mit einem beliebigen Verfahren auf Papier. Dieses Papier bringt man dann in Kontakt mit einem weißen Gewebe aus Polyesterfaser und erhitzt von der Papierseite her auf 180-220 °C. Dabei sublimieren oder diffundieren ("transferieren") die Farbstoffe vom Papier in die Faser hinein und ergeben so einen vorbildgetreuen, u. U. sogar fotografisch genauen, konturenscharfen Thermoumdruck, einen sogenannten Transferdruck.

Der Transferdruck ist, verglichen mit konventionellen Druckverfahren, billig. Statt der Verwendung kostspieliger gravierter Druckwalzen können einfache Papierdrucktechniken eingesetzt werden und es sind keine weiteren Fixier- und Waschschritte erforderlich. Der Transferdruck ist auch relativ umweltfreundlich, da als Abfall nur das als Zwischenträger verwendete Papier bleibt. Es enthält noch etwa 20 % des eingesetzten Farbstoffs und wird verbrannt.

#### 2.3. Wolle

#### 2.3.1. Die Faser

Der Anteil der Wolle an der Weltfaserproduktion ist mit unter 5 % relativ gering. Auf Spezialgebieten, z. B. in der hochwertigen Oberbekleidung, wird Wolle aber ihre Bedeutung behaupten.

Neben der Schafwolle werden weitere tierische Fasern wie Kamelhaar, Ziegenhaar (Mohair-, Angora-, Kaschmirwolle), Kaninchenhaar und Roßhaar sowie Naturseide für Textilien verwendet. Diese Fasern sind Proteinfasern, also Polypeptide und verhalten sich färberisch recht ähnlich.

Da Wolle bereits im schwach alkalischen Medium geschädigt wird - sie verfilzt -, erfolgt die Färbung üblicherweise im neutralen bis sauren Bereich.

#### 2.3.2. Säurefarbstoffe

Da in der peptidischen Struktur der Wollfaser freie protonierte Aminogruppen vorliegen, eignen sich Säurefarbstoffe, also Farbstoffe, die stark saure Reste wie Sulfonsäurereste tragen, gut zum Färben. Die Bindung zwischen Farbstoffen und Faser hat einen salzartigen Charakter.

Im Gegensatz zu den unter 2.1.2. beschriebenen, ebenfalls sauren substantiven Farbstoffen mit ihren ausgedehnten Molekülen, werden zum Färben der Wolle kleine, relativ einfache Farbstoffmoleküle eingesetzt, die in der Regel nur eine Sulfonsäuregruppe tragen. Man erhält damit sehr egale Färbungen (Egalisierfarbstoffe), jedoch ist die Waschechtheit nur begrenzt. Azo-, Nitro- und Anthrachinonchromophore werden hier eingesetzt und decken den ganzen Nuancenbereich ab.

Werden sehr gute Waschechtheiten gefordert, setzt man die sogenannten Walkfarbstoffe ein. Deren Moleküle sind deutlich größer und enthalten zusätzliche hydrophobe aromatische Bausteine. Dadurch kann zusätzlich zur salzartigen Bindung eine starke Wechselwirkung über Adsorptionskräfte zwischen Farbstoff und Faser aufgebaut werden, die für die verbesserte Waschechtheit verantwortlich ist. Häufig findet man unter den Walkfarbstoffen solche Strukturen, bei denen zwei Chromophore über eine Brücke verbunden sind.

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

schwarz

#### 2.3.3. Chromfarbstoffe

Setzt man Säurefarbstoffe ein, die zur Ausbildung von Metallkomplexen befähigte Substituenten wie Hydroxy- und Carbonsäure-Reste tragen, so lassen sich auf der Wollfaser mit diesen Farbstoffen und einem Metallsalz stabile, sehr licht- und nassechte Färbungen erzielen. Als Metallsalze werden hauptsächlich Chromsalze in exakt stöchiometrisch berechneter Menge eingesetzt. Bei der Ausbildung des Komplexes, an dem neben dem Farbstoff auch komplexierungsfähige Teile der Wollfaser beteiligt sind, verändert sich der ursprüngliche Farbton des reinen Farbstoffs zu dunklerer Nuance. Die Domäne der Chromfarbstoffe ist der Marineblau- und Schwarzbereich. Die folgenden Formeln zeigen nur die zur Chromfärbung eingesetzten Farbstoffe, nicht den auf der Faser vorliegenden Chromkomplex.

#### 2.3.4. Metallkomplexfarbstoffe

Bei den Metallkomplexfarbstoffen wird der fertige Komplex aus Metallionen wie Chrom und Cobalt und entsprechenden, zur Komplexierung befähigten Farbstoffen zur Färbung verwendet. Nach der Zahl der Farbstoffmoleküle, die auf ein Metallatom entfallen, unterscheidet man 1:1- und 1:2-Metallkomplexe. 1:2-Metallkomplexfarbstoffe haben einen kugelähnlichen Aufbau mit dem Metallatom im Zentrum, wobei die Molekülebenen der beiden Azofarbstoff-Liganden senkrecht aufeinander stehen. Der gesamte Komplex trägt eine negative Ladung und entspricht so einer einbasigen Säure wie es die Säurefarbstoffe sind.

Metallkomplexfarbstoffe sind bereits aus den 30er Jahren bekannt, konnten jedoch erst dann zur Färbung von Wolle eingesetzt werden, als man gelernt hatte, mit hydrophilen Substituenten die Wasserlöslichkeit zu verbessern. Es lassen sich fast ebenso gute Färbeechtheiten erzielen wie mit den Chromfarbstoffen bei wesentlich einfacherer Färbeweise.

Als Farbstoff-Liganden kommen praktisch ausschließlich Azofarbstoffe in Betracht. Über deren Konstitution lassen sich alle Farbtöne von Gelb bis Schwarz einstellen.

braun

0,5

dunkelblau

#### 2.3.5. Reaktivfarbstoffe

So wie die freien Aminogruppen der Wollfaser als basische Zentren für eine salzartige Bindung von sauren Farbstoffen eingesetzt werden können, sind sie auch reaktionsfähige Gruppen, um einen Reaktivfarbstoff (vgl. 2.1.6.) kovalent zu binden. Tatsächlich ist die Reaktivfärberei der Wolle sogar einige Jahre älter als die der Baumwolle.

Prinzipiell sind Reaktivfarbstoffe für Wolle ähnlich aufgebaut wie solche für Baumwolle. Auch lassen sich die gleichen Reaktivhaken mit Erfolg einsetzen. Es gibt jedoch auch spezielle, für die Anwendung auf Wolle optimierte Reaktivhaken.

rot

#### 2.3.6. Beizenfarbstoffe

Wie bei der Baumwolle gehört die Verwendung von Beizenfarbstoffen auf Wolle und Seide der Geschichte an. Dabei gehören die weitaus meisten der von der Natur in Flechten, Pilzen, Blüten, Blättern und Tieren gelieferten Farbstoffe dieser Färbeklasse an, während nur relativ wenige dieser Farbstoffe direkt auf die Faser ziehen oder aus der Küpe gefärbt werden. Heute wird diese Färbetechnik in bescheidenem Umfang im Bereich kunsthandwerklicher Artikel wieder angetroffen. Von ihr geht ein Reiz aus, dem sich der historisch oder naturwissenschaftlich interessierte oder naturverbundene Mensch schwer entziehen kann.

Im Gegensatz zur Beizenfärbung bei der Baumwolle, der eine Behandlung der Faser mit Fettsäuren zur Fixierung der Metallsalze vorgeschaltet werden muss, werden von der peptidischen Woll- oder Seidenfaser Metallionen direkt gebunden. In gewisser Weise gehören die in 2.3.3. beschriebenen Chromfarbstoffe ebenfalls zu den Beizenfarbstoffen.

Typische Beizmittel sind Aluminium-, Eisen- und Zinnsalze, die auch als Vor- und Nachbeize kombiniert werden können, um den gewünschten Farbton einzustellen. Die Farbstoffe bilden mit den auf die Faser aufgebrachten Metallsalzen vorwiegend über Hydroxy-, Carbonyl- und Carboxylgruppen Komplexe aus und werden so gebunden. Nur einige wenige Farbstoffe können hier zusätzlich zu dem bereits aus 2.1.5. bekannten Alizarin genannt werden.

Betanidin aus Kermesbeere oder Rote Beete

# 2.4. Polyamid

#### 2.4.1. Faser

Unter den synthetischen Fasern steht die Polyamidfaser mengenmäßig zwischen Polyesterund Polyacrylnitrilfaser. Man unterscheidet je nach Ausgangsmaterialien drei Typen, die sich in ihrem färberischen Verhalten stark ähneln. Polyaddition von ε-Caprolactam führt zu Nylon 6, Polykondensation von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ergibt Nylon 6.6 und Polykondensation von 11-Amino-undecansäure liefert Nylon 11.

#### 2.4.2. Anionische Farbstoffe

Mit den wiederkehrenden Carbonamidgruppen in der Polymerkette und den endständigen Amino- und Carboxyl-Resten ähnelt die Polyamidfaser stark der Wolle. Sie lässt sich deshalb mit den gleichen Farbstoffen wie die Wolle anfärben. Aus diesem Grund soll hier auf die einzelnen Farbstofftypen wie Säurefarbstoffe, Chromfarbstoffe und Metallkomplexfarbstoffe und ihre färberischen Eigenschaften nicht mehr eingegangen werden.

#### 2.4.3. Dispersionsfarbstoffe

Im Gegensatz zur Wolle enthält die Polyamidfaser zwischen den Carbonamid-Gruppen wenig polare aliphatische Ketten (C<sub>4</sub> bis C<sub>10</sub>) und ähnelt damit der Polyesterfaser mit ihren aliphatischen und aromatischen Kettenstücken. Sie lässt sich deshalb auch mit ausgewählten Dispersionsfarbstoffen anfärben, die sich wegen ihres guten Egalisiervermögens besonders für den Einsatz in automatischen Färbemaschinen eignen.

# 2.4.4. Differential Dyeing

Für besondere Anwendungen wie die Teppichfärberei nutzt man die leichte Modifizierbarkeit der Polyamidfaser aus. So lässt sich die Farbtiefe, in der die Faser mit anionischen Farbstoffen eingefärbt werden kann, durch die Anzahl der endständigen freien Aminogruppen steuern. Je mehr solche Aminogruppen vorhanden sind, um so tiefer wird der maximal erreichbare Farbton.

Baut man bei der Synthese der Polyamidkette Moleküle mit sauren Gruppen, z. B. Sulfonsäuregruppen, mit ein, erhält man eine Faser, die sich nicht mehr mit anionischen Farbstoffen färben lässt. Wegen der sauren Gruppen in dieser modifizierten Faser lässt sie sich jedoch gut mit kationischen Farbstoffen anfärben (vgl. 2.5.).

Man stellt nun einen Teppich so her, dass das Muster von beispielsweise drei verschiedenen Polyamidfasern (viele Aminogruppen; wenig Aminogruppen; sauer modifiziert) gebildet wird. Diesen Teppich färbt man in einem Färbebad, das sowohl anionische als auch kationische Farbstoffe und ein nichtionisches Hilfsmittel enthält, welches die Ausfällung der entgegengesetzt geladenen Farbstoffe verhindert. Die anionischen Farbstoffe färben nun nur die aminogruppenhaltigen Stellen des Musters an, aber in Abhängigkeit von der Zahl der Aminogruppen unterschiedlich tief (z. B. braun und beige). Die kationischen Farbstoffe färben ausschließlich den sauer modifizierten Teil des Musters (z. B. orange). Der Vorteil dieses Färbeverfahrens liegt darin, dass man ein bei der Teppichherstellung vorgegebenes Grundmuster einfach durch Änderung der Farbrezeptur in verschiedenen Farbtonkombinationen einfärben kann.

# 2.5. Polyacrylnitril

#### 2.5.1. Die Faser

Die Polyacrylnitrilfaser wird durch radikalische Polymerisation aus Acrylnitril hergestellt. Durch das Startersystem Sulfit/Persulfat tragen die Polymerketten an den Enden Sulfonsäurereste. Nachdem man gelernt hatte, dass sich wegen dieser sauren Gruppen die Polyacrylnitrilfaser ausgezeichnet mit kationischen Farbstoffen einfärben lässt, konnte man durch Copolymerisation von Acrylnitril mit Monomeren, die Sulfonsäuregruppen tragen, die Zahl der sauren Gruppen in der Faser und somit die maximal erreichbare Tiefe der Färbung erhöhen.

Die Faser hat Bedeutung im Bereich der Strickwaren, wo sie entweder alleine oder besser gemischt mit Wolle eingesetzt wird. Ihre höhere Festigkeit, die Unempfindlichkeit beim Waschen und die Lichtechtheit der Färbungen machen sie wertvoll im Gemisch mit der edlen Naturfaser. Hinzu kommt ihr hoher Tragekomfort, da sie erheblich besser als alle anderen Synthesefasern in der Lage ist, Körperfeuchtigkeit aufzunehmen und auch wieder abzugeben. Dadurch kann sie auch im Sportbekleidungsbereich erfolgreich eingesetzt werden. Für Markisenstoffe und Autositzbezüge ist sie wegen der ausgezeichneten Witterungsbeständigkeit und Lichtechtheit von Faser und Färbungen sehr gut geeignet.

#### 2.5.2. Färberei

Kationische Farbstoffe, wie sie zum Färben von Polyacrylnitril verwendet werden können, waren die ersten synthetischen und technisch hergestellten Farbstoffe überhaupt (s. 1.2.). Ihre klaren Farbnuancen und ihre hohe Farbstärke konnten jedoch nie richtig genutzt werden, obwohl mit ihnen viele natürliche Materialien entweder direkt (Seide, Papier, Leder) oder nach einer Beizung (Tannieren der Baumwolle) gefärbt werden können, weil die Lichtechtheit dieser Farbstoffklasse auf solchen Materialien sehr bescheiden ist. Relativ rasch wurden sie durch die neu entdeckten Azo- und Anthrachinonfarbstoffe überflügelt. So spielten sie nur eine untergeordnete Rolle, wenn ihre brillanten Nuancen zum Schönen von Färbungen herangezogen wurden. Andere Einsatzgebiete waren und sind Tinten und Stempelfarben und ab Ende der 30er Jahre der Acetatseidendruck.

Erst die Entwicklung der Polyacrylnitrilfaser nach dem zweiten Weltkrieg schuf ein wertvolles Einsatzgebiet für kationische Farbstoffe. Auf dieser Faser ergeben sie nicht nur klare und brillante Nuancen, sondern die Färbungen sind gut bis exzellent lichtecht. So wurden die kationischen Farbstoffe aus ihrem fast 100jährigen Dornröschenschlaf geweckt mit der Entdeckung des für sie maßgeschneiderten Färbemediums. Dies ist eine in der Farbstoffchemie einzigartige Geschichte.

Der Großteil der kationischen Farbstoffe leitet sich von den Methinfarbstoffen ab. Hier ist die kationische Ladung über das gesamte chromophore System delokalisiert. Unsere Formelschreibweise ist nur in der Lage, einzelne mesomere Grenzformeln wiederzugeben, wobei man sich im Klaren darüber sein muss, dass die wirkliche Elektronenverteilung im Farbstoffmolekül viel ausgeglichener ist und es tatsächlich keine alternierenden Doppel- und Einfachbindungen gibt, sondern auch deren Bindungsstärke und Bindungslänge stark angeglichen sind.

Ein wichtiger Baustein der Methinfarbstoffe ist die Fischer-Base. Sie findet Einsatz in Enamin-, Hydrazon-, Styryl- und Cyaninfarbstoffen, die eine wichtige Basis des ASTRAZON®-Sortiments der Firma DyStar darstellen.

Besonders lichtechte und ergiebige Farbstoffe entstammen der Reihe der Diazahemicyanine, die 1954 erstmalig von Geigy durch Quaternieren von Azofarbstoffen hergestellt wurden. Im gleichen Jahr fand S. Hünig einen Zugang zu dieser Substanzklasse nach einem bisher unbekannten Verfahren ("oxidative Kupplung"). Die BASF erwarb dieses elegante Verfahren und legte damit den Grundstein für ihr BASACRYL<sup>®</sup>-Sortiment.

Gelbtöne mit höchster Lichtechtheit (Note 8) erhält man mit Triazacyaninen (Geigy) und selbst Malachitgrün, das auf Baumwolle nur die schlechteste Note 1 erreicht, gibt brillante Färbungen mit mittlerer Lichtechtheit von 4.

Auch von Azo- und Anthrachinonfarbstoffen lassen sich kationische Derivate herstellen, wobei allerdings die kationische Gruppe, z. B. eine Ammoniumgruppe, extern über eine Seitenkette eingebracht wird und nicht Bestandteil des Chromophors ist.

#### 2.6. Weißtöner

Ein völlig neues Gebiet der Farbenchemie erschloss B. Wendt (Agfa) im Jahre 1940. Er fand, dass die farblosen Verbindungen, die aus der Umsetzung des lang bekannten Farbstoffzwischenprodukts 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit Cyanurchlorid und anschließendem Austausch der verbliebenen Chloratome mit Aminen die Eigenschaft haben, Licht im UV-Bereich zu absorbieren und als blaues Fluoreszenzlicht wieder abzustrahlen. Solche Stoffe ziehen auch substantiv auf die Cellulosefaser auf und vermögen so auf Baumwolltextilien den natürlichen Gelbstich dieser Materialien durch das emittierte blaue Licht zu Weiß zu ergänzen. Diese Weißtöner werden zur optischen Bleiche nicht nur bei der Herstellung von Textilien (und auch Papier oder Kunststoffen) eingesetzt, sondern auch in Haushaltswaschmitteln.

Selbstverständlich ist es wie bei Farbstoffen erforderlich, für die verschiedenen Fasern Weißtöner zur Verfügung zu stellen, die deren besonderen Eigenschaften und Besonderheiten angepasst sind.

Waschmittelweißtöner für Baumwolle

Dispersionsweißtöner für Polyester

Dispersionsweißtöner für Polyester

$$\mathsf{CI} - \mathsf{N} \mathsf{N} - \mathsf{SO_2} \mathsf{NH_2}$$

Waschmittelweißtöner für Polyamid

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

Allen diesen Strukturen ist gemeinsam, dass sie zwar ähnlich ausgedehnte  $\pi$ -Systeme aufweisen wie die oben besprochenen Farbstoffe, ihnen jedoch die polarisierenden Donatorund Acceptorgruppen, wie sie für alle Farbstoffe typisch und für eine Verschiebung der Absorption in den Bereich des sichtbaren Lichts erforderlich sind (vgl. 1.1.), fehlen.

