

---

# Färbung von Blue Jeans- ein Umweltproblem?

## Informationen und Experimente:

Prof. Dr. Paul Rys, Dr. Otmar Dossenbach, Albert Rössler  
Laboratorium für Technische Chemie  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[dossenbach@tech.chem.ethz.ch](mailto:dossenbach@tech.chem.ethz.ch)

## Texte Allgemeine

Hintergrundinformationen:  
Dr. Barbara Brauckmann  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
Leiterin Kommunikation  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[brauckmann@org.chem.ethz.ch](mailto:brauckmann@org.chem.ethz.ch)

## Besucherwesen:

Valérie Sebbââ  
ETHZ Hönggerberg  
Departement Chemie  
Assistenz Kommunikation  
CH- 8093 Zürich  
email:  
[molekuelmix@org.chem.ethz.ch](mailto:molekuelmix@org.chem.ethz.ch)

## Inhaltsverzeichnis

- [Strapazierfähige Blue Jeans für die Goldschürfer](#)
- [Echte Blue Jeans weisen innen blauweisse Diagonalstreifen auf](#)
- [Das Färben mit Indigo](#)
- [Zwei Pflanzenarten lieferten früher den blauen Farbstoff](#)
- [Der Untergang des Färberwaid](#)
- [Jahrelange Arbeiten zur Strukturaufklärung und Synthese](#)
- [Durchbruch zur synthetischen Indigo-Herstellung an der ETHZ](#)
- [Neue Methoden zur Vermeidung von Umweltproblemen](#)
- [Verwendete literatur](#)

## Strapazierfähige Blue Jeans für die Goldschürfer

Ihren Weltruhm erlangte die Blue Jeans zur Zeit des "Goldrausches" etwa ab 1850. Tausende von "Glücksrittern" brachen damals nach Kalifornien auf, um Gold zu schürfen. Auch den 20jährigen Kaufmann **Levi Strauss** (1829 - 1902) aus dem oberfränkischen Buttenheim zog es in den goldenen Westen, um als Handelsreisender sein Geld zu verdienen. In San Francisco eingetroffen, stellte er allerdings fest, dass die Goldsucher sich wenig für seine Zwirnrollen und Knöpfe interessierten, sondern eher noch für strapazierfähige Bekleidung. Strauss erkannte die Marktlücke und stieg aufs Schneiderhandwerk um.

Aus **indigogefärbtem Drillich**, den er aus Nîmes importierte, stellte er haltbare Arbeitskleidung her. Die südfranzösische Stadt entwickelte sich bereits in der Mitte des 17. Jahrhunderts zu einem Zentrum der Textilverarbeitung. Schon damals zeichnete sich der Stoff "Serge de Nîmes" durch seine besondere Haltbarkeit aus. In Amerika wurde aus dem "**Bleu de Nîmes**" schliesslich "**Blue Denim**", ein noch heute üblicher Name für diese Textilart.

Der zur Färbung benötigte Indigo wurde über Genua in die USA eingeführt. Dort tauchte erstmals 1567 der Begriff "Geanes fustian" (geanes = genuinisch, fustian = arabisch Baumwolle) auf. Damit wurde ein derbes, mit Indigo gefärbtes, Bekleidungsstück bezeichnet, das vor allem für die Landbevölkerung und die Seefahrer vorgesehen war. Die Bezeichnung "**Bleu de Gênes**" änderte sich für den amerikanischen Sprachgebrauch in "**Blue Jeans**".

## Echte Blue Jeans weisen innen blauweisse Diagonalstreifen auf

Zur Herstellung des Stoffes **Denim** werden die 10 bis 50 mm langen Samenhaare der Baumwollpflanze in den Baumwollspinnereien zu Fäden versponnen und anschliessend die **Kettfäden** des echten Blue- oder Black Denims garnefärbt. Bei der "Kette" handelt es sich übrigens um Fäden, die im Gewebe längs verlaufen, beim "Schuss" um die im Gewebe quer verlaufenden Fäden.

Zur Bildung eines dicht gewebten und damit strapazierfähigen Denims werden blaugefärbte Kettfäden mit naturfarbenen Schussfäden regelmässig miteinander verkreuzt. Der naturfarbene Schussfaden läuft immer im Wechsel unter drei blauen Kettfäden hindurch und dann über nur einen Kettfaden. Dieses Muster bleibt über eine ganze Schussreihe erhalten. In der nächsten Reihe wird der Schussfaden um einen Kettfaden versetzt eingewebt. Diese Bindungsart heisst Kettköper K3/1. Charakteristisch ist die blaue Oberseite und die blauweissen Diagonalstreifen auf der Stoffinnenseite. Würde der Denim erst nach dem Weben eingefärbt, wären beide Seiten blau.

