

# Textielkleurstoffen: de kleurrijke geschiedenis van indigo.

---

## Inleiding.

Stel je eens voor: een wereld zonder kleurstoffen. Alles zou heel eentonig worden: enkel grijze auto's, zwart-wit reclame, kleding waarvan de tinten ergens tussen beige en bruin liggen, geen fel gekleurde snoepjes, en mensen als Mondriaan zouden een ander concept moeten uitdenken als kenmerk.

Je merkt het al: kleurstoffen worden in heel veel verschillende sectoren gebruikt. Deze tekst zal echter enkel handelen over de geschiedenis van de *textielkleurstoffen*. Hoe kwam men tot zulk een uitgebreid kleurenpalet, waar werd voor het eerst geverfd en waarmee? Op deze en andere vragen probeert deze tekst een antwoord te geven.

Eerst is er echter een inleidend woordje nodig over het begrip "kleurstof" [1] zelf. Niet elke gekleurde stof is een kleurstof. Het onderscheid ligt in het feit dat een kleurstof, die gebruikt wordt om iets permanent te kleuren, moet oplosbaar zijn in een medium, meestal water, van waaruit ze zich op de vezels kan vestigen. (Onder vezel verstaat men: wol, zijde, linnen, katoen,...). Men noemt de kleurstof dan substantief voor een bepaalde vezel. Deze vezel moet er altijd bij vernoemd worden want indien een kleurstof substantief is voor bv. wol, zal ze dat nog niet noodzakelijk zijn voor bv. katoen of omgekeerd.

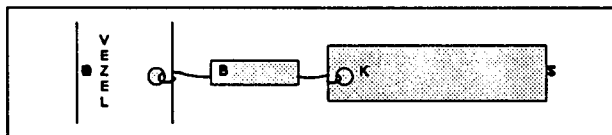
Kleurstoffen worden ingedeeld volgens de manier waarop ze zich op de vezel vestigen. Men onderscheidt o.a.:

### \* directe kleurstoffen:

rechtstreekse overgang van het bad naar de vezel. Wegens hun oplosbaarheid in water zal de kleur van het geverfde stuk echter reeds na enkele wasbeurten vervagen.

### \* beitskleurstoffen :

hierbij is een hulpstof nodig om de kleurstof op de vezel vast te hechten: de beits; schematisch voorgesteld als volgt:



Het gaat hier om een chemische complexbinding, waardoor deze kleurstoffen wasbeurten goed doorstaan.

### \* kuipkleurstoffen:

dit zijn stoffen die onoplosbaar zijn in water. Daarom moeten ze eerst verkuipt (gereduceerd) worden tot een water-oplosbare vorm waarmee wel geverfd kan worden. Eenmaal de kleurstof in de vezel, verkrijgt men terug de water-onoplosbare

vorm door oxidatie. Deze kleurstoffen zijn wel waterbestendig, maar kunnen vervagen doordat de kleurstof aan de oppervlakte van de vezel verdwijnt door wrijving.

Tenslotte nog een laatste opmerking: in de Nederlandse taal is er geen groot verschil tussen het "schilderen" of het "verven" van vb. een deur. Indien het om textiel gaat, moet men echter wel een onderscheid maken. "Verven" heeft de betekenis zoals hierboven beschreven: het kleuren van een stuk stof met een product dat is opgelost in een bad. "Schilderen" kan men dan later doen, om bijvoorbeeld fijne figuurtjes aan te brengen. Deze liggen dan *op* de vezel, het vervend bestanddeel is niet *in* de vezel doordrongen.

## Historiek.

We kunnen gerust zeggen dat het verven van textiel, tesamen met het brouwen, het pottenbakken en het bewerken van metaal, tot de eerste toepassingen van de chemie behoort.

Niemand weet hoe de mens er juist toe is gekomen bepaalde produkten aan te wenden om zijn kleding wat op te fleuren. Het is aannemelijk te veronderstellen dat een "ongelukje" aan de basis lag. Wie heeft nog nooit een vlek gemaakt op een nieuwe broek of bloeze, om tot de ontdekking te komen dat ze er niet meer uit gaat? Wellicht verging het de eerste "verver" niet anders. Met dit verschil dat de primitieve mens zulk een kleurtje wel op prijs kon stellen, want in tegenstelling tot de kleurenpracht uit de natuur, moet de mens maar een grauwe verschijning geweest zijn.