# 3. Nichttextile Anwendung

# 3.1. Papier

# 3.1.1. Allgemeines

Papier ist ein recht vielfältiger Artikel. Es gibt ligninhaltiges und ligninfreies Papier, geleimtes und ungeleimtes, sauer und neutral geleimtes und Recyclingpapier, um nur die wichtigsten Grundtypen zu nennen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Substraten erfolgt die Färbung von Papier bei seiner Herstellung.

Hauptrohstoff für Papier ist Holz, das nach verschiedenen Aufschlußverfahren behandelt wird. Für minderwertige Papiere wie Zeitungspapier wird der alle Bestandteile des Holzes, auch Lignin, enthaltende Holzschliff eingesetzt. Seine Gewinnung erfolgt praktisch ohne Verlust bezogen auf das eingesetzte Holz. Die Gewinnung von Zellstoff (Cellulose) verläuft nur mit 50-60 % Ausbeute, liefert aber einen Rohstoff für beste Papierqualitäten.

Die technische Papierherstellung erfolgt wie beim handgeschöpften Papier aus starker wässriger Verdünnung, die nur 0.3 % Faserstoffe und zusätzlich Füllstoffe, Hilfsmittel und Farbstoffe enthält, durch Abfiltrieren über ein Sieb. Das als Endlosband umlaufende Sieb moderner Papiermaschinen erlaubt eine Produktionsrate von bis zu 2000 m/min. Wegen der nur kurzen Verweilzeit werden von den Farbstoffen hohe Aufziehgeschwindigkeiten und Ausziehgrade verlangt. Zwar setzen die Papierfabriken das Wasser in geschlossenen Kreisläufen ein und führen den nicht aufgezogenen Farbstoffanteil wieder dem Prozess zu, doch muss immer eine gewisse Menge ausgeschleust werden. So entstehen pro kg Papier 10-20 kg Abwasser. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist es also wichtig Farbstoffe zu haben, die möglichst komplett auf die Cellulosefaser aufziehen.

#### 3.1.2. Anionische Farbstoffe

Anionische Farbstoffe lassen sich sowohl auf ligninhaltigem als auch auf ligninfreiem Papier einsetzen. In jedem Fall muss der Farbstoff an die Cellulosefaser binden, so wie es von den substantiven Baumwollfarbstoffen her bekannt ist (vgl. 2.1.2.). Deshalb finden sich viele Baumwollfarbstoffe auch in den Papiersortimenten. Wegen der durch die Papierherstellung bedingten relativ kurzen Färbezeit bei niedrigen Temperaturen mussten aber auch speziell für Papier geeignete Farbstoffe entwickelt werden.

In der Regel sind es Azofarbstoffe, deren Substantivität durch polare Gruppen oder einen ausgedehnten, linear angeordneten Chromophor erzeugt wird. Gerade bei Gelbfarbstoffen mit ihren relativ kleinen Chromophoren wird durch Verknüpfen zweier solcher Einheiten die erforderliche Molekülgröße aufgebaut. Die Lichtechtheit solcher Färbungen bewegt sich im mittleren Bereich und reicht für hochwertige Papiere, Kartons und Tissue-Artikel aus.

#### 3.1.3. Kationische Farbstoffe

Zum Färben von ligninhaltigem Papier werden kationische Farbstoffe eingesetzt, da sie mit den sauren Gruppen des Lignins Salze ausbilden können und somit eine ausreichende Wasserechtheit erreichen lassen. Vorteilhaft sind hier die hohe Brillanz und Farbstärke, wie sie kationische Methinfarbstoffe mitbringen, da sie auf dem gelblich bis grau gefärbten Grundpapier noch ansprechende Farbnuancen bei relativ geringen Kosten ermöglichen. Die sehr geringe Lichtechtheit (um Note 1 auf der Lichtechtheitsskala) auf diesem Substrat stört in der Regel auch nicht, da einmal das ligninhaltige Grundpapier selbst sehr lichtunecht ist und die Artikel außerdem meist kurzlebig sind.

Prinzipiell lassen sich die bei der Färbung von Polyacrylnitril (s. 2.5.2.) aufgeführten Farbstoffe auch zur Färbung von Papier verwenden. In der Tat finden sich einige Farbstoffe in

den Sortimenten für beide Anwendungen, beispielsweise Malachitgrün. Häufiger sind jedoch Farbstoffe, die speziell für Papier entwickelt wurden, wobei ein gutes Ziehvermögen auf diesem Substrat und geringstmögliche Kosten die wichtigsten Leitlinien sind. So finden sich hier Farbstoffe abgeleitet vom Methylpyridin, während für Polyacrylnitril analoge, aber bessere Produkte der teueren Fischerbase eingesetzt werden.

Besonders preiswerte Brauntöne lassen sich mit protonierten Azofarbstoffen auf Basis Diaminotoluol oder Diaminobenzol herstellen. Da solche Farbstoffe aber im Organismus in ihre cancerogenen Edukte zurückgespalten werden können, ersetzt man diese Produkte heute durch Mischungen weniger gefährlicher Farbstoffe.

$$H_3C$$
 $H_3N$ 
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 
 $H_2N$ 

In neuerer Zeit wurden Farbstoffe für ligninfreies Papier entwickelt, die die Eigenschaften der bisher beschriebenen kationischen und anionischen Farbstoffe in sich vereinigen, die kationisch substantiven Farbstoffe. Meist handelt es sich dabei auch um Azofarbstoffe, die häufig nach dem Prinzip der Chromophorverdoppelung eine für ausreichende Substantivität erforderliche Molekülgröße erreichen. Statt der sauren Gruppen tragen diese Farbstoffe Ammoniumgruppen. Da die Cellulosefaser ein negatives Oberflächenpotential ( $\xi$ -Potential) aufweist, binden diese Farbstoffe neben den Bindungskräften substantiver Farbstoffe auch

noch über elektrostatische Kräfte. Ein besonders hoher Ausziehgrad mit kaum gefärbten Abwässern macht sie ökologisch und ökonomisch wertvoll.

#### 3.2. Leder

## 3.2.1. Allgemeines

Leder ist ein wertvoller Artikel, der aus Tierhäuten gewonnen wird. Trotz der Vielzahl der erforderlichen Herstellungsschritte wird Leder seit Jahrtausenden von der Menschheit genutzt.

In Weiche und Äscher wird die Tierhaut mit Netzmitteln bzw. Kalkmilch und Natriumsulfid von Fett und Teilen der Oberhaut befreit. Dabei werden die Kollagenfaserbündel aufgeweitet, so dass sie bei der anschließenden Gerbung mit den Gerbstoffen eine Bindung eingehen können. Als Gerbstoffe kommen anorganische, wie Chromsalze, synthetische organische, wie besondere aromatische Aldehyde, und pflanzliche zur Anwendung. Bei den letzteren handelt es sich vorwiegend um phenolische Verbindungen wie Derivate der Gallussäure, die aus Pflanzen- oder Holzextrakten gewonnen werden, oder um aldehydische Produkte, die bei der Zersetzung von Fetten und Tranen entstehen. Die Gerbstoffe gehen mit den peptidischen Komplexbindungen, Kollagenfasern kovalente oder salzartige Bindungen Wasserstoffbrückenbindungen ein. Dadurch entsteht ein festes, nicht mehr zur Fäulnis neigendes Fasergeflecht - Leder. Die verschiedenen Gerbstoffe geben dem Leder bestimmte charakteristische Eigenschaften. Sie werden häufig auch gemischt eingesetzt. Im Anschluss an die Gerbung wird das Leder gefettet und getrocknet und steht so für die Färbung bereit.

Je nach Verwendungszweck werden an die Färbung von Leder verschiedene Ansprüche gestellt. So soll Bekleidungs- und Möbelleder besonders lichtecht sein. Bei Schuhleder ist die Schweißechtheit ein wichtiges Kriterium.

Der Färbung schließt sich häufig noch eine Oberflächenbehandlung an.

#### 3.2.2. Färberei

Da Leder wie Wolle peptidischer Natur ist, finden sich unter den Lederfarbstoffen enge Verwandte der Wollfarbstoffe (vgl. 2.3.). Zusätzlich zur salzartigen Bindung an freie protonierte Aminogruppen können die Farbstoffe auch an die Gerbstoffe binden. Die mit 50 % Anteil vorherrschende Nuance ist Braun in allen Schattierungen, gefolgt von Grau und Schwarz (40 %). Bunte Nuancen sind mit einem Gesamtanteil von 10 % lediglich modischen Akzenten vorbehalten.

Einfache saure Azofarbstoffe ziehen rasch und geben egale Färbungen. Lichtechtheit und besondere Schweißechtheit lassen jedoch zu wünschen übrig. Größere substantive Farbstoffe ziehen langsam und färben in deckenden Tönen die Lederoberfläche. Ihre Schweißechtheit ist sehr gut und, wenn es sich um Metallkomplexe handelt, ihre Lichtechtheit auch. Die besten Eigenschaften findet man bei den kugelförmig aufgebauten Eisen-, Chrom- und Cobalt-Komplexen. Sie sind lichtecht, färben schnell und erlauben den Aufbau einer Trichromie (gelb, rot, blau), so dass neben Modetönen mit wenigen Grundfarbstoffen alle Standardfarben vom hellen Beige bis zum Schwarz eingestellt werden können.

dunkelbraun

$$O_2N$$
 $O_2N$ 
 $O_2N$ 
 $O_2N$ 
 $O_3H$ 
 $O_3H$ 
 $O_3H$ 

#### 3.3. Kunststoffe

# 3.3.1. Allgemeines

Weltweit werden 105 Mio. t Kunststoffe hergestellt. Zum Einfärben dieser Materialien benutzt man anorganische und organische Pigmente sowie lösliche Farbstoffe. Nur die letzteren sollen uns an dieser Stelle interessieren (s. aber 3.4.).

Kunststoffe mit polaren Gruppen wie beispielsweise PVC, Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan und Phenolharze sind in der Lage, diese Farbstoffe genügend zu lösen. Unpolare Kunststoffe wie Polyethylen lassen sich damit nicht färben. Hier kommen nur Pigmente zum Einsatz. Lösliche Farbstoffe werden vorwiegend dann eingesetzt, wenn der Kunststoff transparent bleiben soll oder wenn eine brillante Färbung gewünscht wird. In diesem Fall kann die Transparenz durch Zusatz von beispielsweise Titandioxid aufgehoben werden.

#### 3.3.2. Färberei

Die Farbstoffe müssen die hohen Verarbeitungstemperaturen der Kunststoffe beispielsweise beim Spritzgießen aushalten, die im Bereich 250 - 350 °C liegen. Dabei dürfen sie sich nicht zersetzen und auch nicht aus dem Kunststoff auswandern ("ausblühen"). Große Molekulargewichte könnten ein solches Ausblühen effektiv verhindern. Umgekehrt wird eine ausreichende Löslichkeit im Kunststoff gefordert, die eher von kleineren Molekülen erreicht werden kann.

So findet man unter den Farbstoffen für Kunststoffe üblicherweise thermisch stabile kondensierte Ringsysteme mittlerer Größe, die sperrige Ankergruppen tragen. Anthrachinon ist hier der vorherrschende Chromophor. Außerdem finden sich einige Methinfarbstoffe besonders dann, wenn höchste Brillanz gefordert wird. Azofarbstoffe werden wegen ihrer geringen Thermostabilität höchstens bei niedrig schmelzenden Thermoplasten angetroffen.

Eine spezielle Anwendungsform finden fluoreszierende Farbstoffe für Kunststoffe in Lichtsammlern, bei denen man eine durchsichtige Kunststoffplatte von hoher optischer Reinheit mit einem solchen Farbstoff einfärbt. Das über die Plattenfläche einfallende Licht wird vom Farbstoff in längerwelliges Fluoreszenzlicht umgewandelt, das nun durch Totalreflexion an der Plattenfläche zu den Plattenkanten geleitet wird und dort austritt. So gelingt es, direktes oder diffuses Licht auf kleine Flächenelemente zu konzentrieren und damit die Helligkeit zu verstärken. Solarkollektoren, die an den Austrittsflächen mit kleinen und damit billigen Solarzellen zur Stromerzeugung bestückt sind oder Anzeigen, bei denen eine Auskoppelung des Fluoreszenzlichts an speziellen Bedruckungen oder Gravuren erfolgt, sind typische Anwendungen.

Selbstverständlich müssen solche Fluoreszenzfarbstoffe eine extreme Lichtechtheit in diesem Medium besitzen. Strukturell leiten sie sich teilweise von den Weißtönern (vgl. 2.6.) ab, entstammen aber auch anderen Klassen wie den Perylenen.

$$H_5C_2 \underset{C_2H_5}{\bigvee} O \underset{\text{fluoreszierendes Gelb}}{\bigvee} O \underset{\text{fluoreszierendes Rot}}{\bigvee} O \underset{\text{f$$

#### 3.4. Lacke

# 3.4.1. Allgemeines

Stellvertretend für verschiedene andere Anwendungsmöglichkeiten von Pigmenten, z. B. im Textildruck oder beim Färben von Kunststoffen, soll hier ihre Verwendung in Lacken beschrieben werden.

Lacke wie beispielsweise Automobillacke sind häufig extremen Witterungseinflüssen wie Sonneneinstrahlung, Feuchtigkeit und Hitze ausgesetzt. So müssen auch die färbenden Bestandteile der Lacke höchste Echtheiten aufweisen, wie sie lösliche Farbstoffe im allgemeinen nicht liefern können. Aus diesem Grund kommen hier anorganische und organische Pigmente zum Einsatz, wobei mit den organischen die brillanteren Farbtöne erzielt werden können.

## 3.4.2. Pigmente

Organische Pigmente leiten sich strukturell von organischen Farbstoffen ab. Wesentliche Bauprinzipien sind ein planarer Molekülaufbau und das Vorhandensein polarer Reste, die häufig zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Pigmente sind in dem jeweiligen Anwendungsmedium praktisch vollständig unlöslich.

Im Gegensatz zu löslichen Farbstoffen, wo die färberischen Eigenschaften von dem an das Substrat gebundenen einzelnen Molekül abhängen, ist bei Pigmenten der Kristall der Träger der Eigenschaften. Deshalb spielen hier neben der chemischen Konstitution physikalische Eigenschaften wie Korngröße, Korngrößenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit, Kristallmodifikation und Kristallform eine so entscheidende Rolle wie bei keiner anderen Farbmittelklasse.

So ist das bei der Synthese anfallende Rohprodukt im Allgemeinen als Pigment ungeeignet. Die Partikel sind zu groß und uneinheitlich, Farbstärke, Glanz und Echtheiten fehlen. Erst eine physikalische Nachbehandlung, die Konditionierung, führt zu einer engen Partikelgrößenverteilung mit hoher Farbtonbrillanz. Dabei ergeben sich mit größeren

Partikeln deckende Lackierungen, mit kleineren transparente, wie sie beispielsweise bei Metalleffektlacken gebraucht werden.

Selbst bei gleicher chemischer Konstitution lassen sich über verschiedene Kristallstrukturen unterschiedliche Farbtöne und Echtheiten erzielen. Häufig kann die Art der Kristallstruktur über den chemischen Syntheseweg gesteuert werden. Ein typisches Beispiel ist das Chinacridon, das in der  $\gamma$ -Modifikation rot und in der  $\beta$ -Modifikation violett ist.

Weitere wichtige, hochechte Pigmente leiten sich vom Phthalocyanin, Perylen oder Triphendioxazin ab.

$$X_{14-16}$$

$$X = CI, Br$$

blau - grün

$$H_5C_2$$
 $N$ 
 $CI$ 
 $N$ 
 $C_2H_5$ 
 $N$ 
 $Violett$ 

Ein ganz neuer Pigmentchromophor mit hervorragenden Eigenschaften wurde von Ciba-Geigy im Pyrrolopyrrol gefunden. Für die anwendungstechnisch bedeutungslose isomere Verbindung hat die Natur das gelbe Vorprodukt, das Pulvinsäurelacton, in ihrem Vorrat.

## 3.5. Functional Dyes

## 3.5.1. Allgemeines

Die bisher beschriebenen Farbstoffe werden ausschließlich dazu eingesetzt, ein bestimmtes Substrat in einem gewünschten, attraktiven Farbton einzufärben. Diese Färbung dient zur Verschönerung der uns umgebenden Gegenstände und zur Erhöhung der Aufmerksamkeit beispielsweise bei Warnfarben, aber auch in der Mode. Diese Farbstoffe werden im Wesentlichen aus ästhetischen Gründen eingesetzt.

Die hierbei genutzte physikalische Eigenschaft der Farbstoffe ist ausschließlich ihre Lichtabsorption. Ein delokalisiertes  $\pi$ -System weist jedoch noch eine Reihe anderer Eigenschaften auf, die in verschiedenen Anwendungsgebieten genutzt werden können.

Eine dieser Eigenschaften ist in den vorangegangenen Kapiteln bereits aufgetaucht, die Lichtemission. Die Fluoreszenz von Farbstoffen und Weißtönern wurde in der Färbung von Textilien und Kunststoffen für bestimmte ästhetische Farbeffekte eingesetzt, sie ermöglicht aber in den Lichtsammlern (s. 3.3.2.) eine Nutzung bei der effektiven Umwandlung von Licht in Strom. Im Farbstofflaser, in der Analytik und biochemischen Diagnostik finden sich weitere Einsatzmöglichkeiten fluoreszierender oder phosphoreszierender Farbstoffe.

Die lichtinduzierte Polarisation eines konjugierten  $\pi$ -Systems führt in den Bereich der nichtlinearen Optik, elektrische und photoelektrische Eigenschaften werden bei Sensibilisatoren, Photoleitern, organischen Metallen, photovoltaischen Zellen und in elektrochromen Anzeigen genutzt, photochemische Aktivität ist die Basis für Photoinitiatoren und photochrome Elemente.

Nicht die Eigenschaften eines  $\pi$ -Systems, sondern seine chemische Veränderung mit den damit verbundenen Farbwechseln werden genutzt bei Farbbildnern, Indikatoren und Diagnostika.