## Das Färben mit Indigo

**Indigo** gehört in die Gruppe der **Küpenfarbstoffe**. Für diese ist charakteristisch, dass sich das Farbstoffmolekül nicht chemisch mit der Textilfaser verbindet, sondern als unlösliches Pigment physikalisch auf der Faseroberfläche haftet.

Die Färbung der Textilien mit Küpenfarbstoffen erfolgt aus technischen Gründen meist in einer wässrigen Lösung, der sogenannten **Flotte**. Wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser, muss der Farbstoff allerdings vor der Färbung erst wasserlöslich gemacht (**verküpt**) werden. Chemisch gesehen stellt dies eine Reduktion dar. Diese findet heute mit Hilfe von Dithionit (Hydrosulfit) statt. Auf diese Weise entsteht aus dem blauen Indigo das wasserlösliche, hellgelbe **Leukoindigo (Indigoweiss)**, das an der Luft wieder zu Indigo oxidiert wird.

Das typische Merkmal ist die "**Mantelfärbung**", bei der die Farbe nicht in das Garn einzieht, sondern es wie ein Mantel umhüllt und den Kern weiss bleiben lässt. Erst durch das Abscheuern der Farbe beim Tragen oder das "Ausbluten" beim Waschvorgang tritt das Weiss wieder hervor.

## Zwei Pflanzenarten lieferten früher den blauen Farbstoff

Bei dem für die Blue Jeans verwendeten Indigo handelt es sich um einen der ältesten und wichtigsten organischen Naturfarbstoffe, mit dem schon vor Jahrtausenden in Ägypten, Indien und China Kleider, Teppiche und Tongefässe gefärbt wurden. Bei einigen Volksstämmen in Südamerika diente Indigo als LippenSchminke, und die Kelten malten als Kriegsbemalung ihren ganzen Körper damit an. Der eigentliche Indigo ist das Produkt der Pflanze **Indigofera tinctoria** (indicum = aus Indien kommend). Dabei handelt es sich um eine in den tropischen und subtropischen Gebieten wachsende Schmetterlingsblütlerart.



Für die Verarbeitung des Indigos wurden die abgeschnittenen Pflanzen gebündelt und zusammen mit Wasser und verschiedenen Zugaben bei einer Temperatur von 35°C vergoren. Nach etwa 18 Stunden wurde die gelblich gewordene Flüssigkeit in ein tiefer gelegenes Becken abgelassen, wo sie mit Ruten oder Holzlatten während einiger Stunden "geschlagen" wurde, was Sauerstoff in die Lösung einbrachte und bei der Gärung entstandenes Kohlendioxid austrieb. Der wasserunlösliche Farbstoff setzte sich allmählich in Form von blauen Flocken am Boden ab, wurde zum Abtropfen in spezielle Beutel gefüllt, zur Reinigung noch einmal gewaschen,

gekocht, gut ausgepresst und getrocknet. In Form von Platten oder Stücken kam es dann in den Handel.

Neben dem Indigostrauch wurde blauer Farbstoff ebenfalls aus dem einheimisch vorkommenden **Färberwaid** (*Isatis tinctoria*) isoliert. Diese heute auch Deutscher Indigo genannte, bis zu 1,4 Meter hohe Pflanze aus der Gattung der Kreuzblütler enthält in ihren Blättern und Stengeln einen Stoff, der durch eine geeignete Behandlung eine blaue Farbe abgibt. Der Farbstoffgehalt hängt von Klima und Bodenverhältnissen ab.



*Färberwaid (Isatis tinctoria)*

Abb.: <http://www.dutly.ch/indigohtml/indigo1.html>

Die an Wegen und Waldrändern wachsende Pflanze war seit der frühen Eisenzeit im europäischen Raum stark verbreitet. Zunächst wurde sie nur für die bäuerliche Hausfärberei verwendet, später dann in Hofgütern und Klostergärten kultiviert. Etwa im 13. Jahrhundert begannen die Bauern vor allem im Elsass und in Thüringen mit einem kommerziellen Anbau. Damals waren die **Waidbauern** für den Anbau und die Ernte zuständig und zermahlten die geernteten Blätter zu einem Brei, der zur Gärung gebracht wurde. Nach 2 Wochen, in denen die Masse mehrmals gewendet werden musste, wurden die "Waidkugeln" oder "Blaukörner" geformt und getrocknet.