Het is onmogelijk op enkele pagina's een volledig overzicht te geven van de geschiedenis van alle kleurstoffen. Daarom werd getracht een overzicht te geven aan de hand van één bepaalde kleurstof die een grote rol heeft gespeeld van bij het begin tot aan de revolutie van het ontstaan van de synthetische kleurstoffen: indigo.

## De periode van de natuurlijke kleurstoffen.

In dit eerste stadium van de geschiedenis van de kleurstoffen, dat duurde van de prehistorie tot 1856, kende de mens enkel kleurstoffen die in de natuur, al dan niet in zuivere vorm, voorradig waren.



We onderscheiden drie groepen: de plantaardige, de dierlijke en de minerale kleurstoffen. Vooral de eerste twee waren belangrijk.

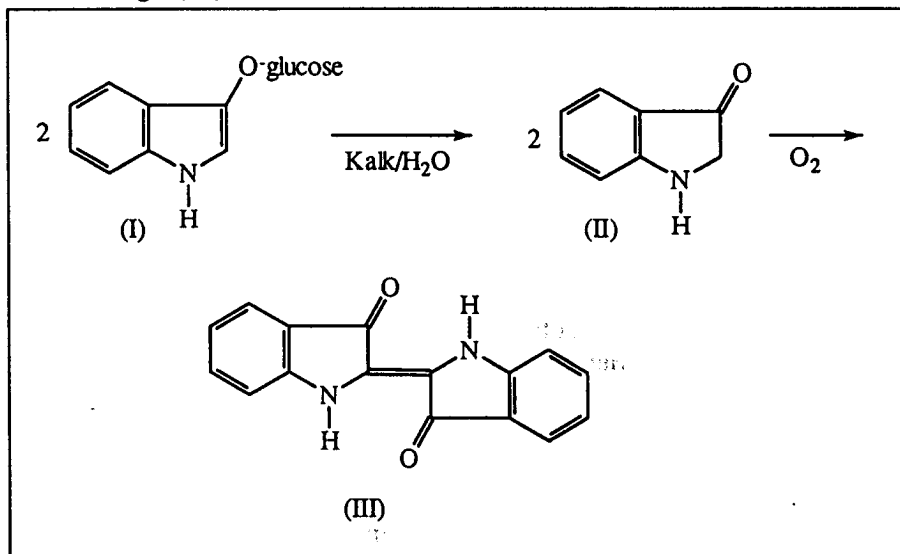
In onze streken werd reeds tijdens het Bronstijdperk blauw geverfd met de lokale bron van indigo: de wedeplant (*Isatis tinctoria* L.).

Dit zeer vroege gebruik is vrij spectaculair, aangezien de verfmethode niet echt eenvoudig is. Deze planten bevatten namelijk niet de kleurstof zelf, maar wel de precursor ervan: indicaan (I); het glucoside van indoxyl (II).

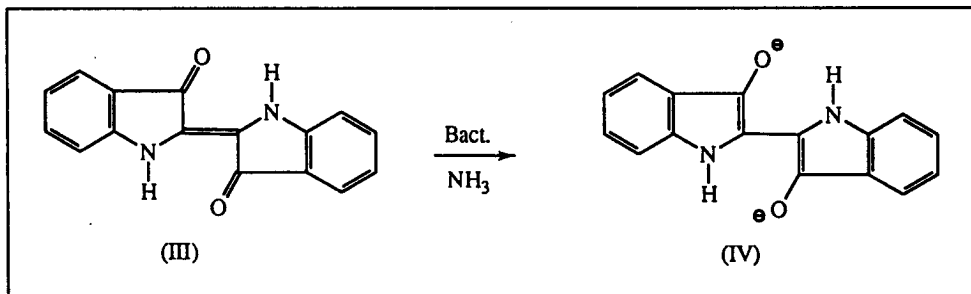
fig. 1. *Isatis tinctoria* L.

De juiste methode die de prehistorische ververs gebruikten is niet gekend, maar de complexiteit van het verfproces is wel af te leiden uit de manier waarop de middeleeuwse ververs met deze plant verfdin:

Eerst werden de planten geplukt, geplet en in ballen geperst. Na geruime tijd werden de ballen terug bijeengebracht en geplet, waarna kalk en een beetje water aan de massa werd toegevoegd, zodat de massa kon beginnen fermenteren. Dit houdt in dat indicaan (I) overgaat in indoxyl (II), dat, onder invloed van de zuurstof in de lucht oxideert tot indigo (III).