Eine kleine Auswahl von solchen Farbstoffanwendungen, die nicht ästhetischen Zwecken dienen, soll im Folgenden vorgestellt werden.

#### 3.5.2. Sensibilisatoren

In der Fotographie wird die Lichtempfindlichkeit von Silberbromidkristallen ausgenutzt. Durch die Belichtung werden Elektronen/Loch-Paare erzeugt, die letztlich zur Ausbildung von Silberkeimen führen. Dieses sogenannte latente Bild wird schließlich im Entwicklungsprozess chemisch zum (Negativ-)Bild entwickelt.

Da die Silberbromidkristalle in der fotografischen Schicht nur Licht unterhalb von 490 nm absorbieren, ist eine korrekte Farbwiedergabe von grünem, gelbem und rotem Licht nicht möglich. 1873 entdeckte H. W. Vogel, dass sich Silberbromid durch Zusatz kleinster Mengen geeigneter Cyaninfarbstoffe auch für dieses Licht sensibilisieren lässt. Mit geeigneten Sensibilisatoren kann man die Empfindlichkeit der fotografischen Schicht sogar bis in das nahe Infrarot ausdehnen.

Ein Sensibilisator S geht wie jeder Farbstoff nach Absorption eines Lichtquants in den angeregten Zustand S\* über. Er gibt jedoch die aufgenommene Energie nicht in Form von Licht (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder von Schwingungs- und Rotationsenergie (strahlungslose Desaktivierung) ab, sondern überträgt sie auf ein anderes Molekül A, das in diesem Spektralbereich nicht selbst Licht absorbieren kann. Dieses geht dabei in den angeregten Zustand A\* über, aus dem heraus nun verschiedene Desaktivierungsprozesse ablaufen können, beispielsweise auch chemische Reaktionen.

Typische Sensiblisierungsfarbstoffe für die Photographie entstammen den Familien der Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe.

Eine weitere interessante Anwendung für Fotosensibilisatoren ist die photodynamische Therapie von Tumoren. Hier werden Farbstoffe aus der Reihe der Porphyrine eingesetzt, die über einen Mechanismus, ähnlich dem oben beschriebenen, Singulett-Sauerstoff aus normalem Triplett-Sauerstoff der Atmosphäre erzeugen können. Zusätzlich besitzen sie die Fähigkeit, sich bevorzugt in das Gewebe bösartiger Tumoren einzulagern. Man injiziert also dem Patienten eine solche Farbstofflösung und wartet ab, bis sich der Farbstoff im Tumorgewebe angereichert hat. Durch Belichtung des Gewebes mit einem Laser geeigneter Wellenlänge, z. B. mit einem über Glasfaseroptik angekoppelten Farbstofflaser, wird das Gewebe durch die photooxidative Wirkung des Farbstoffs gezielt zerstört.

HOOC 
$$CH_3$$
  $H_3C$   $COOH$   $CH_3$   $H_3C$   $CH_3$   $H_3C$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $COOH$ 

#### 3.5.3. Farbbildner

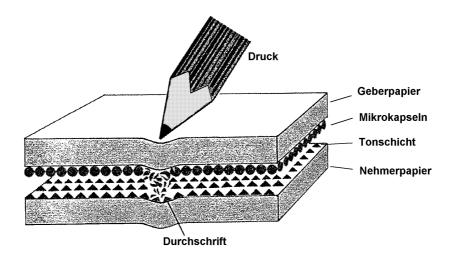
Farbbildner sind ein Einsatzgebiet von Farbstoffen, bei dem letztlich wieder nur die Lichtabsorption eine Rolle spielt, wo aber durch chemische Veränderungen im Molekülgerüst ein Farbwechsel hervorgerufen wird. Sie sind chemisch verwandt mit den Säure/Base-Indikatoren. Ihre Verwendung finden sie bei der Erzeugung von Kopien in mehrlagigen Formularsätzen, wodurch die umständlichen, schmutzenden und Abfall erzeugenden Kohlepapiere entfallen können, aber auch als Schreibmedium in Thermodruckern, beispielsweise in Telefaxgeräten. Die Grundlagen für diese Verfahren wurden 1947 von der Firma NCR (= National Cash Register Co.) gefunden.

Farbbildner leiten sich von kationischen Farbstoffen ab, deren chromophores System über eine nukleophile Gruppe unterbrochen ist. Häufige Strukturtypen entstammen der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe oder Abwandlungen davon. Die nukleophile Gruppe selbst ist meist im Farbstoffmolekül über ein Brückenglied fest verankert und greift unter Ausbildung eines Ringes in das chromophore System ein. Solche Produkte sind wegen der unterbrochenen Delokalisierung ihres  $\pi$ -Systems farblos. Werden sie aber mit einer Säure in Verbindung gebracht, wird die nukleophile Gruppe protoniert. Sie löst sich vom chromophoren System und gibt dessen durchgehende Konjugation frei. Aus dem farblosen Farbbildner wird ein Farbstoff.

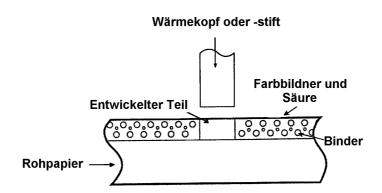
$$(CH_3)_2N \longrightarrow N(CH_3)_2 \qquad (CH_3)_2N \longrightarrow N^+(CH_3)_2 \qquad + H^+ \longrightarrow N(CH_3)_2 \qquad + H^+ \longrightarrow N(CH_3$$

Zur Herstellung von Formularsätzen wird eine Lösung eines solchen Farbbildners in einem organischen Lösemittel in Wasser als feine Tröpfchen (7-10 □m) verteilt. Um diese Tröpfchen bildet man durch Polymeraufbau eine dünne Kunststoffhülle. Diese Mikrokapseln werden auf die Unterseite eines Papiers (Gerberpapier) aufgestrichen. Auf die Oberseite eines anderen Papiers (Nehmerpapier) wird eine saure Beschichtung, beispielsweise ein saurer Ton, aufgebracht. Legt man nun die beiden Papiere so aufeinander, dass sich ihre beschichteten

Seiten berühren und schreibt man auf die Oberseite des oberen Papiers, so brechen unter dem Druck des Schreibgeräts die Mikrokapseln auf. Ihr Inhalt fließt aus und kommt mit der sauren Schicht auf dem unteren Papier in Kontakt. Hier läuft nun die farbbildende Reaktion ab, und man erhält auf diesem Papier eine Kopie des Schriftzugs.



Bei Thermopapieren für Thermodrucker wird ein Papier mit einer Mischung aus Farbbildner-Pulver und einer festen, aber schmelzbaren Säure in einem polymeren Material beschichtet. Die Partikel liegen nebeneinander vor, ohne sich zu berühren. Durch Einwirkung von Wärme aus dem Thermoschreibkopf schmilzt die Schicht an den beschriebenen Stellen zusammen, und die farbbildende Reaktion zwischen Farbbildner und Säure kann ablaufen.



Neben Farbbildnern, die eine blaue Farbe entwickeln, werden vorwiegend solche gefordert, die eine schwarze Farbe entwickeln. Eine schwarze Entwicklungsfarbe lässt sich beispielsweise erreichen durch Mischen von Farbbildnern, deren Entwicklungsfarbtöne sich subtraktiv zu schwarz ergänzen, also gelb + rot + grün + blau. Eine andere Lösung wurde in Strukturen gefunden, die für sich alleine einen schwarzen Entwicklungsfarbton aufweisen.

In speziellen Fällen, wenn wie bei Geldinstituten die Durchschrift von Formularsätzen mit automatischen Lesegeräten verarbeitet werden soll, genügt die Absorption der entwickelten Farbbildner im sichtbaren Bereich des Lichts für einen störungsfreien Betrieb nicht aus. Hier wird eine Absorption im nahen Infrarot bei > 800 nm gewünscht. Ausgehend von den bekannten Farbbildnern ließ sich leicht durch Verlängerung des chromophoren Systems in diesen Wellenlängenbereich vorstoßen. Solche Produkte werden gemischt mit herkömmlichen Farbbildnern eingesetzt.

$$(CH_3)_2N \\ (CH_3)_2N \\ CI_4 \\ N(CH_3)_2$$

Wellenlänge nach Entwicklung: 670 / 860 nm

#### 3.5.4. IR-Farbstoffe

Infrarotfarbstoffe selbst, so wie sie eben als Chromophore von Farbbildnern vorgestellt wurden, haben ebenfalls interessante Einsatzgebiete. Als Bestandteil der schwarzen Tinte für die Balkencodierung von Waren verhindern sie eine Fälschung dieser Codierung, wenn diese im nahen Infrarot beispielsweise mit einem Diodenlaser gelesen wird.

Ein anderes Anwendungsgebiet ist die optische Datenspeicherung. Hierzu benutzt man eine Kunststoffplatte, die mit einem solchen Farbstoff beschichtet ist. Wird diese Platte mit Laserlicht beschrieben, absorbiert der Farbstoff das Licht und wandelt es in Wärme um. Diese Wärme reicht aus, um die Polymerschicht an der belichteten Stelle aufzuschmelzen und so ein kleines Loch einzubrennen. Die so in Form veränderter optischer Eigenschaften der Kunststoffplatte gespeicherte Information kann später mit einem energieärmeren Laser abgelesen werden.

Typische Beispiele für Farbstoffe mit Absorption im nahen Infrarot leiten sich meist von Methinfarbstoffen ab, aber auch chinoide und Azofarbstoffe werden hier gefunden.

$$N_{1}^{+}$$
  $N_{2}^{+}$   $N_{1}^{+}$   $N_{2}^{+}$   $N_{3}^{+}$   $N_{1}^{+}$   $N_{2}^{+}$   $N_{3}^{+}$   $N_{1}^{+}$   $N_{2}^{+}$   $N_{3}^{+}$   $N_{1}^{+}$   $N_{2}^{+}$   $N_{3}^{+}$   $N_{4}^{-}$   $N_{5}^{-}$   $N_{1}^{-}$   $N_{1}^{-}$   $N_{2}^{-}$   $N_{3}^{-}$   $N_{4}^{-}$   $N_{1}^{-}$   $N_{1}^{-}$   $N_{2}^{-}$   $N_{3}^{-}$   $N_{4}^{-}$   $N_{5}^{-}$   $N_{1}^{-}$   $N_{2}^{-}$   $N_{3}^{-}$   $N_{4}^{-}$   $N_{5}^{-}$   $N_{5$ 

NC 
$$CN$$
  $OCH_3$   $N=N CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

In 2.2.3. sind Farbstoffe erwähnt, die sich aufgrund ihrer leichten Sublimation oder Migration für einen preiswerten Transferdruck auf Polyestergewebe eignen. Solche Farbstoffe lassen sich auch einsetzen, um aus digital im Computer oder auf optischen Platten gespeicherten Daten farbige Bilder auf Papier oder einem anderen Substrat zu erzeugen. Hierfür verwendet man Folien, auf denen jeweils eine der drei Grundfarben Gelb, Magenta und Cyan aufgebracht ist. Diese Folien werden nacheinander mit der z. B. aus Polyester bestehenden Empfangsschicht des späteren Bildes in engen Kontakt gebracht. Die Übertragung der Farbstoffe erfolgt punktweise über Diffusion, die durch Wärmeeinwirkung gesteuert wird. So entsteht ein Dreifarbendruck mit guter Farbwiedergabe und Auflösung.

Als Wärmequelle läßt sich ein konventioneller Thermokopf verwenden, wie er aus Telefaxgeräten bekannt ist. Bei einer neueren Entwicklung werden die Farbstofffolien zusätzlich mit einem Farbstoff beschichtet, der im nahen Infrarot absorbiert. Jetzt lässt sich als Energiequelle ein Infrarotlaser einsetzen, der entsprechend dem digital gespeicherten Bild Lichtpulse abgibt, die von dem IR-Farbstoff absorbiert und in Wärme umgewandelt werden. Diese Wärme dient dann zur Übertragung der bildgebenden Farbstoffe. Mit einem solchen Verfahren sind höhere Auflösung und eine schnellere Bildübertragung möglich. Verwenden lassen sich alle oben beschriebenen IR-Farbstoffe.

Einige typische Strukturen solcher Gelb-, Magenta- und Cyan-Farbstoffe sind hier zusätzlich aufgeführt.

#### 3.5.5. Photochrome Farbstoffe

Farbstoffe, die bei Belichtung ihren Farbton ändern, werden phototrop oder photochrom genannt. Besonders wertvoll sind solche Produkte, deren Farbtonänderung reversibel ist und die sich mit Licht beliebig oft zwischen den beiden verschiedenfarbigen Zuständen hin- und herschalten lassen.

Filter, deren Farbtiefe von der Intensität des eingestrahlten Lichts direkt abhängen sowie lichtgesteuerte Speichermedien sind die interessanten Anwendungsmöglichkeiten.

Für variable Lichtfilter, z. B. in Brillengläsern, kommen solche Farbstoffe in Frage, die bei Lichteinstrahlung aus einem farblosen Zustand in einen gefärbten übergehen, wobei dieser gefärbte Zustand nach Abschalten der Lichtquelle in einer thermischen Reaktion wieder in den farblosen Zustand zurückfällt. Typische Strukturen finden sich bei den Spiroindolen und ihren Varianten.

Bei diesen Typen lässt sich die Ringschlussreaktion auch mit Licht passender Wellenlänge erzwingen. Für einen optischen Speicher sind derartige Systeme jedoch nicht geeignet, da es mit verschiedensten Methoden wie z. B. dem Einbau in polymere Matrizes nicht gelungen und wohl prinzipiell auch nicht erreichbar ist, die thermische Ringschlussreaktion zu verhindern. Der Speicher ist so nicht stabil und verliert letztlich die eingeschriebenen Informationen wieder.

Thermisch erheblich stabiler sind die von den Fulgiden abgeleiteten Strukturen. Ringöffnung und Ringschluss sind aufgrund der besonderen Substitution der Reaktionszentren für thermische Reaktionen und des Erhalts der Orbitalsymmetrie verboten. Sie können nur photochemisch erfolgen.

Die sehr geringe Extinktion der Farbstoffe macht jedoch ihre Anwendung in Speichern schwierig.

$$H_3CO$$
 $H_3CO$ 
 $H_3CO$ 

## 3.5.6. Nichtlineare Optik

In einem lichtdurchlässigen Medium werden die Elektronen der einzelnen Moleküle durch das elektrische Feld der Lichtwelle polarisiert. Diese polarisierte Elektronenwolke schwingt in Phase mit der Lichtwelle und emittiert nach der Strahlentheorie eine Lichtwelle gleicher Frequenz. So breitet sich das Licht durch das Medium aus mit einer Geschwindigkeit, die von der Polarisierbarkeit der Moleküle abhängt.

Ist die Elektronenverteilung im Molekül jedoch unsymmetrisch, dann ist die Polarisierung in einer Richtung leichter als in der anderen. Die Polarisierung folgt also dem elektrischen Feld des Lichts nicht mehr linear. Als mathematische Beschreibung dient eine Reihenentwicklung, die neben dem linearen Zusammenhang mit der elektrischen Feldstärke des Lichts auch Glieder höherer Ordnung (2., 3. usw. Potenz der elektrischen Feldstärke) enthält. In einem solchen Medium schwingt also die polarisierte Elektronenwolke der Moleküle nicht nur in der Frequenz des eingestrahlten Lichts, sondern in einer Überlagerung dieser Frequenz mit ihrer 1., 2. usw. Oberschwingung. Man kann deshalb in einem solchen Medium Licht teilweise in Licht mit der doppelten, dreifachen, usw. Frequenz, also der halben, drittel usw. Wellenlänge, umwandeln. Effektiv ist eine solche Umwandlung aber erst bei Verwendung intensiver Lichtquellen wie Laser.

Hier ist auch gerade das interessante Anwendungsgebiet. Billige Laser wie Halbleiterlaser, liefern nur Licht aus dem nahen Infrarot (800-1000 nm). Häufig wird aber Laserlicht im sichtbaren Spektralfenster gewünscht. Durch Frequenzverdoppelung mit nicht-linearen optischen Materialien kann Halbleiterlaserlicht bequem in Licht von 400-500 nm Wellenlänge umgewandelt werden. Mit Frequenzverdreifachung steht sogar billiges Laser-UV-Licht zur Verfügung.

Es werden deshalb Substanzen gesucht, deren Faktor des quadratischen Glieds, die Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$ , möglichst groß ist, um hohe Ausbeuten des frequenzverdoppelten Lichts zu erhalten. Moleküle mit einem großen Dipolmoment im Grundzustand, einer starken Änderung des Dipolmoments beim Übergang in den angeregten Zustand und mit einer intensiven Lichtabsorption, sind hierfür prinzipiell geeignet. Dies ist ein Anforderungsprofil, das von Farbstoffen ideal erfüllt wird. Damit solche Farbstoffe Materialien mit hohem  $\beta$  ergeben, müssen die Moleküle parallel und gleichgerichtet angeordnet sein, so dass sich ihr Effekt verstärkt. In Kristallen dieser Farbstoffe ist dies leider meist nicht der Fall. Deshalb werden die Farbstoffmoleküle in dünnen Schichten (Langmuir-Blodget-Filmen) oder in polymerer Matrix ausgerichtet. Hier liegen die großen Probleme einer praktischen Anwendung. Weiterhin darf der Farbstoff im Bereich des eingestrahlten oder frequenzverdoppelten Lichts nicht absorbieren.

Eine typische Struktur für die Anwendung in Langmuir-Blodget-Filmen soll hier gezeigt werden.

$$H_3C-N^{\downarrow}$$
 $(CH_2)_{15}CH_3$ 
 $(CH_2)_{45}CH_3$ 

# 3.5.7. Farbstoffe für optische Datenspeicherung

In der letzten Zeit haben sich digitale optische Datenspeicher im Disc-Format durchgesetzt. Zur Ergänzung der nur lesbaren Compact-disc (CD-Audio, CD-ROM) wurden einmal beschreibbare (nicht löschbare) Datenträger entwickelt, die mit den Compact-disc-Formaten kompatibel sind. Als Trägermaterial dient hier ebenfalls eine transparente Kunststoffplatte, beispielsweise aus Polycarbonat. Sie ist mit einem Farbstoff und einer metallischen

Reflexionsschicht beschichtet. Der Farbstoff ist so ausgewählt, dass er das Licht eines IR-Halbleiterlasers (ca. 780 nm) absorbiert. Beim Beschreiben mit diesem Laserlicht erhitzt sich die Farbstoffschicht durch die Lichtabsorption. Die Wärme reicht aus, um den Farbstoff an der belichteten Stelle zu zersetzen und so dessen optische Eigenschaften zu verändern. Mit einem Laser gleicher Wellenlänge, aber geringerer Energie lässt sich dann die in der Farbstoffschicht gespeicherte Information (Pits) beliebig oft ausgelesen.