Die weitere Verarbeitung war den Bauern verboten und durfte nur von den **Waidhändlern** durchgeführt werden. Diese zerkleinerten die Waidkugeln und unterwarfen die gebildete Masse durch Anfeuchten mit Wasser und Urin einer weiteren, mit enormen Geruchsbelästigungen verbundenen Gärung in Kübeln und Bottichen. Wegen des Gestankes durfte dieser Arbeitsgang unter Androhung von schweren Strafen nicht an Festtagen stattfinden.

Bis ins 19. Jahrhundert wurde die Blaufärberei nach komplizierten Rezepten und streng traditionsgebundenen Verfahrensvorschriften durchgeführt. Färbevorschriften legten den Arbeitsrhythmus der Färbergesellen genau fest:

Dem zwölfstündigen Ansetzen der **Küpe** und dem Behandeln des textilen Färbegutes darin folgte ein ebenso langes "Aushängen", wobei unter Einwirkung der Luftsauerstoff, also durch Oxidation, die blaue Indigofarbe entstand. Am arbeitsfreien Sonntag blieb das Färbegut den ganzen Tag in der Küpe. Am darauffolgenden Montag wurde sozusagen "Blau gemacht", und die Gesellen überliessen der Luft einen wesentlichen Teil der Arbeit. (Die Bezeichnung des "**blauen Montags**" geht also auf diesen "arbeitsfreien" ruhigen Wochenbeginn der Färber zurück.) Das Endprodukt wurde in Fässern zu den Verbrauchern transportiert. Als Haupthandelsplätze galten Frankfurt, Nürnberg, Köln und Speyer.

## Der Untergang des Färberwaid

Bedingt durch den eingeschränkten Handel mit dem Orient war in der Antike und im Mittelalter der "echte" Indigo in Europa fast unbekannt und wurde aufgrund des hohen Preises nur als Malerfarbe verwendet. Nach der Entdeckung des Seeweges nach Indien durch Vasco da Gama im Jahre 1498 fand der asiatische Indigo durch portugiesische Handelsleute allerdings schnell Zugang nach Europa. Die Portugiesen nannten den neuen Handelsstoff **Anil**, (nach dem altindischen Wort "nilah" = schwarzblau).

Je besser der Umgang mit dem asiatischen Indigo beherrscht wurde, desto mehr trat der Waid in den Hintergrund. Mit der Gründung der Ostindischen Handelsgesellschaft im Jahre 1602 wurde die Indigoimport aus Indien und Indonesien nach Europa zusätzlich intensiviert.

1897 betrug die Weltproduktion von natürlichem Indigo neun Millionen Kilogramm. In Indien umfasste die Anbaufläche für Indigo rund 650000 Hektaren. Kalkutta wurde zum wichtigsten Handelsplatz für Indigo.

Chemisch gesehen sind die Farbstoffe aus Färberwaid und der Indigopflanze gleich. Jedoch enthält Färberwaid wesentlich weniger Farbstoff als die tropische Indigofera und ergibt auf Grund von Begleitfarbstoffen eine trübere Färbung. Die reinsten Sorten des asiatischen Indigos enthalten bis 90 Prozent Farbstoff und stammten vorwiegend aus Java. Bei schlechteren Sorten betrug der Farbstoffgehalt 20 Prozent oder weniger.



*Indigogewinnung auf Java*

Abb.: <http://www.dutly.ch/indigohtml/indigo1.html>

In beiden Pflanzenstämmen liegt der blaue Farbstoff als farbloses Vorprodukt **Indoxyl** vor. An dieses ist beim Waid ein Zuckermolekül gebunden. Durch den mit Hilfe des Urins ausgelösten Fermentationsprozess wird die Bindung gelöst. Die Urinküpe ist allerdings nur schwach alkalisch und eignet sich daher besonders für das Färben von Wolle. Beim Färben musste der Indigo in dem Küpen-Farbsud wieder in eine lösliche Form gebracht werden, um in die Faser einziehen zu können. Das gesponnene oder gewebte Fasermaterial wurde damit getränkt. Durch die Einwirkung von Luft und Sonne entstand auf der Faser ein blauer Farbton.