Na de fermentatie bracht men de massa in water en voegde men gegiste urine toe. Dit schept een alkalisch milieu (ammoniak ontstaan uit de ontleding van ureum. Het gebruik van gegiste urine kwam vrij regelmatig voor. Het zal u dan waarschijnlijk niet verwonderen dat het beroep van verver een vrij kwalijke reputatie had [2].) Dit, tesamen met de werking van de aanwezige bacteriën, zorgt voor de reductie van indigo tot een zout van leuko-indigo (IV) (kleurloos en water-oplosbaar).



Dit proces neemt natuurlijk enige tijd in beslag. In middeleeuwse gildenrecepten stond bepaald dat men de kuip moest "aanzetten" op zaterdag, zodat men maandagmorgen kon beginnen verven. Misschien ligt hier de oorsprong van de uitdrukking "een blauwe maandag".

Het te verven stuk stof werd in de kuip gebracht zodat het leuko-indigo (IV) in de vezel kon trekken, waarna men het stuk aan de lucht liet oxideren. Bij dit proces gaat de kleur langzaam van lichtgeel via groen over in blauw. Men noemt dit dan ook "het groenen". (De verbazing dat dit fenomeen bij de eerste waarneming moet teweeggebracht hebben, kan misschien te vergelijken zijn met deze van kinderen die aanwezig zijn bij hun eerste goochelshow.) Naargelang de kleur die men wou verkrijgen (van licht blauw tot bijna zwart), werd deze handeling herhaald.

Kleurstoffen waren economisch enorm belangrijk tijdens de Middeleeuwen. Door het ontstaan van handelsroutes met het Nabije Oosten kwam vanaf de 12de eeuw [3] een nieuwe, onbekende blauwe kleurstof op de Westerse markten terecht vanuit Indië, de bakermat van de indigoververij. Oorspronkelijk werd deze kleurstof enkel als schilderspigment, of soms als geneesmiddel gebruikt. Marco Polo beschrijft als eerste het gebruik ervan als verfstof in de 13de eeuw. De resultaten waren aanzienlijk beter dan met de plaatselijke wede. De Westerse mensen dachten met een minerale kleurstof te doen te hebben, maar in feite ging het om identiek dezelfde stof; indigo. Waarom waren de mensen dan misleid? Het Indische Indigo, gehaald uit een indigoplant van een andere familie (*Indigofera*), kwam aan in een relatief zuivere vorm (60-80%) als blauwe brokken, terwijl de plaatselijke wedeplanten een zeer laag rendement aan indigo gaven (max. 7%). Er was dus veel minder Indigo nodig dan wede om een bepaald stuk te verven. De lokale regeringen, die hun (aanzienlijke) belastingsinkomsten uit de wedecultuur bedreigd zagen, stelden wetten op waardoor hier in Europa enkel met wede mocht geverfd worden. Ook de behoudsgezindheid van de gilden zorgde ervoor dat nog lange tijd met het minderwaardige wede geverfd werd. Het was niemand toegestaan blauw te verven met Indigo. De straffen voor het overtreden van deze wetten waren zwaar. De mensen werden overtuigd dat Indigo een duivelse stof was. Dit lag misschien aan het feit dat de Westerse urinekuip niet sterk genoeg was om het pure indigo te reduceren. In Indië maakte men gebruik van arseensulfide (auripigment;  $As_2S_3$ ) en houtasse waardoor gezondheidsproblemen konden ontstaan [3].

Hierdoor komt een ander aspect van de gilden ter sprake: de controlerende functie. In het begin werd de verver aangezien voor ondergeschikt aan de wever. Hij was als het ware in loondienst bij een wever. Vanaf de 14de eeuw, toen het belang van de ververs toenam, ontstaat een eigen gilde en dus ook een eigen controlestelsel. Nog later waren de ververs gespecialiseerd in het verven van één bepaalde kleur, en ontstonden dan ook gilden per kleur. De blauwververs werden als één van de eersten gecontroleerd. Hierdoor werden de methoden sterk gereguleerd: de kleur- en hulpstoffen, maar ook bijvoorbeeld de plaats waar de keuring plaats vond moesten aan welbepaalde voorwaarden voldoen. Hiermee wilde men bedrog vermijden en de klanten beschermen. Het had echter ook tot gevolg dat elke vorm van vernieuwing de kop werd ingedrukt [4].