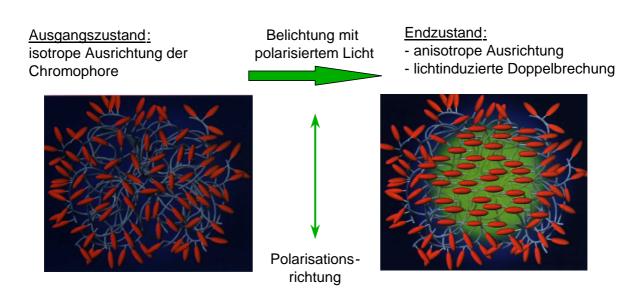
Für diesen Zweck eignen sich Methinfarbstoffe und Phthalocyanine (s. 2.1.4.).

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

680 nm

Aktuell ist die Entwicklung einmal beschreibbarer optischer Datenspeicher mit höherer Speicherkapazität auf dieser Basis. Durch Verwendung kürzerwelliger Laser (roter Laser: ca. 650 nm, blauer Laser, ca. 400 nm) lassen sich die Pits so weit verkleinern, dass eine mehr als dreißigfache Informationsmenge auf einer Scheibe gespeichert werden kann. Natürlich müssen die verwendeten Farbstoffe der jeweiligen Laserwellenlänge angepasst werden.

Für löschbare, mehrfach wiederbeschreibbare optische Speicher wurden polymere Azofarbstoffe entwickelt. Azofarbstoffe lassen sich durch Licht von der trans- in die cis-Form und wieder zurück umwandeln. Diese Eigenschaft macht man sich in einem solchen Speicher zu Nutze. Durch wiederholte cis-trans-Isomerisierung beim Belichten mit linearpolarisiertem Licht lassen sich die Farbstoffmoleküle in der polymeren Schicht senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichts ausrichten. Durch diese Ausrichtung ändert sich der Brechungsindex der Schicht. Das die Information enthaltende Brechungsindexmuster lässt sich im polarisierten Licht auslesen. Die Abspeicherung digitaler Information, aber auch analoger Bilder ist so mit sehr hoher Auflösung möglich. Durch Änderung der Polarisationsrichtung des Schreiblichts ist die Information überschreibbar oder löschbar.



## 3.5.8. Elektrochromie

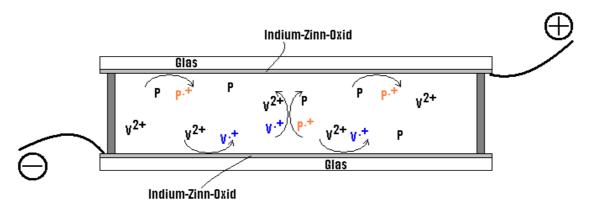
Verschiedene aromatische  $\pi$ -Systeme lassen sich elektrochemisch oxidieren oder reduzieren. Wenn damit eine Farbveränderung verbunden ist, spricht man von Elektrochromie.

Typische Vertreter sind die sogenannten Viologene (Bipyridiniumsalze). Die Elektronenabgabe bzw. –aufnahme erfolgt reversibel in zwei Schritten bei zwei verschiedenen elektrochemischen Potentialen. Die mittlere Spezies SEM trägt ein ungepaartes Elektron. Dieses Elektron und die Ladung sind gleichmäßig über das gesamte  $\pi$ -System verteilt. SEM ähnelt somit einem Cyaninfarbstoff, was auch durch die langwellige und intensive Farbe (in aprotischen Lösungsmitteln blau; in Wasser violett, daher der Name "Viologen") zum Ausdruck kommt.

$$R = N$$
 $N = R$ 
 $R = N$ 
 $N = R$ 
 $R = N$ 
 $R =$ 

Typische Vertreter für reversibel oxidierbare elektrochrome Verbindungen sind Phenylendiamine und Dihydrophenazine. Die tiefblauen delokalisierten Radikalkationen der Phenylendiamine sind als Wurstersche Salze bekannt.

Werden zwei verschiedene solcher elektrochromer Systeme  $V^{2+}$  und P, eines in der Form OX, das andere in der Form RED, als Lösung in eine flache Zelle gebracht, die zwei leitfähige transparente flächige Elektroden besitzt, so kann man diese Zelle durch Anlegen einer Spannung einfärben. Die Farbtiefe kann durch die Höhe der Spannung (z. B. 0.5-1.5~V) geregelt werden. Auf dieser Basis lassen sich Lichtfilter, abdunkelbare Fenster oder Displays aufbauen. Inzwischen weit verbreitet sind Autorückspiegel, die durch automatische Abdunkelung die Blendung durch Scheinwerfer bei Nachtfahrten verhindern.



## 4. Ausblick

In dieser Abhandlung über Farbstoffe und ihrer Einsatzgebiete wurde die historische Entwicklung beschrieben sowie die Anpassung der Farbstoffe an die stets gestiegenen Anforderungen verschiedenster Art. Es wurde auch gezeigt, dass Farbstoffe nicht nur zum ästhetischen Färben unserer Umgebung gebraucht werden können, sondern dass sich ihnen neue Anwendungen erschlossen haben in Gebieten, wo andere Eigenschaften als die bloße Lichtabsorption wichtig werden.

Damit ist die weitere Entwicklung der Welt der farbigen Systeme schon skizziert.

In den klassischen Anwendungsgebieten, der Färbung von textilen und nichttextilen Materialien, existieren genügend Farbstoffindividuen, um jede Nuance mit jeder Echtheit herstellen zu können. Hier wird sich die Farbstoffforschung mehr mit ökologischen Problemen beschäftigen müssen. Farbstoffsynthesen, die sicher verlaufen und die weniger Abwasser und Abfallprodukte erzeugen, sind gesucht. Die Produkte müssen unter Vermeidung von Fehlpartien in gleichbleibender Qualität ohne Nachreinigung anfallen. Die Färbungen müssen unter Einsparung von Energie und Wasser ohne technische Nachteile durchgeführt werden können. Die Farbstoffe sollen möglichst quantitativ auf das Substrat aufziehen. So lassen sich Kosten für die Abwasserreinigung sparen und der Umgang mit unseren Gewässern lässt sich verantwortungsvoller gestalten. Farbstoffe sollen nicht giftig sein oder irreversible Schäden verursachen. Dies gilt nicht nur für die Giftigkeit am Warmblüter, vorrangig dem Menschen, sondern auch für die Lebewesen der Gewässer. Dabei ist zusätzlich zum Farbstoff die Gefährlichkeit eventueller metabolitischer Spaltprodukte zu betrachten.

Die Vielzahl dieser Aufgaben lässt sich sicher nur teilweise unter Beibehaltung der existierenden Farbstoffindividuen lösen. Gerade wo die biologische Aktivität der Moleküle eine Rolle spielt, dürfte eine umfangreiche Grundlagenforschung unumgänglich sein, um Struktur-Wirkungs-Beziehungen als Basis für unbedenklichere Farbstoffe zu erarbeiten. Dies ist eine reizvolle Aufgabe, die weit über das derzeitige Beschäftigungsfeld des Farbenforschers hinausgeht.

Auch bei solch hehren Zielen kann Farbstoffforschung nur dann durchgeführt werden, wenn die Produkte dieser Anstrengungen später gewinnbringend verkauft werden können. Auf einem Markt, in den bekannte Farbstoffe aller wichtigsten Klassen aus fernöstlichen Ländern wie Korea, Taiwan, Indien und China strömen, wird dies immer schwieriger. Die niedrigen Lohnkosten, bisher mangelnde Sicherheitsausrüstungen und unzureichende Beachtung ökologischer Erfordernisse bei Produktion und Produkten, machen diesen Ländern die Konkurrenz mit europäischen Herstellern leicht. Unsere Aufgabe muss deshalb sein, unter Nutzung des hohen Forschungs- und Produktionsstandards trotz ungleicher Kosten, Produktion und Vermarktung unter Berücksichtigung ökologischer Belange durchzusetzen. Dadurch wird weltweit ein neuer ökologischer Standard gesetzt, dem sich die anderen Hersteller anpassen müssen.

In den nichtklassischen Anwendungsgebieten, vornehmlich dem, was unter "functional dyes" zusammengefasst wird, werden in Zukunft Materialien gesucht, bei denen die gewünschten Effekte besonders gut ausgeprägt sind und die unter den Anwendungsbedingungen ausreichend stabil sind. Die Wechselwirkung mit Licht führt ja grundsätzlich zu Molekülen in einem angeregten, also prinzipiell reaktionsfähigen Zustand. Durch Wahl geeigneter Chromophore und durch deren geschicktes Bestücken mit Substituenten sollte es möglich sein, wie aus dem Bereich der klassischen Farbstoffanwendungen längst bekannt, für die speziellen Anforderungen maßgeschneiderte Produkte zu schaffen.

Insgesamt ist das Feld sehr weit, und es werden sicher noch mehr Effekte und Anwendungen gefunden werden. Schließlich sind Farbstoffe die einzigen Moleküle, die mit Licht wechselwirken können.

Problematisch für die großen Farbenhersteller ist bei diesen funktionellen Farbstoffen, dass für viele Anwendungen bisher nur recht kleine Mengen benötigt werden. Außerdem sind sie in vielen Fällen, wie z. B. Infrarotfarbstoffe für optische Speicherplatten, zwar ein oder gar der essentielle Bestandteil dieses Mediums, doch erfolgt ihre Verarbeitung von dem Farbstoffhersteller unkontrollierbar in einer gänzlich anderen Branche. An dem letztlich recht hohen Verkaufspreis des fertigen Artikels hat der Farbstoff und somit sein Hersteller einen verschwindend kleinen Anteil.

So bleiben für die Farbstoffhersteller in diesem neuen und wissenschaftlich so interessanten Gebiet nur solche Bereiche von wirtschaftlicher Bedeutung, wo es gelingt, den Farbstoff nicht alleine zu verkaufen, sondern eingepasst in ein komplettes, anwendungsbezogenes Paket.

# 5. Experimente

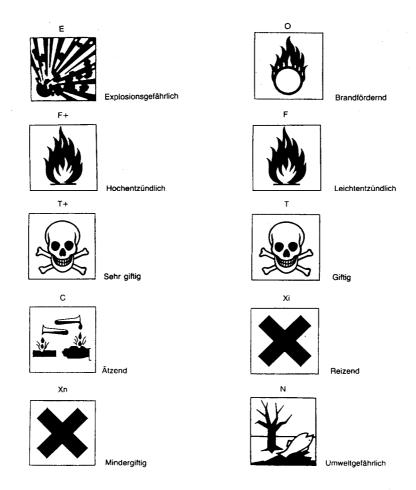
#### Sicherheit

Bei der Durchführung der Versuche ist die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 450 in der jeweils neuesten Fassung zu beachten!

Die Einstufung der Chemikalien entspricht der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und der Mitteilung der Senatskommision zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe "Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte", herausgegeben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Da sich hier häufig Änderungen in den Einstufungen ergeben, werden diese als Extrablätter zu den Manuskripten geliefert. Soweit möglich sind die Buchstaben der Gefahrensymbole, die R- und S-Sätze, die Einstufung nach der Verordnung für brennbare Flüssigkeiten (VbF) und die Wassergefährdungsklasse (WGK) angegeben.

In den Versuchspaketen sind jeweils die Geräte, Materialien und Chemikalien aufgelistet, wobei die mit \* gekennzeichneten nicht verschickt werden. Das verwendete Wasser sollte nach Möglichkeit entsalzt oder destilliert sein.

# Gefahrensymbole und Gefahrenbezeichnung



# Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)

R	1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
R	2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
R	3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
R	4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
R	5	Beim Erwärmen explosionsfähig
R	6	Mit und ohne Luft explosionsfähig
R	7	Kann Brand verursachen
R	8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R	9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
R	10	Entzündlich
R	11	Leichtentzündlich
R	12	Hochentzündlich
R	14	Reagiert heftig mit Wasser
R	15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R	16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
R	17	Selbstentzündlich an der Luft
R	18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/leichtentzündlicher Dampf/Luft-
		Gemische möglich
R	19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden

R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken R 23 Giftig beim Einatmen R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut R 25 Giftig beim Verschlucken R 26 Sehr giftig beim Einatmen R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut R 28 Sehr giftig beim Verschlucken R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen R 34 Verursacht Verätzungen R 35 Verursacht schwere Verätzungen R 36 Reizt die Augen R 37 Reizt die Atmungsorgane R 38 Reizt die Haut Ernste Gefahr irreversiblen Schadens R 39 R 40 Irreversibler Schaden möglich R 41 Gefahr ernster Augenschäden R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß R 45 Kann Krebs erzeugen R 46 Kann vererbbare Schäden verursachen R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen R 51 Giftig für Wasserorganismen R 52 Schädlich für Wasserorganismen R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben R 54 Giftig für Pflanzen R 55 Giftig für Tiere R 56 Giftig für Bodenorganismen R 57 Giftig für Bienen R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben

Gefährlich für die Ozonschicht

Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen

Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen

Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen

Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen

Kann das Kind im Mutterleib schädigen

R 59

R 60

R 61 R 62

R 63

R 64

# Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

S	1	Unter Verschluß aufbewahren
S	2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S	3	Kühl aufbewahren
S	4	Von Wohnplätzen fernhalten
S	5	Unter aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
S	6	Unter aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
S	7	Behälter dicht geschlossen halten
S	8	Behälter trocken halten
S	9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S	12	Behälter nicht gasdicht verschließen
S	13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S	14	Von fernhalten (inkompatible Substanzen vom Hersteller anzugeben)
S	15	Vor Hitze schützen
S	16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S	17	Von brennbaren Stoffen fernhalten
S	18	Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
S	20	Bei der Arbeit nicht essen und trinken
S	21	Bei der Arbeit nicht rauchen
S	22	Staub nicht einatmen
S	23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom
		Hersteller anzugeben)
S	24	Berührung mit der Haut vermeiden
S	25	Berührung mit den Augen vermeiden
S	26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S	27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
S	28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel (vom Hersteller
J	20	anzugeben)
S	29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
	30	Niemals Wasser hinzugießen
	33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
S	35	Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
S	36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
	37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen
S	38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
S	39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S	40	Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit reinigen (Material vom Hersteller
		anzugeben)
S	41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen
S	42	Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete
		Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
S	43	Zum Löschen (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: "Kein Wasser verwenden")

S	45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett
S	46	Vorzeigen) Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
S	47	Nicht bei Temperaturen über °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
S	48	Feucht halten mit (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
S	49	Nur im Originalbehälter aufbewahren
S	50	Nicht mischen mit (vom Hersteller anzugeben)
S	51	Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden
S	52	Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden
S	53	Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
S	56	Diesen Stoff und seinen Behälter auf entsprechend genehmigter Sondermülldeponie
		entsorgen
S	57	Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
S	59	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/
		Lieferanten erfragen
S	60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S	61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/
		Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
S	62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und
		Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen
		1 0

# Wassergefährdungsklasse

# Einstufungen

WGK 0	Im allgemeinen nicht gefährdende Stoffe
WGK 1	Schwach wassergefährdende Stoffe
WGK 2	Wassergefährdende Stoffe
WGK 3	Stark wassergefährdende Stoffe

# Verordnung für brennbare Flüssigkeiten

# Einstufungen

ΑI	Flammpunkt < 21°C
ΑII	Flammpunkt 21 - 55°C
A III	Flammpunkt >55 - 100°C
В	Flammpunkt < 21°C, Flüssigkeiten, die oder deren brennbaren Bestandteile
mit Wasser bei 15 °C beliebig mischbar sind.	

### Allgemeines zu den Versuchspaketen 1 und 2

Zur Beurteilung der Toxizität von Azofarbstoffen spielt die sogenannte Azospaltung eine wichtige Rolle. Hierbei handelt es sich um die reduktive Aufspaltung von Azogruppen unter Bildung von aromatischen Aminen, die auch im Organismus - sofern die Farbstoffe bioverfügbar sind - unter Beteiligung reduktiver Enzymsysteme ablaufen können.

$$Ar - N = N - Ar^* - Ar^* - Ar^* - Ar - NH_2 + H_2N - Ar^*$$

Die in diesem Skript verwendeten Ausgangsamine sind weder als krebserzeugend eingestuft noch stehen sie im Verdacht krebserzeugend zu wirken. Die hergestellten oder verwendeten Azofarbstoffe ergeben bei der reduktiven Azospaltung ebenfalls keine solchen Amine.

Die intermediär gebildeten Diazoniumsalze sind bei den Experimenten mit der gebotenen Sorgfalt zu handhaben. Im trockenen Zustand, nicht aber in Lösung oder Suspension, sind sie explosionsgefährlich. Weiterhin ist für solche reaktiven Spezies ein toxisches Potential nicht auszuschließen. Besondere Vorsicht gilt bei eventuell entstehenden nitrosen Gasen (T, R 26-37, S 7/9-26-45).

### - Alle Reaktionen müssen daher im Abzug durchgeführt werden.

Die Herstellung von Azofarbstoffen erfolgt durch Diazotierung aromatischer oder heterocyclischer Amine zu den entsprechenden Diazoniumsalzen, die als starke Elektrophile elektronenreiche Aromaten oder Heterocyclen substituieren können (Kupplung).

Die Diazotierung verläuft in zwei Schritten - Nitrosierung und Wasserabspaltung - im stark sauren Medium.

Die Kupplung erfolgt in der aktivierten o- oder p-Stellung relativ zum elektronenschiebenden Substituenten. Der optimale pH-Wert für die Kupplung hängt von der Natur dieses Substituenten ab. Bei Phenolen und Naphtholen ist die kupplungsfähige Form das Anion, weshalb man hier am besten im schwach alkalischen Bereich (pH = 5 - 9) arbeitet. Bei aromatischen Aminen ist die reaktionsfähigste Form die freie Base, so dass sich hier der schwach saure Bereich empfiehlt (pH = 3 - 7).

