

ORANGE FÜR KÜCHENCHEMIKER | ORANGE FOR HOME CHEMISTS

## Analyse: Natur oder synthetisch?

## *Analysis: Natural or synthetic?*

von | by Stefan Schulz

In der letzten Ausgabe von *Carpet Collector* hat Färbefachmann Manfred Bieber seine höchst informative Artikelserie über Färbepflanzen und Färbetechniken mit der Folge „Orange“ fortgesetzt. Aus der Perspektive des Hobbysammlers seien einige Ergänzungen erlaubt.

**A**n der Farbe Orange scheiden sich häufig die Geister. Ein grelles Orange kann den Spaß an einem Stück verderben oder Kaufentscheidungen negativ beeinflussen. So lästige wie überflüssige Diskussionen sind die Folge. Dabei lässt sich die Kernfrage praktisch immer mit geringstem Aufwand lösen: „echt“ oder „falsch“, „Naturfarbe“ oder „synthetische“ Farbe?

Für den normalen Sammler reduziert sich die Zahl der verschiedenen Orangefärbungen, die er im Laufe seiner Sammeltätigkeit in die Finger bekommt, auf kaum eine Handvoll. Anhand deutlich unterscheidbarer Reaktionsmuster in Versuchen im Küchenlabor können diese voneinander abgegrenzt und identifiziert werden. Man braucht dazu nur Schweppe's Handbuch der Naturfarben (Schweppe, S. 612ff), einige in jeder Apotheke frei ver-

*In the last issue of *Carpet Collector*, dye expert Manfred Bieber continued his highly informative series on dye plants and dyeing techniques with his article on orange. I hope that my fellow readers will appreciate a few supplemental remarks from the perspective of a hobby collector.*

*Opinions are often divided over the colour orange. A bright orange can spoil the fun of a piece or negatively influence purchasing decisions, thus leading to cumbersome and even unnecessary discussions. In fact, the central question can almost always be answered with very little effort: Is it "real" or "fake", a "natural dye" or a "synthetic" dye?*

*The number of different orange dyes that normal collectors will get their hands on during their collecting careers can be reduced to a handful. These dyes can be differentiated and identified based on distinct reaction patterns that appear in lab tests that you can easily conduct in your home kitchen. To do this, you will need Schweppe's*

**Chemikalienliste:** Aqua purificata, Ethylalkohol 96 %, Konz. Essigsäure (Abzug!), Natriumdithionit, Natriumtetraborat, Essigsäureethylester, Diethylether, Zinkstaub, Zinn-II-chlorid, Ammoniaklösung 20 %, (Abzug!), Natronlauge (Schutzbrille!), Schwefelsäure 95 % (Schutzbrille!).

*List of chemicals: Purified water, ethyl alcohol (96%), concentrated acetic acid (hood!), sodium dithionite, sodium tetraborate, ethyl acetate, diethyl ether, zinc powder, tin-II chloride, 20% ammonia solution (hood!), sodium hydroxide (protective glasses!), sulphuric acid (95%), (protective glasses!).*



PHOTOS: STEFAN SCHULZ

PHOTOS: STEFAN SCHULZ



### Zubehör. Equipment.

käufliche Chemikalien und Zubehörteile wie Reagenzgläser und Tüpfelplatte, ganz ängstliche Gemüter vielleicht die Hilfe eines naturwissenschaftlich interessierten Bekannten. Beim Umgang mit Chemikalien sind unbedingt die nötigen Vorsichtsmaßnahmen einzuhalten, wie das Tragen einer Schutzbrille (Natronlauge, Schwefelsäure) und das Benutzen eines Abzugs (Ammoniaklösung, Essigsäure).

Orange ist eine Sekundärfarbe aus Rot und Gelb. Hat man es mit einer „natürlichen“ Färbung zu tun, ist im Vorderen Orient so gut wie immer Krapp (Inhaltsstoffe: Alizarin, Purpurin, Pseudopurpurin) maßgeblich beteiligt, normalerweise in Kombination mit Gelb, etwa aus Färberwau. Auch mit Krapp allein lässt sich mit entsprechenden Verfahren ein Orange erzielen. Hat man es mit einer „synthetischen“ Färbung zu tun, findet man in der Regel das 1876 entwickelte Orange II. Die Reaktionsmuster für diese beiden Farbstoffe in den von Schweppe beschriebenen Versuchen sind deutlich unterscheidbar, teilweise geradezu komplementär.