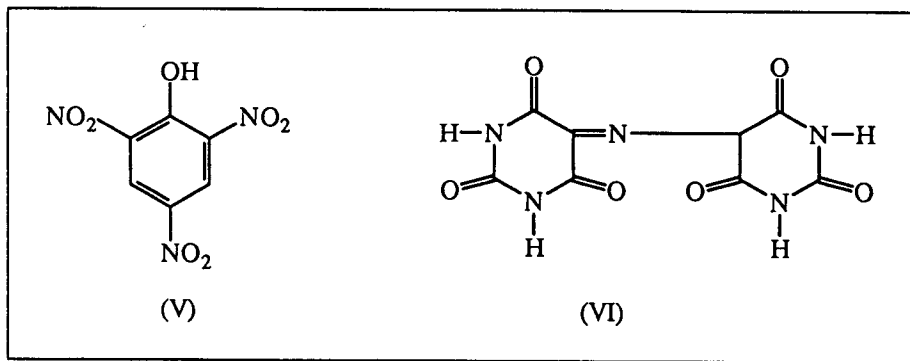
Vrij vroeg in de geschiedenis werden verfrecepten genoteerd. Twee van de bekendste papyri met verfrecepten zijn de "Papyrus Holmiencis" en de "Papyrus van Leiden", gevonden in Egypte in het graf van een priester die, te oordelen naar de grafvoorwerpen, een alchemist was. De teksten werden in het Grieks geschreven en dateren van

de 3de eeuw na Christus, maar zijn eigenlijk een bundeling van veel oudere recepten afkomstig van Egypte en het Nabije Oosten. In latere teksten worden de bewerkingen en de grondstoffen, onder invloed van de alchemie, mythisch omschreven. Deze teksten zijn dan ook enkel leesbaar door ingewijden. Een decreet uitgevaardigd door de Romeinse keizer Diocletianus in 290 na Christus, waardoor alle alchemistische geschriften moesten vernietigd worden, is er de oorzaak van dat slechts weinig van deze teksten nog bestaan. Vanaf de 15de eeuw verschenen gedrukte boekjes waarin de geheimen van het verven uit de doeken gedaan werden. In het begin ging het vooral om "Secreti", waarin recepten voor niet-vaklieden en huisrecepten voorkomen om bijvoorbeeld vlekken te verwijderen, maar ook verftechnieken kwamen aan bod. Aan de hand van deze, en van oude verfersgildenreglementen kan men vrij nauwkeurig de oude verfmethoden reconstrueren.

Vanaf de 16de eeuw importeerde de Oostindische Compagnie enorme hoeveelheden Indigo in Europa voor een zeer lage prijs. Het duurde dan ook niet heel lang vooraleer de volledige wedecultuur instortte en er enkel nog met Indigo geverfd werd. Indigo werd één van de meest gebruikte kleurstoffen. Het belang ervan is misschien af te leiden uit het feit dat Newton (1642-1727), bij het opstellen van zijn kleurentheorie, één van de zeven spectraalkleuren indigo noemde.

### Het ontstaan en de evolutie van de synthetische kleurstoffen.

Reeds in de tweede helft van de 18de eeuw werden enkele kleurstoffen gemaakt, zoals pikrinezuur (V) en murexide (VI) [5]. Het ging hierbij echter om derivaten van bestaande organische producten, zodat we ze niet als zuiver synthetisch kunnen beschouwen.



In het midden van de 19de eeuw, onder invloed van de industriële revolutie, steeg het verbruik van kleurstoffen enorm. De producenten van natuurlijke kleurstoffen konden de vraag hoe langer hoe minder bijhouden. Het synthetiseren van kleurstoffen werd hierdoor niet enkel wetenschappelijk, maar ook economisch zeer interessant.

Waarom duurde het dan zolang voorleer de eerste synthetische kleurstof gemaakt werd? Daarvoor zijn twee belangrijke redenen: ten eerste konden de chemici zich geen beeld vormen van de stoffen waarnaar ze zochten. Je moet er rekening mee houden dat ze nog geen idee hadden van de structuur van een molecule. De ontdekkingen hingen dus in grote mate af van empirische proeven en het instinct van de onderzoeker. Een

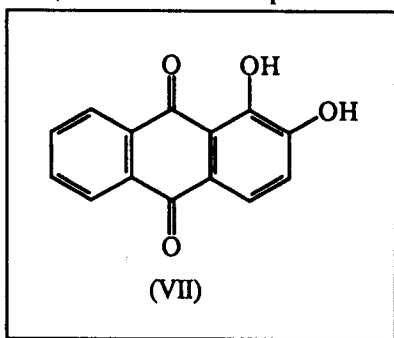
tweede argument is het vitalisme, of de leer dat organische stoffen enkel door levende wezens konden geproduceerd worden.