Durch Einhalten dieser pH-Bereiche läßt sich die Kupplung selbst in solchen Fällen steuern, wo die Kupplungskomponente sowohl Hydroxy- als auch Aminogruppen enthält wie die H-Säure.

$$pH = 8$$
  $OH$   $NH_2$   $pH = 2$   $NaO_3S$   $SO_3Na$ 

Im sauren Medium bestimmt die freie Aminogruppe den Eintritt des Diazoniumions. Man darf jedoch nicht zu weit in das neutrale Gebiet kommen, da sonst bereits ein kleiner Anteil an ankuppelbaren Naphtholatanionen vorliegt, der rasch zur alkalischen Kupplung führt. Im schwach alkalischen Bereich liegen zwei kupplungsfähige Stellen vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Kupplung ist jedoch wesentlich größer als die der sauren, so dass unter diesen Bedingungen die Diazogruppe neben der Hydroxygruppe eintritt. Will man in beide Positionen kuppeln, z. B. mit verschiedenen Diazoniumionen, so gelingt dies nur, wenn die erste Kupplung im sauren Medium durchgeführt wird.

### Versuchspaket 1

Herstellung eines Diazoniumsalzes und pH-abhängige Kupplung auf H-Säure

Geräte und Materialien:

\*100ml-Becherglas, \*50ml-Becherglas, \*Magnetrührer, \*"Rührfische", 50 ml Tropftrichter, \*Pipetten, \*Petrischalen von ca. 10-15 cm Durchmesser, die auf weißes Papier gestellt werden, um die Farbe besser beobachten zu können, oder \*weiße Untertassen, \*Spatel, \*Glasstäbe, \*Nitritpapier (KI-Stärke-Papier), \*pH-Papier

#### Chemikalien:

\*10-proz. Sodalösung

\*10-proz. Salzsäure

\* 1-proz. Natronlauge

\*10-proz. Natronlauge

\*10-proz. Natriumnitritlösung, Natriumnitrit fest

\*gesättigte Natriumacetatlösung

10-proz. Amidosulfonsäure-Lösung (H<sub>2</sub>N-SO<sub>3</sub>H)

p-Sulfanilsäure (p-Aminobenzolsulfonsäure)

H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure-mononatriumsalz)

### **Diazotierung**

Eine Spatelspitze p-Sulfanilsäure wird in einer Petrischale oder Untertasse in 5-10 ml Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Sodalösung neutral gelöst. Man säuert dann mit einigen Tropfen Salzsäure wieder an und tropft 10-proz. Natriumnitritlösung ein, wobei man die Petrischale hin-

und herbewegt. Die Diazotierung ist beendet, wenn auf Nitritpapier durch sofortige Blaufärbung (nicht erst nach einigen Sekunden) ein Überschuß Nitrit angezeigt wird (pH prüfen, die Lösung muß sauer reagieren). Man rührt mit einem Glasstab etwa eine halbe Minute nach und entfernt das überschüssige Nitrit durch Zugabe einiger Tropfen Amidosulfonsäurelösung (Kontrolle mit Nitritpapier). Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird im nächsten Versuch und zur Herstellung des Disazofarbstoffs verwendet.

### **Alkalische Kupplung**

Eine Spatelspitze 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure-mononatriumsalz (H-Säure) wird in einer Petrischale in 5-10 ml Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Sodalösung gelöst. Durch Zugabe von einigen ml der oben beschriebenen Diazoniumsalzlösung erhält man sofort einen roten Farbstoff.

Diese Lösung wird auch für das Versuchspaket 5 "Chromatographie" gebraucht.

### **Sauere Kupplung**

Diese Kupplung gelingt im Handversuch in einer Petrischale nur unvollkommen, da die Kupplung längere Zeit benötigt und die Gefahr besteht, dass wegen mangelnder pH-Kontrolle erhebliche Mengen des Disazofarbstoffs entstehen. Der Versuch wird deshalb in einem etwas größeren Maßstab durchgeführt.

0.87 g (0.005 mol) 100-proz. p-Sulfanilsäure werden in einem 100 ml-Becherglas 10 ml Wasser verrührt und durch Zugabe von 20 ml 1-proz. Natronlaugelösung neutral gestellt (pH-Papier oder besser pH-Elektrode). Man gibt dann 0.35 g Natriumnitrit zu und läßt diese Lösung in ein gut gerührtes Gemisch aus 4 ml 10-proz. Salzsäure und 10 ml Eiswasser einlaufen. Das Nitritpapier muß einen deutlichen Überschuß Nitrit anzeigen. Die Diazotierung ist nach 10 min beendet. Der Überschuß an Nitrit wird durch Zugabe von Amidosulfonsäurelösung (ca. 0.1 ml) entfernt (Kontrolle mit Nitritpapier: keine Blaufärbung), da ein Nitritüberschuß bei der anschließenden Kupplung zu einer ungewünschten Diazotierung der H-Säure führen würde.

1.6 g (0.005 mol) 100-proz. H-Säure (die tatsächliche Einwaage muß mit dem auf der Chemikalienflasche angegebenen Gehalt errechnet werden!) werden mit ca. 20 ml 1-proz. Natronlauge in 5 ml Wasser neutral gelöst (50 ml-Becherglas). Diese neutrale Lösung tropft man unter gutem Rühren in die oben hergestellte Suspension der diazotierten p-Sulfanilsäure.

Zur Beschleunigung der Kupplung setzt man tropfenweise im Laufe einer Stunde 2 ml einer gesättigten Natriumacetatlösung zu. Es stellt sich ein pH-Wert von 2 ein. Die Kupplung ist dann nach zweistündigem Rühren beendet. Nach Zusatz von 5 ml 10-proz. Natronlaugelösung erhält man eine neutrale Lösung des roten Farbstoffs A.

Diese Lösung wird auch für das Versuchspaket 5 "Chromatographie" gebraucht.

### Disazofarbstoff

Ungefähr 5 ml der roten Monoazofarbstofflösung A werden mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt und mit der oben beschriebenen Lösung diazotierter p-Sulfanilsäure versetzt. Es entsteht ein dunkelblauer Disazofarbstoff.

Diese Lösung wird auch für das Versuchspaket 5 "Chromatographie" gebraucht.

### Versuchspaket 2

Herstellung eines Diazoniumsalzes, Kupplung auf Chicago-Säure SS und Kupferkomplex des Azofarbstoffs

Geräte und Materialien:

- \*Petrischalen von ca. 10-15 cm Durchmesser, die auf weißes Papier gestellt werden, um die Farbe besser beobachten zu können, oder \*weiße Untertassen
- \*Spatel
- \*Glasstäbe
- \*Nitritpapier (KI-Stärke-Papier)
- \*pH-Papier
- \*Probestreifen aus Filterpapier

### Chemikalien:

- \*10-proz. Sodalösung
- \*10-proz. Salzsäure
- \*10-proz. Natriumnitritlösung
- \*10-proz. Essigsäurelösung
- \*10-proz. Kupfersulfatlösung
- 10-proz. Amidosulfonsäurelösung (H<sub>2</sub>N-SO<sub>3</sub>H)
- 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure

Chicagosäure SS (4-Amino-5-naphthol-1,3-disulfonsäure-mononatriumsalz)

### Herstellung der Diazoniumsalzlösung

Eine Spatelspitze (ca. 0.1 g) 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure wird in einer Petrischale in 10 ml Wasser mit Hilfe von ca. 5 Tropfen Sodalösung gelöst. Nach Zugabe von ca. 10 Tropfen Nitritlösung wird zügig zu einer Mischung aus 2 ml Salzsäure und 3 ml Wasser gegeben. Nitritpapier muß blau werden. Die Diazotierung ist nach 1-2 min beendet. Mit einigen Tropfen Amidosulfonsäurelösung wird der Nitritüberschuß zerstört.

### Kupplung auf Chicago-Säure SS

Eine Spatelspitze 4-Amino-5-naphthol-1,3-disulfonsäure-Mononatriumsalz (Chicago-Säure SS) wird in einer Petrischale in 5 ml Wasser unter Zusatz von 20-30 Tropfen Sodalösung gelöst. Man gibt ca. 2 ml der Diazoniumsalzlösung dazu. Der Kupplungs-pH-Wert ist alkalisch. Es bildet sich die Lösung eines leicht rotstichig blauen Farbstoffs.

Man taucht zwei Papierstreifen in die Lösung ein. Der eine wird anschließend mit einem Tropfen Sodalösung versetzt: blaue Färbung. Der andere wird mit einem Tropfen Essigsäurelösung versetzt: rote Färbung.

Diese pH-Empfindlichkeit des Farbstoffs ist auf die beiden zur Azobrücke o-ständigen Hydroxygruppen zurückzuführen. Sie bilden im alkalischen Medium bereits ein Anion, dessen Farbton sich wegen der stärkeren Donatorwirkung dieser anionischen Gruppe deutlich von dem des nichtdeprotonierten, hydroxygruppenhaltigen Farbstoffs unterscheidet.

### Kupferkomplex des Azofarbstoffs

Die Hälfte der blauen Farbstofflösung wird mit ca. 10 Tropfen Essigsäurelösung schwach angesäuert und mit ca. 10 Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt. Nach kurzem Verrühren ist die Bildung des leicht rotstichig blauen Kupferkomplexes abgeschlossen.

$$O_2N$$
 $N=N$ 
 $O_2N$ 
 $N=N$ 
 $N=$ 

Auch hier werden zwei Probestreifen gezogen und der eine mit Sodalösung, der andere mit Essigsäurelösung behandelt. Es zeigt sich kein Farbumschlag. Der Kupferkomplex ist stabil.

### Allgemeines zu den Versuchspaketen 3 und 4

Kationische Methinfarbstoffe, und nur solche sollen hier behandelt werden, werden im allgemeinen auf zwei Wegen erhalten:

- Kondensation von Aldehyden oder anderen Carbonylverbindungen mit Methylenbasen, Enaminen oder Aminen,
- Quaternierung von neutralen Farbstoffen.

Kondensation

$$(C_2H_5)_2N \longrightarrow CH=O + H_2C \longrightarrow H_3C \xrightarrow{CH_3} H_3C \xrightarrow{CH_3} H_2C \longrightarrow H_2C \xrightarrow{H_2O} H_3C \xrightarrow{CH_3} H_2C \xrightarrow{H_2O} H_3C \xrightarrow{CH_3} H_3C \xrightarrow{$$

z. B. HX = CH<sub>3</sub>-COOH

Quaternierung

Die bei den Kondensationsreaktionen eingesetzten Säuren sind im Prinzip beliebig. In der Praxis ist ihre Art jedoch bedeutsam, da sie das Anion des Farbstoffs liefern und viele Farbstoffeigenschaften von der Wahl des Anions abhängen. So wird einerseits für pulverförmig vermarktete Farbstoffe eine gute Kristallinität mit geringer Staubneigung, aber guter Löslichkeit

in Wasser gefordert, andererseits ist für Farbstoffe, die als hochkonzentrierte Lösungen - sog. Flüssigmarken - verkauft werden, eine extreme Löslichkeit mit minimaler Kristallisationsneigung nötig. Häufig ist es vorteilhaft, zur Vervollständigung der Kondensation das Reaktionswasser z. B. durch Abdestillieren oder Umsetzung mit Carbonsäureanhydriden zu entfernen.

Für die Wahl des Quaternierungsmittels gilt ganz das Analoge. Zusätzlich muß es billig sein und technisch gut zur Verfügung stehen. Dimethylsulfat ist hier deshalb meist das Mittel der Wahl. Durch Umsalzen oder andere Verfahren lassen sich aber auch weniger gut geeignete Anionen gegen andere austauschen.

Ein besonderes Herstellungsverfahren für Farbstoffe aus der Reihe der Diazahemicyanine, die oxidative Kupplung nach S. Hünig, ist bereits in Kapitel 2.5.2. beschrieben worden.

### Versuchspaket 3

Hemicyanin-Farbstoff durch Kondensation

Geräte und Materialien:

- \*1 l-Becherglas
- \*100ml-Becherglas
- \*großes Reagenzglas (Ø 2.5 cm, ca. 20 cm lang)
- \*Spatel
- \*Glasstäbe
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte und Bunsenbrenner oder elektrische Ceran®-Heizplatte
- \*600ml-Becherglas als Wasserbad

#### Chemikalien:

Fischer-Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolenin)

- 4-(N-(2-Cyanethyl)-N-methylamino)-benzaldehyd
- \*Essigsäure, 100-proz. (Eisessig)
- \*Acetanhydrid

# - Eisessig und Acetanhydrid sind ätzend. Kontakt mit der Haut und den Schleimhäuten vermeiden. Versuche müssen im Abzug durchgeführt werden.

Im Reagenzglas werden ca. 0.5 ml Fischerbase und ca. 0.5 g 4-(N-(2-Cyanethyl)-N-methylamino)-benzaldehyd mit 1 ml Eisessig und 0.5 ml Acetanhydrid übergossen. Das Reagenzglas wird unter gelegentlichem Rühren mit einem Glasstab in einem schwach siedenden Wasserbad ca. 30 min erhitzt. Dabei bildet sich rasch eine tiefrote Lösung des Hemicyaninfarbstoffs.

- Nicht über offener Flamme erhitzen, Essigsäuredämpfe können sich entzünden!

Nach dem Abkühlen wird die rote Lösung mit 4.5 ml Wasser verdünnt und in einem 100ml-Becherglas auf 72 ml Wasser ausgetragen.

- Eine Probe dieser Lösung, die ca. 12.5 mg/ml Farbstoff enthält, wird für den Färbeversuch im Versuchspaket 14 gebraucht.

Ein Tropfen (Glasstab) dieser Farbstofflösung ergibt in 11 Wasser eine intensive Rotfärbung.

### Versuchspaket 4

Diazahemicyanin-Farbstoff durch oxidative Kupplung

Geräte und Materialien:

- \*1 l-Becherglas
- \*100 ml-Becherglas
- \*großes Reagenzglas (Ø 2.5 cm, ca. 20 cm lang)
- \*Spatel
- \*Glasstäbe
- \*600 ml-Becherglas als Wasserbad

### Chemikalien

N-Methyl-benzthiazolinon-hydrazon x HCl x H<sub>2</sub>O

N-(2-Cyanethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-anilin

- \*1n-Salzsäure
- \*Eisen-(II)-sulfat, FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O
- \*Wasserstoffperoxid, ca. 35-proz. Lösung

0.23 g N-Methyl-benzthiazolinon-hydrazon x HCl x H<sub>2</sub>O und 0.19 g N-(2-Cyanethyl)-N-(2-hydroxyethyl)-anilin werden in einem großen Reagenzglas in 16 ml 1n-Salzsäure unter Umrühren gelöst. Dann werden einige Körnchen (ca. 5 mg) FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O zugesetzt und kurz umgerührt. Bei ca.  $30^{\circ}$ C (Wasserbad) wird langsam mit 6 Tropfen (0.2 ml) Wasserstoffperoxid (35-proz.) versetzt. Wenn dabei nicht gerührt wird, führt der erste Tropfen zu gut sichtbarer schlierenförmiger Farbstoffbildung. Nach 10 min Stehen bei Raumtemperatur ist die Reaktion praktisch abgeschlossen. Der Farbstoff scheidet sich dabei teilweise in leicht kristalliner Form aus dem Reaktionsmedium ab.

Diese Farbstoffsuspension wird in ein 100ml-Becherglas geschüttet. Das Reagenzglas spült man mit 16 ml Wasser aus und gibt dieses Waschwasser ebenfalls in das Becherglas.

- Eine Probe dieser Lösung, die ca. 12.3 mg/ml Farbstoff enthält, wird für den Färbeversuch im Versuchspaket 14 gebraucht.

Ein Tropfen (Glasstab) dieser Farbstofflösung ergibt in 11 Wasser eine intensive Blaufärbung.

### Allgemeines zu Versuchspaket 5

Bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde von F. F. Runge die Kapillarwirkung von Papier entdeckt und für die Auftrennung farbiger Verbindungen eingesetzt. Diese Beobachtungen dienten jedoch weniger wissenschaftlichen oder praktischen Zwecken, sondern hauptsächlich der Erzeugung kurioser Bilder. 1896 fand dann M. Tswett, dass sich aus Pflanzen isolierte Farbstoffgemische in einer Säule aus gepulvertem Calciumcarbonat auftrennen ließen. Die präparative Chromatographie war geboren. Die analytische Chromatographie erhielt einen starken Impuls, als ab 1944 die Papierchromatographie Einzug in die Peptid- und Aminosäureforschung hielt. Jüngere Entwicklungen auf diesem Gebiet sind die Gaschromatographie und die verschiedenen Verfahren der Flüssigchromatographie bei mittleren und hohen Drücken. Heute ist man sogar in der Lage, mit optisch aktiven Säulenmaterialien Enantiomerengemische im präparativen Maßstab aufzutrennen.

Allen chromatographischen Methoden ist eine stationäre, adsorptiv wirkende und eine bewegliche, lösend wirkende Phase gemeinsam. Die Auftrennung von Substanzgemischen erfolgt dann über deren unterschiedliche Adsorptionsneigung an der stationären Phase sowie deren unterschiedliche Löslichkeit in der beweglichen Phase, also über eine kontinuierliche Verteilung zwischen den beiden Phasen. Die Auswahl und Kombination von stationärer und beweglicher Phase erfolgt in Abhängigkeit von den speziellen Eigenschaften der zu trennenden Substanzmischung.

Unter standardisierten Bedingungen ist das Laufverhalten einer Substanz konstant. Der R<sub>F</sub>-Wert als das Verhältnis der Laufgeschwindigkeit der Substanz zur Laufgeschwindigkeit der beweglichen Phase ist dann eine Stoffkonstante.

Im folgenden Versuch soll mit Hilfe der Papierchromatographie am Beispiel der im Versuchspaket 1 synthetisierten sauren Azofarbstoffe gezeigt werden, wie unterschiedlich die Laufgeschwindigkeit chemisch sich nahestehender Substanzen sein kann. Weiterhin wird gezeigt, dass bei den über die Reaktionsbedingungen selektiv gesteuerten Farbstoffsynthesen dennoch unerwünschte isomere Nebenprodukte in geringem Maße gebildet werden.