Anfänglich bereitete der Umgang mit dem tropischen Indigo Schwierigkeiten. Zur Überführung in die zum Färben geeignete farblose, reduzierte Leukoform wurde zunächst **Operment** (Arsensulfid) eingesetzt. Das auch "Rauschgelb" genannte Salz war bereits aus der Schwarzfärberei bekannt, wo es mit Eisen einen schwarzen Niederschlag bildet. Die ätzende Wirkung des Operment auf die Faser trug dem Indigo bald den Ruf als "Corrosivfarbe" ein. Später wurde zur Reduktion des Indigos eine Vitriolküpe aus Eisensulfat und Kalk verwendet, welches aber die Fasern hart und

brüchig machte und das Gewebe schädigte. In einer kaiserlichen Reichspolizeiverordnung 1577 wurde die "**fressende Teufelsfarbe**" daher verboten und das Färben sowie das Anbieten gefärbter Stoffe unter Strafe gestellt. Für die Indigofärberei wurde 1558 in Frankreich sogar die Todesstrafe angedroht.

Trotzdem wurde mit Indigo weiter experimentiert. Bald kamen neue, einfachere Gärungsküpen wie die Pottasche- und Sodaküpe hinzu, und die früher verwendete Urinküpe spielte nur noch eine untergeordnete Rolle.

Einen deutlichen Aufschwung erlebte die Indigofärberei 1873, als der französische Chemiker **Paul Schützenberger** (1829-1897) die hydroschweflige Säure und das als starkes Reduktionsmittel wirkende Natriumhydrosulfit entdeckte. Erstmals war es möglich, die Indigoküpe in einfacher Form anzusetzen, besonders später mit dem einen konstanten Farbstoffgehalt aufweisenden, synthetischen Indigo. In 30 bis 60 Minuten war solch eine Reduktion vollzogen.

## Jahrelange Arbeiten zur Strukturaufklärung und Synthese

Der Indigo gehört in die Klasse der Carbonylfarbstoffe, in der alle Farbstoffe zusammengefasst werden, die mindestens zwei miteinander in Konjugation stehende Carbonylgruppen besitzen.

Der systematische Name ist: 2,2'-Biindolinylliden-3,3'-dion ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ).

1870 synthetisierte **Adolf von Baeyer** den ersten Indigo durch Chlorierung und anschließende Reduktion von Isatin. Da aber das Isatin durch Oxidation von Indigo erhalten wurde, stellte sich nun das Problem einer machbaren Isatinsynthese. Es brauchte weitere 8 Jahre, bis die Herstellung von Isatin aus Phenyllessigsäure glückte. Die erste wirkliche Vollsynthese von Indigo erfolgte am 6. Juni 1878, zwei Jahre später gelang Baeyer eine neue Herstellungsmethode aus **Zimtsäure**. Es zeigte sich, dass diese zur Synthese von Indigo, Isatin und Indol ein besseres Ausgangsmaterial darstellte als alle bisher verwendeten Substanzen. Am 19. März 1880 wurde die erste Indigosynthese ausgehend von o-Nitrozimtsäure patentiert. Ein weiteres von Baeyer im Jahre 1883 patentiertes Verfahren geht von o-Nitrobenzaldehyd aus. Mit Hilfe dieser Methode konnte nun endlich die Struktur von Indigo eindeutig festgelegt werden.

## Durchbruch zur synthetischen Indigo-Herstellung an der ETHZ

Die von **Karl Heumann** (1851-1894), einem ETH-Professor, am 6. Mai 1890 patentierte Synthese geht von Anilin aus. Der gebürtige Darmstädter fand in der Alkalischmelze von N-Phenylglycin 10 Prozent Indigo. Alle für die technische Synthese von Phenylglycin gebrauchten Edukte wie Anilin, Essigsäure, Chlor und Alkali standen schon damals in ausreichender Menge billig zur Verfügung. Noch im gleichen Jahr entwickelte Heumann eine zweite, mit Naphthalin beginnende Sythesefolge. Endprodukt war die N-Phenylglycin-o-carbonsäure, die in der Alkalischmelze wesentlich grössere Ausbeuten an Indigo von bis zu 90 Prozent liefert.