De eerste volledig synthetische kleurstof werd per toeval ontdekt. In 1856, toen de 18-jarige William Henry Perkin in zijn privé-laboratorium thuis op zoek was naar een synthesesmethode voor kinine, vertrekkend van steenkoolteer, verkreeg hij een donkere vuile smurrie waarvan, na extractie met water, een prachtige purperen oplossing overbleef. Deze stof, die hij mauveïne noemde, bleek goed bruikbaar voor het verven van zijde.

Op 26 augustus 1856 kreeg Perkin het patent op mauveïne, en reeds in het volgende jaar had hij een fabriek klaar voor productie. Door de ontdekking van Perkin richtten andere chemici hun aandacht op het voorheen onbelangrijk geachte steenkoolteer. F.E. Verguin ontdekte in 1858 een nieuwe kleurstof: fuchsine. Door het toepassen van eenvoudige scheikundige operaties op fuchsine ontstond een lawine van nieuwe kleurstoffen. We kunnen met recht en rede zeggen dat W.H. Perkin de vader van de kleurstofchemie is. Niemand kon echter de vormingswijze van fuchsine verklaren. Grote namen zoals Hofmann en Kekulé hielden zich met dit probleem bezig. Uiteindelijk toonden E. en O. Fischer aan dat trifenylmethaan het uitgangspunt moest zijn.

Later synthetiseerde men ook andere soorten kleurstoffen: de azo- en zwavelkleurstoffen om er maar enkele te noemen.

Het grote probleem met de eerste synthetische kleurstoffen was echter dat ze niet erg was- en lichtecht waren. De nieuwe kleuren waren dus wel fel en helder, maar ze vervaagden al snel. De goede natuurlijke kleurstoffen of "Grand Teint" zoals ze genoemd werden, waren daarvoor veel beter. Het synthetiseren van deze producten, zoals alizarine en indigo, was dan ook een grote uitdaging. Voor alizarine (VII) was dit niet zo'n groot probleem. Reeds in 1868 slaagden Graebe en Liebermann erin deze stof te maken uitgaande van 1,2-dibroomanthraquinon en alkali.



Indigo stelde echter veel meer problemen. Reeds vanaf 1865 was Adolf von Bayer op zoek naar de structuur van indigo. Er werden vele publikaties gewijd aan dit onderwerp. Tenslotte stelde Bayer in 1880 een syntheseroute voor. Wegens de grote technische problemen en de hoge kosten van de uitgangspunten, vond deze syntheseroute nooit enig praktisch gevolg. Het duurde nog tot 1897 vooraleer een economisch haalbare synthesesweg voor zuiver indigo gevonden werd, maar ook dan bleef de kostprijs voor het synthetisch product niet veel lager dan voor het natuurlijke. Pas drie jaar later, in 1900 (44 jaar na de ontdekking van mauveïne !), stond een goede

en goedkope produktiemethode voor indigo op punt. (op het ogenblik zijn er ongeveer 30 bekend. Vanaf dan stortte de markt voor natuurlijk indigo volledig in.

Indien indigo niet goed geveerd is, vervaagt de kleur van het textiel door wrijving. Hierdoor daalde het belang van indigo stelselmatig, vooral omdat andere blauwe kleurstoffen op de markt waren gekomen waarvan de kleur beter bewaard bleef. Tegen het eind van de jaren '40 stond indigo dan ook op het punt te verdwijnen [6]. Nochtans zou juist de reden van achteruitgang een nieuwe impuls geven aan de indigoververij. De Westerse jeugd van na de 2de W.O. ging zich verzetten tegen de gevestigde orde. Bij hun zoeken naar een nieuwe mode keken ze, in sociaal opzicht, niet meer omhoog, maar eerder omlaag. Het indigogeveerde werkmansblauw, liefst zo versleten mogelijk, kwam massaal terug. (Deze "afgedragen look" werd reeds verkregen in de fabriek door de stone-wash, waarbij de broeken in een metalen trommel en in aanwezigheid van stenen gewassen worden.) De spijkerbroek, jeans, afgeleid van "bleu de Gène", of denim, afgeleid van "bleu de Nîmes", werd een essentieel onderdeel van de jongerenkleding. James Dean in "Rebel without a cause" was hierbij een trendsetter. Doordat het verven met indigo echter vrij milieubelastend is, begint men nu te zoeken naar alternatieven. Zo is één van de mogelijkheden het gebruik van blauwe katoen, verkregen door genetische manipulatie.