# Versuchspaket 5

### Chromatographie

Geräte und Materialien:

- \*Chromatographie-Kammer oder \*11-Einmachglas mit Deckel
- \*Filterpapierstreifen, ca. 20 x 10 cm<sup>2</sup>
- \*Pinzette
- \*Reagenzgläser
- \*Pipetten
- \*Glasstäbe

#### Chemikalien:

- \*1-proz. Kochsalzlösung
- \*Farbstoffe, hergestellt in Versuchspaket 1

Die Entwicklungskammer oder ein Einmachglas werden so vorbereitet, dass über die Mitte der Öffnung ein Draht oder Faden gespannt ist, an dem später der passend geknickte Papierstreifen aufgehängt werden kann.

Die Entwicklungskammer wird mit 1-proz. Kochsalzlösung ca. 0.5 -0.7 cm hoch befüllt und mit dem Deckel verschlossen, so dass sich eine Wasserdampfatmosphäre im Inneren ausbilden kann.

In drei Reagenzgläsern wird je ein Tropfen der Lösungen der Azofarbstoffe aus dem Versuchspaket 1 mit 1-2 ml Wasser verdünnt. Auf einen Filterpapierstreifen wird an der schmalen Seite ca. 2 cm vom Rand entfernt mit einem Bleistift (kein Filzstift o. ä. !) eine Linie gezeichnet. Auf diese Linie trägt man mit einer Glaskapillare (z. B. aus Schmelzpunktröhrchen, die auf der zugeschmolzenen Seite abgebrochen werden) so viel von den einzelnen Lösungen auf, dass Farbkreise mit ca. 0.7 cm Ø entstehen. Die Farbkreise werden auf der Bleistiftlinie im Abstand von ca. 2 cm angeordnet, wobei dann die äußeren ca. 3 cm vom Papierrand entfernt sind.

Nach kurzem Trocknen der Farbkreise wird das Papier an der anderen schmalen Seite passend abgeknickt und so in die Entwicklungskammer gehängt, dass der untere Rand fast den Boden erreicht. Der Deckel wird geschlossen. Nach ca. 1 h Laufzeit ist das Chromatogramm ausreichend entwickelt. Der durch alkalische Kupplung gebildete Farbstoff ist am höchsten gelaufen und zeigt eine blaustichig rote Färbung. Der durch saure Kupplung entstandende Farbstoff ist mit mittlerer Geschwindigkeit gelaufen und zeigt eine orangerote Färbung. Am langsamsten lief der grünstichig blaue Disazofarbstoff. Gut zu sehen ist, dass in allen drei Farbstoffen in geringer Menge jeweils einer der beiden anderen enthalten ist.

### Allgemeines zu den Versuchspaketen 6 bis 10

Bei der Baumwolle werden alle wichtigen Färbetechniken in Versuchen gezeigt:

- die technisch bedeutsame kovalente Bindung des Farbstoffs an die Fasermoleküle bei der Reaktivfärbung,
- Ausbildung des unlöslichen Chromophors aus löslichen, farblosen und substantiven Farbstoffderivaten bei der Küpenfärbung,
- Synthese des Chromophors aus Vorprodukten auf der Faser am Beispiel eines Phthalocyaninkomplexes,
- Einsatz der Metallbeize zur Fixierung nicht substantiver Farbstoffe bei der Beizenfärbung,
- Aufziehen eines substantiven Farbstoffs am Beispiel eines Weißtöners.

### Versuchspaket 6

Reaktivfärbung von Baumwolle

Geräte und Materialien:

\*2 600ml-Bechergläser

\*2 "Dreifüsse" mit Ceran<sup>®</sup>-Platte und 2 Bunsenbrennern oder 2 elektrische Ceran<sup>®</sup>-Heizplatten

- \*Thermometer
- \*Glasstäbe
- 2 5g-Stücke gebleichter Baumwollnessel, ca. 22 x 22 cm<sup>2</sup>

#### Chemikalien:

LEVAFIX<sup>®</sup> Brillantblau E-B, Anthrachinon-Reaktivfarbstoff-Zubereitung

- \*Natriumchlorid (Kochsalz)
- \*Natriumcarbonat (Soda), wasserfrei
- \*Essigsäure, 100-proz. (Eisessig)

Es werden zwei Parallelversuche durchgeführt, die zeigen, dass der Reaktivfarbstoff an sich die Faser nicht waschecht anfärbt. Er ist kein substantiver Farbstoff. Erst beim Färben unter alkalischen Bedingungen, wenn die Reaktivität des Cellulosemoleküls durch Anionenbildung gesteigert ist, kann sich eine feste, kovalente Bindung zwischen Faser und Farbstoff ausbilden, die auch einer Wäsche widersteht.

In zwei 600ml-Bechergläsern werden jeweils 0.5 g LEVAFIX® Brillantblau E-B in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Dazu gibt man

- a) einige Tropfen Eisessig, um pH = 4-5 einzustellen, 1 Stück 5g-Baumwollnessel und 5 g Natriumchlorid. Mit einem Glasstab wird gut umgerührt. Dann wird unter gelegentlichem Umrühren 10 min bei Raumtemperatur und anschließend 20 min bei 40 50 °C verweilen gelassen. Schließlich wird gründlich mit kaltem Wasser gespült, in 400 ml frischem Wasser kurz aufgekocht und danach mit Wasser gespült. Das Baumwollstück ist nur ganz schwach bläulich angeschmutzt.
- b) 1 Stück 5g-Baumwollnessel und 5 g Natriumchlorid. Mit einem Glasstab wird gut umgerührt. Dann wird unter gelegentlichem Umrühren 10 min bei Raumtemperatur (pH = 6-7) verweilen gelassen. 2 g Natriumcarbonat werden zugesetzt, gut umgerührt (pH ca. 10.5) und anschließend 20 min bei 40-50 °C gefärbt. Schließlich wird gründlich mit kaltem Wasser gespült, in 400 ml frischem Wasser kurz aufgekocht und danach mit Wasser gespült. Das Baumwollstück ist kräftig blau gefärbt.

Werden die Färbungen bei Raumtemperatur statt bei 40-50 °C durchgeführt, so erhält man ebenfalls nur unter b) ein blaues Baumwollstück, jedoch ist der Farbton nicht so tief.

# Versuchspaket 7

Küpenfärbung von Baumwolle

Geräte und Materialien:

- \*Pipetten
- \*Glasstäbe
- \*2 300ml-Erlenmeyerkolben
- \*Gummistopfen passend dafür
- \*Magnetrührer und \*Magnetrührfisch
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte und Bunsenbrenner oder elektrische Ceran®-Heizplatte

- \*Thermometer
- \*600ml-Becherglas
- \*Glastrichter
- \*Faltenfilter dazu passend
- 2 5g-Stücke gebleichter Baumwollnessel, ca. 22 x 22 cm<sup>2</sup>
- \*Filterpapierstreifen
- \*Einweghandschuhe

#### Chemikalien:

Indigo-Pulver (Formel, siehe Seite: 6, 11)

\*Natronlauge, 33-proz.

Natriumdithionit

\*Natriumcarbonat (Soda), wasserfrei

\*Flüssigseife

In einen 300ml-Erlenmeyerkolben werden 0.1 g Indigo, 1 Tropfen Flüssigseife, 180 ml Wasser von 70 °C und 1 ml 33-Gew.-proz. Natronlauge gegeben. Auf einem Magnetrührer wird die Mischung kurz durchgerührt, wobei durch den Zusatz der Seife der sehr hydrophobe Indigo in der Wasserphase gut dispergiert wird. 0.5 g Natriumdithionit werden zugesetzt, der Kolben sofort mit dem Gummistopfen fest verschlossen und so lange (ca. 5 min) auf dem Magnetrührer gerührt, bis eine grünlichgelbe klare Lösung der Indigoküpe entstanden ist.

Ein 5g-Stück Baumwollnessel wird mit Wasser genetzt und in die Küpe eingebracht. Während ca. 2 min wird es mit einem Glasstab darin bewegt, entnommen (Einweghandschuhe tragen!), kurz ausgewrungen und aufgehängt. Der Erlenmeyerkolben wird wieder verschlossen. Innerhalb von 10 min wird das anfangs gelb bis gelbgrün gefärbte Stoffstück durch Oxidation der Küpe zum Indigo intensiv blau.

Nach der Farbentwicklung wird das Stoffstück mit Wasser gewaschen und in einem 600 ml-Becherglas in einer Lösung von 1 g Natriumcarbonat und ca. 1 ml Flüssigseife in 400 ml Wasser 10 min gekocht. Anschließend wird erneut mit Wasser gespült und zum Trocknen aufgehangen.

Aus dem noch nassen Stoff schneidet man ein Stück (ca. 7 x 7 cm²) heraus und knüllt es zusammen. Beim kräftigen Reiben dieses Stoffballes auf einem ebenfalls nassen frischen Stück Baumwollnessel beobachtet man, dass sich ein Teil des Farbstoffs auf den weißen Stoff abreiben läßt. Nach Entfalten des Stoffballes sieht man deutlich, wie an den geriebenen Falten die Färbung blasser geworden ist. Der nur als Pigment in die Fasern eingelagerte Indigo ist nicht reibecht (siehe Jeansstoff, stone-washed).

Ein Tropfen der übrig gebliebenen Indigoküpe wird auf einen Filterpapierstreifen aufgebracht. Rasch färbt sich der Fleck an der Luft blau. Nun leitet man langsam einen Luftstrom durch die Küpe. Falls dabei der Schaum zu hoch steigen sollte, kann er mit einigen Spritzern Methanol gebändigt werden. Rasch bildet sich eine tiefblaue Suspension des Indigos zurück. Sie wird über ein Faltenfilter filtriert. Ein Tropfen des grünlichgelben Filtrats wird ebenfalls auf den Filterpapierstreifen aufgebracht. Es bildet sich keine blaue Färbung mehr aus.

### Versuchspaket 8

Färbung von Baumwolle mit dem Kupfer-Phthalocyanin-Komplex

#### Geräte und Materialien:

- \*Reagenzgläser
- \*Glasstäbe
- \*Kristallisierschale, Ø ca. 20 cm<sup>2</sup>
- \*Filterpapier
- \*elektrisches Bügeleisen und eine \*Ceran®-Platte, ca. 20 x 20 cm² alternativ: geregelte Heizplatte eines \*Magnetrührers Baumwollgewebestück, ca. 7 x 10 cm²

### Chemikalien:

PHTHALOGEN® Brillantblau IF3GM (Gemisch aus 1-Amino-3-imino-isoindolenin und Kupfersalz) (Formel, siehe Seite 13)
Triethylenglykol [1,2-Bis-(2-hydroxyethoxy)-ethan]
\*Ethanol

### - Im Abzug arbeiten!

0.5 g PHTHALOGEN® Brillantblau IF3GM werden in einem Reagenzglas in 2 ml Triethylenglykol und 4 ml Ethanol gelöst. 15 ml Wasser werden zugesetzt und es entsteht eine feine Suspension. Hiermit wird ein Stück (7 x 10 cm²) Baumwollnessel durch Übergießen in einer Kristallisierschale getränkt. Zwischen Filterpapieren wird der Überschuß entfernt. Der Stoff zeigt nun eine grünlichgelbe schwache Färbung des Farbstoffvorprodukts. Nach dem Trocknen an der Luft wird der Stoff auf einer CERAN®-Platte mit einem Bügeleisen (Einstellung: "Baumwolle") 10 - 30 s erhitzt. Dabei bildet sich der brillantblaue Farbton des Kupferphthalocyanins. Alternativ kann auch der getrocknete Stoff auf die auf ca. 200 - 250 °C geheizte Platte eines Magnetrührers gelegt werden.

# Versuchspaket 9

### Beizenfärbung von Baumwolle

### Geräte und Materialien:

- \*300ml-Bechergläser
- \*600ml-Bechergläser
- \*Glasstäbe
- \*Porzellanmörser
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte und Bunsenbrenner oder elektrische Ceran®-Heizplatte
- \*Thermometer
- 5g-Stück gebleichter Baumwollnessel, ca. 22 x 22 cm<sup>2</sup>

#### Chemikalien:

Natriumoleat

- \*Alaun (Kaliumaluminiumsulfat-12-Hydrat)
- \*Calciumcarbonat (Schlämmkreide)
- \*Calciumhydroxid
- 1,2-Dihydroxyanthrachinon, Alizarin (Formel, siehe Seite 6)

Zinn-(II)-chlorid

\*Flüssigseife

Hier handelt es sich um eine vereinfachte Versuchsdurchführung, die jedoch sämtliche wesentlichen Merkmale des Färbeverfahrens enthält.

### Waschen

In einem 600ml-Becherglas wird ein 5g-Stück Baumwollnessel in ca. 200 ml Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Flüssigseife 15 min kochend gewaschen und anschließend mit Wasser gespült.

#### Beizen

Das noch feuchte Stoffstück wird in einem 300ml-Becherglas in einer 40 °C warmen Lösung von 10 g Natriumoleat in 100 ml Wasser ca. 5 min getränkt und ohne Ausquetschen getrocknet. Dann trägt man das Gewebe in 100 ml einer 40 °C warmen, 10-proz. wässrigen Alaunlösung ein und beläßt es dort ca. 5 min. Das nunmehr wachsartig klebrige Textil wird getrocknet. Nun wird das Stoffstück in eine 40 °C warme Aufschlämmung von 2 g Calciumcarbonat in 100 ml Wasser für ca. 5 min eingetragen und anschließend gründlich mit Wasser ausgewaschen.

### Alizarinfärbung

1 g 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin) wird im Porzellanmörser erst trocken, dann unter Zusatz von wenig Wasser fein zerrieben und in einem 600ml-Becherglas in insgesamt 200 ml Wasser suspendiert.

Der gebeizte, noch feuchte Stoff wird in diese Suspension bei 70-75 °C gebracht und darin bei dieser Temperatur unter vorsichtigem Rühren mit einem Glasstab mindestens 1/2 h belassen.

Der Stoff wird herausgenommen und in einer Suspension aus 10 g Calciumcarbonat und 1 g Calciumhydroxid in 100 ml Wasser ausgewaschen und neutralisiert. Dabei wechselt der Farbton von orangebraun nach violettrot. Abschließend wird mit einigen Tropfen Flüssigseife in 100 ml Wasser ausgewaschen.

Es resultiert eine leuchtendrote, violettstichige Färbung, die bei Verunreinigung des Wassers mit Eisensalzen dunkelviolett ausfallen kann.

Zur Steigerung der Farbintensität kann der Beiz- und Färbeprozeß wiederholt werden.

### Avivage

Zu einer Lösung von 10 g Natriumoleat in 200 ml Wasser werden 0.5 g Zinn-(II)-chlorid gegeben. In dieses Bad wird das fertige, alizarinrot gefärbte Stoffstück gegeben und gelegentlich

mit einem Glasstab umgerührt. Nach 15 - 30 min hat das Gewebe einen orangeroten Ton erhalten. Es wird entnommen und mit Wasser gespült und getrocknet.

### Versuchspaket 10

Weißtönung von Baumwolle

Geräte und Materialien:

\*2 300ml-Bechergläser

\*Glasstäbe

2 10g-Stücke nicht aufgehellter, gebleichter Baumwollnessel, ca. 35 x 27 cm<sup>2</sup>

### Chemikalien:

BLANKOPHOR<sup>®</sup> BA fl. (Derivat der 4,4′-Bis(1,3,5-triazinylamino)stilben-2,2′-disulfonsäure) \*Natriumsulfat, wasserfrei

0.5 g BLANKOPHOR<sup>®</sup> BA fl. werden in 100 ml Wasser gelöst. 10 ml dieser Lösung werden in einem 300ml-Becherglas mit 190 ml Wasser verdünnt. 1 g Natriumsulfat wird zugesetzt und aufgelöst. Ein 10g-Stück Baumwollnessel wird mit Wasser genetzt und in das Färbebad eingebracht. 20 min läßt man unter gelegentlichem Bewegen des Stoffstücks mit einem Glasstab bei Raumtemperatur stehen. Dann wird das Stoffstück entnommen, ausgequetscht und getrocknet.

Im Vergleich mit einem zweiten Stück Baumwollnessel, das nicht behandelt wurde, sieht man - besonders am Fenster - den wesentlich weißeren und brillanteren Farbton des weißgetönten Stoffstücks. Unter einer UV-Lampe (354nm) - falls vorhanden - zeigt das weißgetönte Stoffstück eine starke blaue Fluoreszenz, während das unbehandelte nicht leuchtet.

### Allgemeines zum Versuchspaket 11

Farbstoffe für Polyester und Celluloseacetat (Acetatseide) sind neutrale Moleküle ohne Gruppierungen, die sie wasserlöslich machen. Für ihre färberische Anwendung, die ausschließlich aus Wasser erfolgt, müssen sie deshalb mit Hilfe von Dispergiermitteln in eine feinteilige, in Wasser beständige Form überführt werden, die aber keine echte Lösung darstellt.

Die folgenden Versuche zeigen den Unterschied zwischen dem relativ grob kristallinen Farbstoff, wie er bei der Synthese anfällt, und seiner fein dispergierten Form.

Der Farbstoff läßt sich leicht mit Essigsäureethylester aus der wässrigen Phase extrahieren. Die Färbung der Polyester- oder Celluloseacetat-Faser stellt praktisch einen vergleichbaren Prozeß dar, der aber wegen der Kristallinität der Faser nicht so leicht erfolgt. Entweder sind hohe Färbetemperaturen, z. B. 130°C, nötig, oder aber es müssen sogenannte Carrier zugesetzt werden, wenn nur bei Kochtemperatur gefärbt werden soll.

### Versuchspaket 11

### Färbung von Polyester-Fasern

#### Geräte und Materialien:

- \*3 große Reagenzgläser, Ø 2.5 cm, ca. 20 cm lang
- \*Glasstäbe
- \*2 300ml-Erlenmeyerkolben
- \*2 Glastrichter, Ø ca. 10 cm
- \*2 passende Faltenfilter
- \*1 l-Becherglas
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte und Bunsenbrenner oder elektrische Ceran®-Heizplatte
- \*Thermometer

Polyestergewebe, ca. 40 x 6 cm<sup>2</sup>, ca. 5 g

### Chemikalien:

RESOLIN® Brillantgelb 10GN, Fabrikware, nicht dispergiert

RESOLIN<sup>®</sup> Brillantgelb 10GN, dispergiert (Cumarin-Dispersionsfarbstoff-Zubereitung)

- \*Essigsäureethylester (Ethylacetat)
- \*Essigsäure, 100-proz. (Eisessig)

Benzoesäuremethylester

\*Flüssigseife

### Nichtdispergierter Farbstoff

Ca. 0.2 g RESOLIN<sup>®</sup> Brillantgelb 10GN, Fabrikware, nicht dispergiert, werden in einem Reagenzglas mit einem Glasstab in ca. 20 ml Wasser angerührt und durch einen Trichter mit Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben, in dem 200 ml Wasser vorgelegt sind, filtriert. Der Farbstoff wird vollständig abfiltriert und klares Wasser läuft durch das Filter.