Durch immer grössere und verbesserte Produktion sank der Preis für Indigo kontinuierlich ab. Dann nahm der Markt für blaue Arbeitskleidung mit zunehmender Industrialisierung dafür einige Jahre zu. Ein grosser Teil des Exportes ging nach China zur Herstellung der typischen blauen "Kittel", so dass dort zeitweise mehr Indigo verbraucht wurde als in allen anderen Ländern zusammen. Nach einigen Stagnationen betrug 1988 die Jahresproduktion von Indigo wieder 14.000 Tonnen, wobei 90 Prozent davon zum Färben von Jeanskleidung verwendet werden.

Für ein Paar Jeans werden übrigens je nach Qualität **3 bis 12 g** Indigo benötigt. Die Farbstoffkonzentration in der Küpe liegt bei 0,15 bis 0,2 Prozent. Der Indigopreis beträgt etwa 30 Franken pro Kilogramm. Die Weltproduktion liegt in der Grössenordnung von einer Milliarde Indigo-Jeans pro Jahr, und der Weltjahresumsatz beträgt etwa 400 Millionen Franken. Die Buffalo Color Corp. in den USA, die BASF in Deutschland, ICI (Imperial Chemicals Industries) in England und Mitsui Toatsu in Japan sind heute die vier führenden Gesellschaften zur Herstellung des synthetischen Indigos.

Derzeit produzieren über 400 Firmen indigogefärbte Jeans. Mehr als 70 Prozent der Textilien stammen aus dem fernen Osten. **Asien** stellt den grössten Absatzmarkt, gefolgt von den USA und Europa.

## Neue Methoden zur Vermeidung von Umweltproblemen

Das grösste Problem der heutigen Indigofärberei (und der Küpenfärberei) ist der Reduktionsprozess. In den meisten Färbereien wird immer noch **Natriumdithionit** (Hydrosulfit) als Reduktionsmittel verwendet. Daraus entstehen Natriumsulfit und mit dem im Abwasser gelösten Sauerstoff auch Natriumsulfat. Dies führt zu hohen, die Umwelt belastenden Salzfrachten im Abwasser. Unter anaeroben Bedingungen entsteht ausserdem aus Sulfat giftiger Schwefelwasserstoff, der beispielsweise Beton angreift. Aus solchen

Gründen mussten in den vergangenen Jahren in Europa viele Firmen die Küpenfärberei einstellen, so dass diese vor allem nach Asien verlagert wurde, wo die gesetzlichen Auflagen weniger streng sind.

Heute wird weltweit nach umweltfreundlicheren Wegen für die Küpenfärbung und insbesondere die Indigofärberei gesucht.

Ein Forschungsprojekt der **ETH Zürich** verwendet **Hydroxyaceton** als Reduktionsmittel. Bei einer optimalen Wahl von verschiedenen Prozessparametern gelingt es, zumindest einige der wichtigsten Küpenfarbstoffe zu reduzieren. Die Färbung ist bei tiefer Temperatur durchführbar, so dass Energie gespart werden kann. Es hat sich gezeigt, dass die Oxidationsprodukte des Hydroxyacetons und die daraus entstehenden Folgeprodukte biologisch abbaubar sind.

Organische Reduktionsmittel sind jedoch teuer, so dass nach weiteren Alternativen gesucht wird.

Kürzlich wurde ein weiteres Verfahren ausgearbeitet und patentiert. Die sogenannte **direkte elektrochemische Reduktion** ist kostengünstiger und arbeitet mit minimaler Umweltbelastung. Dabei wird die für den Färbevorgang benötigte Leukoverbindung durch elektrochemische Reduktion des Farbstoff-Radikalanions gebildet. Dieses entsteht in einer Reaktion zwischen Farbstoff und Leukospezies. Es liegt also ein Kreislauf vor, an welchem aber nur die beiden reduzierten Formen des Indigos beteiligt sind. Um die Reaktion zu starten, muss lediglich eine minimale Anfangsmenge an Leukoverbindung vorliegen. Dies kann durch Reduktion mit einer geringen Menge an herkömmlichen Reduktionsmitteln bewirkt werden. Zur Erhaltung des Kreislaufes wird lediglich die Farbstoffzugabe benötigt.

## Verwendete Literatur:

- <http://dutly.ch/indigohtml/indigo1.html>
- <http://www.textilgestaltung-schule.de/pflanzenfarbstoff-indigo.htm>
- <http://www.tech.chem.ethz.ch/rysgroup/Rys1/>
- <http://www.tech.chem.ethz.ch/roessler/>