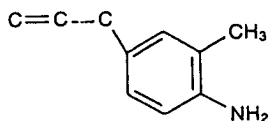
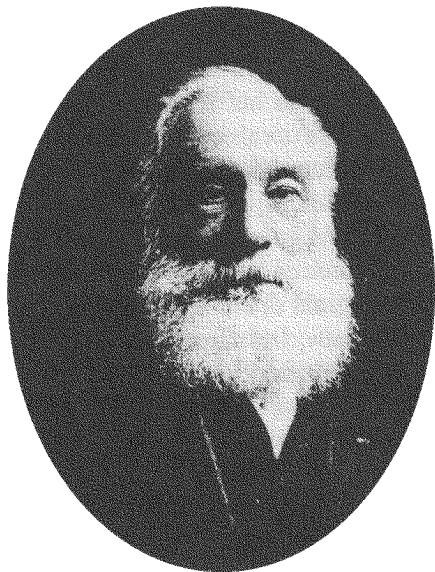
## **Besluit.**

Kleurstoffen zijn in de loop van de geschiedenis altijd belangrijk geweest. Ze speelden vooral een grote rol bij het ontdekken van nieuwe technologieën in de oudheid en de Middeleeuwen, in de economie van de middeleeuwen en bij het ontstaan van de organische synthetische scheikunde in de 19de eeuw.

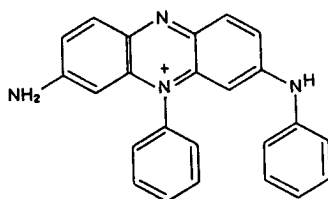
## **Bibliografie.**

- [1] M. Robinet, *Précis de Teinture de Fibres Textiles*, Desoer, Luik, 1936, 143.
- [2] J.F. Springer, *A History of Dyeing devices in Ancient times*, *Textile Colorist*, 1930, 610-614.
- [3] K. McLaren, *The Colour Science of Dyes and Pigments*, Adam Hilger Ltd., Bristol and Boston, 1986, 7.
- [4] W. L. J. De Nie, *De ontwikkeling der Noord-Nederlandsche textielververij van de 14de tot de 18de eeuw*, N.V. Boek- en steendrukkerij Eduard IJdo, Leiden, 1937.
- [5] Brunello, *The Art of Dyeing in the history of mankind*, Neri Pozza Editore, Vicenza, 1968.
- [6] Marjan Unger, *Indigo; leven in een kleur*, Fibula-Van Dishoeck, Weesp, 1985, pp. 189-199.

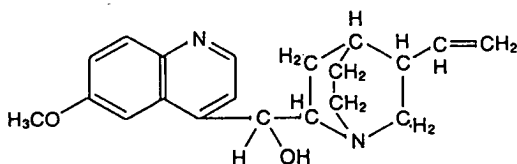
Verhecken Ann  
Ed. Arsenstraat 47  
2640 Mortsel, Antwerpen.



Allyltoluidine  
C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N



hoofdbestanddeel van mauveïne



Kinine  
C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**Sir William Henry Perkin (1838-1907): Pionier in de industriële bereiding van synthetische kleurstoffen.**

Reeds vanaf zijn 15de jaar begon Perkin te studeren aan het heel selecte "Royal College of Chemistry" in Oxford bij de Professor A.W. Hofmann. Het onderzoek in dit laboratorium voor organische chemie was gericht op de studie van koolteerproducten en in het bijzonder op de bereiding van aromatische amines. Student Perkin trachtte uit N-allyltoluidine (in C<sub>10</sub>) de verbinding kinine (in C<sub>20</sub>) te maken via een oxidatieve koppeling. Vermits hieruit alleen vuile rood-bruine neerslag werd verkregen, bestudeerde Perkin dan de reactie op een eenvoudige stof, het aniline. Uit deze reactie is het anilinepurper of 'mauveïne' geboren, een ideale kleurstof voor zijde. Op 18-jarige leeftijd verliet Perkin het College om een bedrijfje te beginnen voor de productie van deze kleurstof, hierin gesteund door zijn even ondernemende vader en één van zijn broers. (Voor zijn succesvolle loopbaan als wetenschapper en als industrieel verwijzen we naar het artikel in J. Chem. Educ. 1957 pp. 54-58).