### **Dispergierter Farbstoff**

Ca. 0.2 g RESOLIN<sup>®</sup> Brillantgelb 10GN, dispergiert, werden wie vorstehend beschrieben angerührt und filtriert. Auf dem Filter bleibt kein Farbstoff zurück. Die feine Dispersion läuft durch und färbt das Wasser im Erlenmeyerkolben intensiv gelb.

### Extraktion mit Essigsäureethylester

Ca. 0.05 g RESOLIN® Brillantgelb 10GN, Fabrikware, nicht dispergiert, werden in einem Reagenzglas in 10 ml Wasser mit einem Glasstab angerührt. 10 ml Essigsäureethylester werden zugesetzt. Beim Schütteln (Reagenzglas nicht verschließen!) oder Umrühren löst sich der Farbstoff in fluoreszierend grünstichig gelber Farbe in der oberen organischen Phase.

- Vorsicht! Essigsäureethylester ist leicht entzündlich. Keine offene Flamme!

### Färbung von Polyester

In einem 11-Becherglas werden 500 ml heißes Wasser vorgelegt. Unter kurzem Umrühren werden zuerst 0.1 g RESOLIN® Brillantgelb 10GN und dann 2 Tropfen Eisessig zugegeben. (Zur Erzielung einer intensiveren und brillanteren Färbung können 2.5 ml Benzoesäuremethylester als Carrier zugesetzt werden). In das heiße Färbebad wird ein Streifen Polyestergewebe eingebracht. 5-8 Minuten wird siedend gefärbt, wobei das Stoffstück mit einem Glasstab bewegt wird. Das Stoffstück wird herausgenommen, kalt mit Wasser abgespült und dann im Becherglas mit 500 ml frischem Wasser, dem 2-3 ml Flüssigseife zugesetzt sind, 1 Minute aufgekocht, um anhaftenden, nicht aufgezogenen Farbstoff zu entfernen. Das Gewebe ist fluoreszierend grünstichig gelb gefärbt.

### Allgemeines zu den Versuchspaketen 12 und 13

Wolle und Polyamid als Polypeptide enthalten freie Amino- und Carboxylgruppen, die zur Anbindung der Farbstoffe an die Faser ausgenutzt werden.

Bei der Beizenfärbung werden so Aluminiumsalze auf der Faser fixiert, die ihrerseits komplexbildende Chromophore binden können. Hier soll dieses Färbeverfahren auf Wolle mit dem aus Schafgarbe (*Achillea millefolium L.*) gewonnenen Farbstoff Apigenin gezeigt werden.

Bei der Färbung von Polyamid wird die Anfärbbarkeit von mehr oder weniger stark Aminogruppen-haltigem Polyamid und von sauer modifiziertem Polyamid mit einer Mischung anionischer und kationischer Farbstoffe gezeigt (differential dyeing).

### Versuchspaket 12

Färbung von Wolle mit Schafgarbe

Geräte und Materialien:

- \*2 600ml-Bechergläser
- \*1 l-Becherglas
- \*Glasstäbe
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte und Bunsenbrenner oder elektrische Ceran®-Heizplatte
- \*Thermometer
- 10 g-Stück Baumwollnessel, ca 35 x 27 cm<sup>2</sup>, wird gefaltet und zu einem Säckchen vernäht

\*10 g reine Wollfäden, weiß

\*30 g Schafgarbe (*Achillea millefolium L.*), blühend, beim Schulausflug gesammelt oder aus dem Schulgarten

#### Chemikalien:

\*Wollwaschmittel oder \*Flüssigseife Alaun (Kaliumaluminiumsulfat-12-Hydrat)

### **Gewinnung des Farbstoffs**

30 g Schafgarbe werden fein geschnitten und in das Baumwollsäcken gefüllt. Das Säcken wird zugebunden und über Nacht in 300 ml Wasser eingeweicht. Am nächsten Tag wird kurz aufgekocht und 1 h bei 80 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Säcken entnommen, vorsichtig ausgedrückt und der Färbesud mit 300 ml Wasser verdünnt.

#### Waschen

10 g weiße Wollfäden werden zu einem Strang zusammengelegt und locker mit einem Wollfaden abgebunden. In 300 ml Wasser von 40 °C werden sie mit einem Wollwaschmittel kurz gewaschen, entnommen und gut mit Wasser gespült.

### **Beizen**

2.5 g Alaun werden in 300 ml Wasser bei etwa 40 °C gelöst. Hierzu gibt man den feuchten Wollstrang und heizt unter gelegentlicher Bewegung der Strangs auf 90 °C. Bei dieser Temperatur beläßt man 1 h und läßt den Strang im Bad abkühlen. Er wird entnommen und leicht ausgedrückt, aber nicht gespült. Er kann jetzt zur Aufbewahrung an der Luft getrocknet oder aber gleich gefärbt werden.

#### Färben

Der feuchte Strang wird nun in das Färbebad gegeben. Es wird unter gelegentlicher Bewegung auf 80 °C geheizt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Dann wird der Strang im Bad abkühlen gelassen, entnommen, gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Er ist in einem klaren Gelb gefärbt.

### Versuchspaket 13

Differential Dyeing von Polyamid wird nicht mehr verschickt!

### Allgemeines zum Versuchspaket 14

Polyacrylnitril läßt sich mit seinen sauren Gruppen gut mit kationischen Farbstoffen in brillanten Tönen färben.

Hier sollen die im Versuchspaket 3 und 4 synthetisierten Hemicyanin- und Diazahemicyanin-Farbstoffe sowohl einzeln als auch in Mischung gefärbt werden. Dabei soll die Erzeugung von Zwischennuancen durch Mischen von Grundfarbtönen, der sehr hohe Ausziehgrad solcher Farbstoffe auf diesem Fasermaterial und die Abhängigkeit der Ziehgeschwindigkeit von der chemischen Struktur gezeigt werden.

### Versuchspaket 14

Färbung von Polyacrylnitril-Fasern mit Methinfarbstoffen aus den Versuchspaketen 3 und 4

Geräte und Materialien:

- \*3 250ml-Erlenmeyerkolben
- \*Glasstäbe
- \*Pipetten
- \*"Dreifuß" mit Ceran®-Platte oder elektrische Ceran®-Heizplatte
- 3 5g-Stränge Polacrylnitrilfaser ORLON® 75

### Chemikalien:

- \*Farbstoff aus Versuchspaket 3
- \*Farbstoff aus Versuchspaket 4

Die folgenden 3 Versuche sollen parallel durchgeführt werden.

### Farbstoff aus Versuchspaket 3

In einem 250ml-Erlenmeyerkolben werden zu 200 ml Wasser 1 ml der Farbstofflösung aus Versuchspaket 3 (Farbstoffgehalt ca. 12.5 mg/ml) und ein in der Mitte locker geknoteter Polyacrylnitrilstrang gegeben. Der pH liegt bei ca. 4-5. Es wird zum Kochen erhitzt und 10 min kochend gefärbt, wobei das Fasermaterial gelegentlich mit einem Glasstab bewegt wird. Das Färbebad entfärbt sich dabei vollständig. Der Strang wird entnommen, mit Wasser gründlich gespült und getrocknet. Er ist leuchtend rot gefärbt.

### Farbstoff aus Versuchspaket 4

Die Färbung wird wie vorstehend beschrieben durchgeführt, aber unter Verwendung von 1 ml der Farbstofflösung aus dem Versuchspaket 4 (Farbstoffgehalt ca. 12.3 mg/ml). Man erhält einen klar blau gefärbten Strang. Das Färbebad ist bei gleicher Färbezeit schwach, aber deutlich sichtbar gefärbt.

Der hier verwendete blaue Farbstoff enthält eine Hydroxygruppe im Molekül (Formel s. Versuchspaket 4), mit denen er Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel Wasser ausbilden kann. Er ist deshalb hydrophiler als der rote, der keinen solchen Rest trägt, so dass seine Extraktion aus der wässrigen Phase in die hydrophobe Faser ungünstiger und deshalb langsamer wird.

### Mischung der beiden Farbstoffe

Die Färbung wird wie oben beschrieben durchgeführt, aber unter Verwendung von je 0.5 ml der Farbstofflösungen aus den Versuchspaketen 3 und 4. Man erhält einen violett gefärbten Strang. Das Färbebad ist nur sehr schwach blau gefärbt. Der rote Farbstoff zieht also auch in Mischung schneller aus als der blaue.

### Allgemeines zum Versuchspaket 15

Die Färbung von Papier erfolgt im Allgemeinen während seiner Herstellung, d. h. auf der Papiermaschine. Man spricht dann von Massefärbung. Bei gestrichenen, also beschichteten Papieren kann es dagegen vorkommen, dass nur dieser Strich gefärbt wird.

Hier soll aus einem leicht zu zerfasernden Papier ein Zellstoffbrei hergestellt werden, der dann mit einem direkt ziehenden, substantiven Farbstoff sowie den zur Papierherstellung erforderlichen Leimungsmitteln versetzt wird. Über eine Nutsche als Ersatz für das Sieb wird dann ein Papier hergestellt. Das Abwasser ist farbstofffrei.

### Versuchspaket 15

Anionisch substantive Färbung von Papier

Geräte und Materialien:

```
*600 ml -Becherglas
```

\*2 l-Becherglas

\*Magnetrührer mit Magnetrührfisch

\*Büchnertrichter, Ø ca. 15 cm

\*dazu passendes Rundfilterpapier

\*2 1-Saugflasche mit Gummidichtungsring

\*mehrere Rundfilterpapiere, Ø 15-20 cm

\*Pinzette

\*weißes Toilettenpapier (kein Küchenpapier o. ä. !)

#### Chemikalien:

LEVACELL<sup>®</sup> Scharlach 4BN fl. (Azofarbstoff-Zubereitung) 20-proz. Aluminiumsulfat-Lösung 50-proz. Harzleimlösung (Dynacoll<sup>®</sup> VS50 der Fa. Akzo)

5 g weißes Toilettenpapier werden fein zerrissen und in 300 ml Wasser in einem 600ml-Becherglas mit dem Magnetrührer intensiv verrührt, bis ein gleichmäßiger Brei entsteht (Zeitbedarf ca. 3-4 h). Dieser wird in ein 2l-Becherglas überführt.

Hierzu gibt man unter Rühren 20 ml einer 1-proz. Lösung von LEVACELL<sup>®</sup> Scharlach 4BN fl., 10 ml einer 1-proz. Harzleimlösung und 15 ml einer 1-proz. Aluminiumsulfatlösung. 1 min wird verrührt und mit Wasser auf 1 laufgefüllt.

Dann wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, der mit einem angefeuchteten passenden Rundfilterpapier belegt ist. Das ablaufende Wasser ist farblos oder höchstens ganz schwach gefärbt. In dem Büchnertrichter bildet sich ein leuchtend Scharlach-farben gefärbtes Papier, das zusammen mit dem Filterpapier entnommen wird, mit der Pinzette oder einem Spatel vorsichtig (reißt im feuchten Zustand leicht ein) von diesem getrennt wird und zwischen etwas größeren Rundfilterpapieren grob getrocknet wird. Nach Trocknen an der Luft erhält man ein stabiles, relativ reißfestes Papier.

### Allgemeines zum Versuchspaket 16

Farbbildner als farblose Derivate von kationischen Farbstoffen entwickeln ihre Farbe beim Kontakt mit einer Säure. Das wird hier gezeigt durch die Einwirkung von Essigsäure. In der Anwendung bei kohlefreien Durchschreibepapieren fungieren saure Tone als farbentwickelnde Säuren, die als dünne Schicht auf Papier aufgetragen sind. Nicht beschichtetes Papier, z. B. Schreibmaschinenpapier, ist nicht zur Farbentwicklung befähigt.

Weiterhin wird in dem Versuch die additive Farbmischung von Blau, Orange und Grün zu Schwarz gezeigt, wie sie in ähnlicher Weise auch bei kohlefreien Durchschreibepapieren angewandt wird.

### Versuchspaket 16

Versuche mit Farbbildnern

Geräte und Materialien:

\*1 Bogen Schreibmaschinenpapier

1 Bogen Nehmerpapier

Pfeifenreiniger

\*Pipetten mit Peleusball

\*4 leere Glasflaschen mit Schraubdeckel, ca. 25ml oder 25ml-Erlenmeyer-Kolben mit

Gummistopfen

Reagenzgläser

### Chemikalien:

PERGASCRIPT<sup>®</sup> Orange I-5R PERGASCRIPT<sup>®</sup> Grün I-2GN PERGASCRIPT<sup>®</sup> Blau I-2R

\*Toluol

\*Ethanol

\*Eisessig

### Einzelfarben

Es werden in verschließbaren Glasgefäßen je 20 ml folgender Lösungen angesetzt:

Blau: 1-proz. PERGASCRIPT<sup>®</sup> Blau I-2R in Toluol
 Orange: 1-proz. PERGASCRIPT<sup>®</sup> Orange I-5R in Toluol
 Grün: 3-proz. PERGASCRIPT<sup>®</sup> Grün I-2GN in Toluol

Vorsicht: Toluol ist leicht entzündlich! Keine offene Flamme!

Je ca. 3 ml dieser farblosen Lösungen werden in Reagenzgläsern mit je ca. 3 ml Ethanol versetzt. Nach Zugabe von je ca. 1 ml Eisessig entwickelt sich spontan ein blauer, oranger oder grüner Farbton.

Pfeifenreiniger werden rechtwinklig zu einem "L" gebogen, dessen kurzer Schenkel 2-3 cm lang ist.

Je ein Bogen Schreibmaschinenpapier und Nehmerpapier (markierte Seite nach oben!) werden mit Tesafilmstreifen auf einer Platte, z. B. der Wandtafel angeklebt. Taucht man einen der vorbereiteten Pfeifenreiniger mit dem kurzen Schenkel in das Glasgefäß mit der blau-entwickelnden Farbbildnerlösung und zeichnet mit dem angefeuchteten Schenkel einen 2-3 cm breiten und 15-25 cm langen Streifen auf das Nehmerpapier, so ergibt sich sofort eine tiefblaue Markierung. Auf dem Schreibmaschinenpapier dagegen erhält man auf gleiche Weise keine Farbentwicklung. Ganz entsprechend lassen sich mit den orange- und grün-entwickelnden Lösungen auf dem Nehmerpapier tieffarbige Markierungen erhalten (Für jede Farblösung einen neuen Pfeifenreiniger verwenden!).

### **Schwarzmischung**

Je 5 ml der Lösungen der blau-, orange- und grün-entwickelnden Farbbildnerlösungen werden in einem 25 ml-Fläschchen oder Erlenmeyer-Kolben vermischt.

Auf dem Nehmerpapier zeichnet man in der oben beschriebenen Weise mit einem (neuen) Pfeifenreiniger mit dieser Lösung eine schwarze Markierung.

Daneben trägt man nacheinander die drei bunt entwickelnden Lösungen in der Reihenfolge blau - orange - grün so auf, dass sich die drei Farbstreifen in einem flachen Winkel in der Mitte kreuzen. In den Überlappungsbereichen kann man schön subtraktive Farbmischungen (violett, braun) beobachten, die sich im Zentrum, wo alle drei Farben übereinander aufgetragen sind, zu einem Schwarz ergänzen. Dieses Schwarz gleicht sehr gut dem Farbton, der durch Auftragen der fertigen Farbbildnermischung entstanden ist.

# 6. Vorschläge zur Entsorgung der bei den Versuchen entstandenen Abfälle mit Entsorgungssätzen

### Versuchspaket 1 Diazotierung, Kupplungen

Die Lösungen werden für das Versuchspaket 5 gebraucht.

Reste zusammengeben, mit ca. 2 g Natriumdithionit und 4 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8) . Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

### **Versuchspaket 2** Diazotierung, Kupplung und Kupferkomplex

Die Lösungen mit ca. 1 g Natriumdithionit und 2 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

### Versuchspaket 3 Hemicyanin-Farbstoff durch Kondensation

Die Reaktionslösung wird für das Versuchspaket 14 gebraucht. Den Rest mit ca. 2 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8) . Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

### Versuchspaket 4 Diazahemicyanin-Farbstoff durch oxidative Kupplung

Die Reaktionslösung wird für das Versuchspaket 14 gebraucht. Den Rest mit ca. 2 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

### **Versuchspaket 5 Chromatographie**

Die Filterpapierstreifen werden nach Trocknen an der Luft in den Hausmüll gegeben (E 3). Entsorgung der Lösungen siehe Versuchspaket 1.

### Versuchspaket 6 Reaktivfärbung von Baumwolle

Die Färbelösungen mit ca. 4 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Die Baumwollstücke können nach erneutem Auskochen den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten  $\rightarrow$  Hausmüll (E 3).

### <u>Versuchspaket 7</u> Küpenfärbung von Baumwolle

Die Färbelösungen mit ca. 1 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Baumwollstück kann nach erneutem Auskochen den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### <u>Versuchspaket 8</u> Färbung mit Kupfer-Phthalocyanin-Komplex

Die Färbelösung sowie die zum Abpressen verwendeten Filterpapiere werden als "organische Abfälle - chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E8). Das Baumwollstück kann nach Auskochen mit Wasser und einigen Tropfen Flüssigseife den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### Versuchspaket 9 Beizenfärbung von Baumwolle

Die Lösung des ersten Versuchsschrittes "Waschen" geht ins Abwasser (E 1). Die restlichen Lösungen mit ca. 4 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung

zugeführt\* (E 8) . Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Baumwollstück kann den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### Versuchspaket 10 Weißtönung von Baumwolle

Die Färbelösung mit ca. 4 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Baumwollstück kann den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### Versuchspaket 11 Färbung von Polyesterfasern

<u>Nichtdispergiertes RESOLIN Brillantgelb 10GN</u>, Fabrikware, kann nach Trocknen mehrfach verwendet werden; ansonsten als "organische Abfälle – chlorfrei" sammeln (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zuführen\* (E 8). Das Wasser dieses Versuchsteils wird weggegossen. (E 1).

<u>Die Dispersion des Farbstoffs</u> mit ca. 1 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

<u>Extraktion mit Essigester:</u> die beiden Phasen werden als "organische Abfälle - chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8).

<u>Färbung:</u> Die Färbelösung und die Waschlösung mit ca. 1 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Polyesterstück kann nach erneutem Auskochen den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### Versuchspaket 12 Färbung von Wolle mit Schafgarbe

Die Färbelösungen ins Abwasser geben (E 1). Die Wollfäden können den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten  $\rightarrow$  Hausmüll (E 3). Die Rückstände der Schafgarbe werden kompostiert (Biomüll).

### Versuchspaket 13 Differential Dyeing von Polyamid

Die Färbelösung mit 100 mg Natriumdithionit und ca. 1 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle − chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Teppichstück kann den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

Überflüssige Stammlösungen zusammengeben, mit Natriumdithionit versetzen bis sie entfärbt sind (=gelb), schließlich mit ca. 4 g Aktivkohle kurz aufkochen und filtrieren. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat wird zum Abwasser gegeben (E 1).

### <u>Versuchspaket 14</u> Färbung von Polyacrylnitrilfasern

Die Färbelösungen werden vereinigt, mit ca. 1 g Aktivkohle kurz aufgekocht und filtriert. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Die Faserbündel können nach Auskochen mit Wasser und einigen Tropfen Flüssigseife den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3).

### **Versuchspaket 15** Anionisch substantive Färbung von Papier

Die Färbelösung wird, falls sie Rotfärbung aufweist, mit ca. 1 g Aktivkohle versetzt, kurz aufgekocht und filtriert. Der Rückstand wird als "organische Abfälle – chlorhaltig" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Das Filtrat bzw. die ungefärbte Lösung wird zum Abwasser gegeben (E 1). Das Papierstück kann nach dem Trocknen den Schülern als Erinnerungsstück mitgegeben werden, ansonsten → Hausmüll (E 3). Die Filterpapiere werden in den Hausmüll gegeben (E 3).

### Versuchspaket 16 Versuche mit Farbbildnern

Die Lösungen werden als "organische Abfälle - chlorfrei" gesammelt (E 10) und dann der Sondermüllbeseitigung zugeführt\* (E 8). Die Pfeifenreiniger und die Papiere werden nach Trocknen in den Hausmüll (E 3) gegeben.

### 7. Weiterführende Literatur

### 7.1. Farbe, allgemein

Farbe, Ursprung, Systematik, Anwendung, H. Küppers, Callwey Verlag München 1977

**Farbe - was ist das eigentlich?** 3. Bayer-Fachpresse-Seminar, Deutsche Farben Zeitschrift **1979**, 33, 185-221

Was ist Farbe - kann man sie messen? A. Brockes, Phys. i. u. Z. 1980, 11, 169

### 7.2. Farbstoffe, allgemein

Color Chemistry, H. Zollinger, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1991

**Farbe, Farbstoff, Färben,** *A. Jenette*, Praxis-Schriftenreihe, Abteilung Chemie, Band 13, Aulis Verlag Deubner & Co KG Köln **1972** 

**Farben und ihre Geschichte,** *H.-H. Vogt*, Kosmos-Bibliothek, Band 280, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart **1973** 

**Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe,** *M. Klessinger,* Chem. i. u. Z. **1978**, <u>12</u>, 1

**Light Absorption of Organic Colorants,** Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry, Vol.12, *J. Fabian, H. Hartmann*, Springer-Verlag Berlin, **1980** 

**Optische Anregung organischer Systeme** (2. Internationales Farbensymposium), Verlag Chemie GmbH **1966** 

Organic Chemistry in Colour, P. F. Gordon, P. Gregory, Springer Verlag Berlin 1983

<sup>\*</sup> Adresse zu erfragen bei der Kreis- oder Stadtverwaltung

### 7.3. Technische Farbstoffe

Die folgenden Artikel aus dem "Ullmann" sind in der 4. Auflage -allerdings mit geringerer Aktualität - deutschsprachig enthalten.

**Anthraquinone Dyes and Intermediates,** *H.-S. Bien, J. Stawitz, K. Wunderlich* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 2, p. 355, **1985** 

**Azine Dyes,** *R. Raue* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesell-schaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 3, p. 213, **1985** 

**Azo Dyes,** *K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 3, p. 245, **1985** 

**Benzoquinone and Naphthoquinone Dyes,** *J. Griffith* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 3, p. 575, **1985** 

Cationic Dyes, *R. Raue* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 5, p. 369, **1986** 

**Disperse Dyes,** *K. Leverenz* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 8, p. 565, **1987** 

**Dyes, General Survey,** *G. Booth, H. Zollinger, K. McLaren, W. G. Sharpies, A. Westwell* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 9, p. 73, **1987** 

**Fluorescent Dyes,** *H. Schwander, P. Hendrix* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 11, p. 279, **1988** 

**Metal-Complex Dyes,** *K. Grychtol, W. Mennicke* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 16, p. 299, **1990** 

**Methine Dyes and Pigments,** *R. Raue* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 16, p. 487, **1990** 

**Naphthalimide Dyes and Pigments,** *S. Haremsa* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **5**<sup>th</sup> edition, vol. A 17 p. 59, **1991** 

**Nitro and Nitroso Dyes,** *R. Raue* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 17, p. 383, **1991** 

**Optical Brighteners,** *A. E. Siegrist, C. Eckhardt, J. Kaschig, E. Schmidt* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 18, p. 153, **1991** 

**Pigments, Organic,** *K. Hunger, W. Herbst* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 20, p. 371, **1992** 

**Reactive Dyes,** *H. Tappe, W. Helmling, P. Mischke, K. Riebsamen, U. Reiher, W. Russ, L. Schläfer, P. Vermehren* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 22, p. 651, **1993** 

**Triarylmethane and Diarylmethane Dyes,** *T. Gessner, U. Mayer* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 27, p. 179, **1996** 

### 7.4. Naturfarbstoffe

**Chemie der Rosenfarbstoffe,** *C. H. Eugster, E. Märki-Fischer,* Angew. Chem. **1991,** <u>103,</u> 671

Die Farbstoffe in frühen Orientteppichen, M. C. Whiting, Chem. i. u. Z. 1981, 15, 179

Handbuch der Naturfarbstoffe, H. Schweppe, ecomed Fachverlag Landsberg 1992

Krapplack und Türkischrot, ein Beitrag zur Chemie und Geschichte der Farblacke und Beizenfärbungen, C.-H. Wunderlich, Dissertation Bonn 1993

Vegetable Dyes of Scotland, S. Grierson, J. Soc. Dyers Color. 1984, 100, 209

Naturfarbstoffe in der heutigen Textilfärberei, U. Sewekow, Melliand 1995, 330

### 7.5. Spezielle Farbstoffe

Angewandte Fluoreszenz: Weißtöner, U. Claussen, Chem. i. u. Z. 1973, 1, 141

**Aromatische Diazoniumsalze,** *R. Pütter* in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Band X/3, S. 1, **1965** 

**Auf der Suche nach tieffarbigen organischen Verbindungen,** *J. Fabian, R. Zahradnik,* Angew. Chem. **1989,** <u>101,</u> 693

Capto-dative Substituenten-Effekte und der Indigo-Grundchromophor, M. Klessinger, Angew. Chem. 1980, 92, 937

**Diarylazofarbstoffe,** *K. H. Schündehütte* in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Band X/3, S. 213, **1965** 

**Fluorescent Whitening Agents,** Guest editors *R. Anliker and G. Müller,* Georg Thieme Publishers Stuttgart **1975** 

**Heterocyclen als Bausteine neuer optischer Aufheller,** *A. Dorlars, C.-W. Schellhammer, J. Schroeder,* Angew. Chem. **1975,** <u>87,</u> 683

**Heterocyclic Azo Coupling Components,** *H. R. Schwander,* Dyes and Pigments **1982,** *3,* 133

**Heterocyclic Diazo Compounds,** *M. A. Weaver, L. Shuttleworth,* Dyes and Pigments **1982,** 3, 81

**Polymethinfarbstoffe mit Lichtabsorption im Nahen Infrarot**, *J. Fabian*, J. Prakt. Chem. **1991**, 333, 197

### 7.6. Färberische Anwendungen

Der Transferdruck, A. Haus, Chem. i. u. Z. 1978, 12, 41

**Leather,** *E. Heidemann* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 15, p. 259, **1990** 

**Paper and Pulp,** R. Patt, O. Kordsachia, R. Süttinger, Y. Ohtani, J. F. Hoesch, P. Ehrler, R. Eichinger, H. Holik, U. Hamm, M. E. Rohmann, P. Mummenhoff, E. Petermann, R. F. Miller, D. Frank, R. Wilken, H. L. Baumgarten, G.-H. Rentrop in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 18, p. 545. **1991** 

**Textile Printing,** *R. Koch, J. H. Nordmeyer* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 26, p. 489. **1995** 

**Textile Dyeing,** H. Leube, W. Rüttiger, G. Kühnel, J. Wolff, G. Ruppert, M. Schmitt, C. Heid, M. Hückel, H.J. Flath, W. Beckmann, R. Brossmann, M. Söll, U. Sewekow in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 26, p. 351. **1995** 

Textilfärberei und Farbstoffe, G. Ebner, D. Schelz, Springer Verlag Berlin 1988

### 7.7. Functional Dyes

Datenspeichertechnik und Chemie, G. Kämpf, Nachr. Chem. Techn. Lab. 1987, 35, 255

**Dichroic Dyes and Liquid Cristalline Side Chain Polymers,** *H.-W. Schmidt*, Angew. Chem. **1989**, 101, 964

Erweiterung, Korrektur und Neudefinition der ET-Lösungsmittelpolaritätsskala mit Hilfe eines lipophilen penta-tert-butyl-substituierten Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffes, C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, Liebigs Ann. Chem. 1983, 721

Farbstoffe für die Energieumwandlung, J. Rochlitz, Chimia 1980, 34, 131

Farbstoffe und Flüssigkristalle, G. W. Gray, Chimia 1980, 34, 47

Farbstofflaser - Von der Entdeckung bis zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse, F. P. Schäfer, Max-Planck-Gesellschaft Jahrbuch 1984, S. 46

Funktionelle Farbstoffe, J. Griffith, Chem. i. u. Z. 1993, 21

**High-Technology Applications of Organic Colorants,** *P. Gregory,* Plenum Press New York **1991** 

**Laser Dyes,** R. Raue in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 15, p. 151, **1990** 

Lasers, an Introduction, W. F. Coleman, J. Chem. Educ. 1982, 59, 441

LB-Filme, nichtlineare Optik, Adv. Materials, 1991, 3, Heft 1

**Materialien für die optische Datenspeicherung,** *M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann,* Angew. Chem. **1989,** <u>101,</u> 1475

**Nonlinear Optics,** *H. N. Yoon, R. A. Norwood, H.-T. Man* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 5<sup>th</sup> edition, vol. A 17, p. 541, **1991** 

**Organische Pigmente für Photokopierer und Laserdrucker,** *H.-T. Macholdt, Chem.* i. u. Z. **1990,** <u>24,</u> 176

Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie, H. Dürr, Angew. Chem. 1989, 101, 427

Some Innovative Uses of Dyes, F. Jones, rev. Prog. Coloration vol. 19, 1989, 20

**Speciality Dyes - New Trends in Modern Dye Chemistry,** *J. Griffith,* J. Soc. Dyers Color. **1988,** 104, 416

**The Role of Organic Molecules in Colour Hard Copy**, *P. Gregory*, Dyes and Pigments, 1990, <u>13</u>, 251

# 8. Stichwortverzeichnis

1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure						
1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzol-5-sulfonsäure	 					79
1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-5,7-disulfonsäure	 					79
4-(N-(2-Cyanethyl)-N-methylamino)-benzaldehyd	 					82
Acetatseide	 				23,	90
Acetatseidendruck	 					36
Achillea millefolium L						
Achillea millefolium L.						
Alaunbeize						
Alizarin						
Alizarinfärbung						
Alkalische Kupplung						
Aluminium						
Amino-imino-isoindolenin						
Anilin						
Anionisch substantive Färbung von Papier						
Anionischer Farbstoff						
Anthracen						
Anthrachinon						
Apigenin						
Arbeitsstofftoleranzwert						
ASTRAZON® Gelb 8GSL						
Avivage						
AVOLAN® IW						
AVOLAN® UL 75						
Azofarbstoff	 			84,	94,	98
Balkencodierung	 					60
Baumwolle						
Baumwollnessel	 86,	87,	88,	89,	90,	92
Beize	 				10,	18
Beizen	 			8,	89,	93
Beizenfarbstoff	 					11
Beizenfärbung	 17,	32,	85,	88,	92,	99
Beizenfärbung von Baumwolle						
Beizmittel	 					33
Beizung						
BLANKOPHOR® BA						
Brechweinstein						
Cellulose						
Celluloseacetat						
Celluloseacetat-Faser						
Cellulosefaser						
Chicago-Säure SS						
Chinolin						
Chlorophyll						
Chrom						
Chromatogramm						85
Chromatographie			78.			
V.IIIOIHAIOYIADHIC	 	11	10	04	70	フソ

Chromophor	6, 42, 48
Cobalt	30
Coccus cacti	9
Cochenille	9
Codierung	60
Cyanin	10, 11, 55
Cyaninfarbstoff	66
Cyanurchlorid	40
Diagnostika	54
Diazahemicyanin	81, 83, 94
Diazahemicyanin-Farbstoff	
Diazoniumsalz	
Diazotierung	10, 75, 76, 77, 79, 98
Dichlortriazin-Rest	
Differential dyeing	
Differential Dyeing	
Differential Dyeing von Polyamid	
Disazofarbstoff	
Dispergiermittel	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Dispergierter Farbstoff	
Dreifarbendruck	
Eisen	
Ethylenglycol	, ,
Farbbildner	
Färberdistel	
Färberwaid	
Farblack	
Farbstofflaser	
Färbung von Baumwolle mit dem Kupfer-Phthalocyanin-Komplex	
Färbung von Polyacrylnitril-Fasern	
Färbung von Polyester-Fasern	
Färbung von Wolle mit Schafgarbe	
Fischerbase	
Fischer-Base	·
Fixierausbeute	
Fixierung	,
Fluoreszenz	
Frequenzverdoppelung	
Fuchsin	
Functional Dyes	
Gallussäure	
Gefahren	
Gefahrenbezeichnung	
Gefahrensymbol	
Gelbholz	
Hämoglobin	
Hemicyanin	
Hemicyanin-Farbstoff	
Holz	
H-Säure	
Hünig. S.	· ·

Indigo	
Indigofera anil	8
IR-Farbstoff	61
Isatis tinctoria	9
Jeansstoff	
Jute	
	27
	27
	92, 97
	98
<del></del>	48
•	
* *	
	. 10, 16, 38, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 83, 85, 98, 99
	56, 60, 63, 64, 65, 104
1	
	96
	86
	42
Malachitgrün	
	9
<u> </u>	
Meeresschnecke	8
Metallbeize	
Methinfarbstoff	
Methylenblau	
Migration	
Mizellen der Faser	
Monoazo-Farbstoff	
Murex brandaris	8
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin	
Naphthol	
Naturseide	27
	57, 97, 98
<b>1 1</b>	63
<u>*</u>	83
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	83
	81
	, 40, 41, 42, 43, 44, 58, 61, 76, 78, 84, 85, 96, 97
Papierchromatographie	

PERGASCRIPT® Grün I-2GN	97
PERGASRIPT® Blau I-2R	97
PERGASRIPT® Orange I-5R	97
Perylen	52
PET	23
pH-abhängige Kupplung	76
PH-abhängige Kupplung	
Phenol	
Phosphoreszenz	
Photographie	
Phthalocyanin	
Phthalocyaninkomplex	
PHTHALOGEN® Brillantblau IF3GM	
Pigment	
Polyacrylnitril	
Polyacrylnitrilstrang	
Polyamid	
Polyamidfaser	
Polyamid-Teppich-Stück	
Polycarbonat	
Polyester	•
Polyesterfaser	
Polyethylen	
Polyethylenterephthalat	
Polyheterocyclen	
Polystyrol	
Polyurethan.	
Pulvinsäurelacton	
Purpur	
PVC	
Reaktivfärberei	
Reaktivfarbstoff	
Reaktivfärbung von Baumwolle	*
Reaktivhaken	
Reduktive Azospaltung	
Reseda luteola	
RESOLIN® Brillantgelb 10GN	
RF-Wert	
Roßhaar	
Rotholz	
R-Satz	
Rubia tinctorum	•
Runge, F. F.	
Saflor	
Sauere Kupplung	
Säure/Base-Indikator	
Schafgarbe	
Schafwolle	
Schildlaus	
Schwarzmischung	<i>,</i>
Seide Seide	
\ /\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/\/	

Seidenfaser	
Sensibilisator	55
Sicherheit	
Sicherheitsratschläge	
S-Satz	
Steinkohlenteer	
Strickwaren	,
Sublimation	
Substantiver Farbstoff	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Sulfanilsäure	
Tannieren	
Tannin	
Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 450	
TELON® Blau CD-FG	
TELON® Lichtgelb K-RLN	
Teppichfärberei	
Teppichherstellung	
Terephthalsäure	
Textildruck	
Thermodrucker	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Thermokopf	
Thermoschreibkopf	
Thermoumdruck	
Tinte	
Tissue-Artikel	
Transferdruck	
TRGS 450	
Triacetat	
Triacetylcellulose	
Triphendioxazin	
Triphendioxazin-Chromophor	
Tswett, M.	
VhF	70
Verordnung für brennbare Flüssigkeiten	, ,
Versuche mit Farbbildnern	
Viskosezellwolle	,
Wassergefährdungsklasse	
Wau	
Weißtöner	
Weißtönung von Baumwolle	·
WGK	
Wolle	
Wollfäden	
Wollfaser	
Wollstrang	
Zellstoff	
	•
Ziegenhaar	
Zinn	