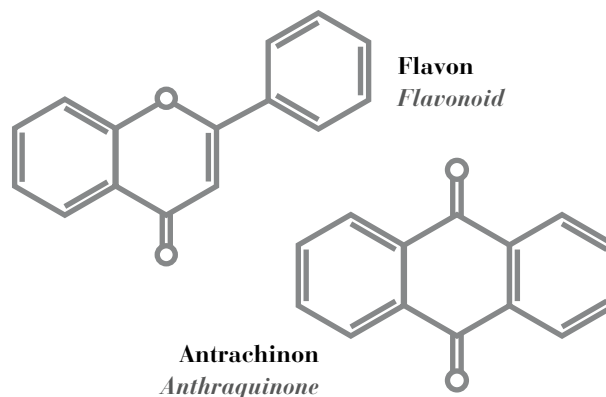
Bei „natürlichen“ Doppelfärbungen aus Krapp und einem Pflanzengelb überdeckt die Krappreaktion die nur dezente Reaktion der auf einem Flavon-, seltener auf einem Antrachinongerüst aufbauenden Gelbfarbstoffe. Eine Unterscheidung in Einfach- oder Doppelfärbung ist möglich, wenn auch für die Kernfrage „gut“ oder „schlecht“ irrelevant. Doppelfärbungen mit einer „natürlichen“ und einer „synthetischen“ Komponente sind dem Verfasser, anders als bei Grünfärbungen, noch nicht ▷

*Handbook of Natural Dyes (Schweppe, p. 612 ff.), a few chemicals that you can easily find in any pharmacy, and equipment such as test tubes and spot plates. If you are afraid of doing the tests by yourself, you might want to enlist the help of a scientifically-minded friend. When handling chemicals, make sure that you always take the necessary precautions: wear protective glasses (sodium hydroxide, sulphuric acid) and use a hood (ammonia solution, acetic acid).*

*Orange is a secondary colour made from red and yellow. If you are dealing with a “natural” dye and your piece is from the Middle East, then madder (containing alizarin, purpurin, pseudopurpurin) was almost certainly used, normally in combination with yellow, for example from weld. There are also some techniques that allow orange to be produced*

*from madder alone. If you are dealing with a “synthetic” dye, then it will generally be Orange II, which was developed in 1876. The reaction patterns for both of these dyes are clearly distinct from one another in the tests that Schweppe describes. To some extent, they are even complementary.*

*In “natural” double dyes from madder and a plant-based yellow, the madder reaction overlaps with the discreet reaction of the yellow dyes, which have a flavonoid or – less commonly – an anthraquinone base. It is possible to distinguish between a single or double dye even though it is irrelevant for the core question of which is “good” or “bad”. The author has yet to find any double dyes with a both a “natural” and a “synthetic” component. The aniline dyes for red, yellow and orange all came to market around the same time (1876-79). The effort of double dyeing thus would have made little sense. ▷*





untergekommen. Die Anilinfarben für Rot, Gelb und Orange sind alle fast zeitgleich (1876-79) auf den Markt gekommen. Die Mühe einer Doppelfärbung wäre also ziemlich unsinnig gewesen.

Anstatt der Krappwurzel können in anderen Weltgegenden auch Pflanzen mit ähnlichen oder identischen Inhaltsstoffen (alle auf Antrachinonbasis), etwa *Morinda citrifolia* in Südostasien oder, wie von Bieber beschrieben, der Chinesische Rhabarber in Tibet, Verwendung finden. Die Reaktionsmuster in den Schweppe-Tests gleichen oder ähneln denen von Krapp. Eine Unterscheidung ist dann nur noch chromatographisch möglich, für den Sammler aber eher uninteressant. Insektenfarben als Rotkomponente in Orange spielen laut Bieber allenfalls eine untergeordnete Rolle. Sie ließen sich aber problemlos mit Hilfe von einigen Boraxkristallen nachweisen (Schweppe, S.612ff).

**Grundzüge des Analysegangs:**

- Eine etwa 10mm lange Farbprobe wird nacheinander wenige Minuten im Reagenzglas mit destilliertem Wasser, Alkohol, Eisessig, Ammoniak 20% ausgekocht.
- Sieht man beim Auskochen mit Ammoniak eine deutliche Anfärbung, gibt man etwas Zinkstaub hinzu und beobachtet, ob die Lösung sich wieder entfärbt.

*Instead of madder root, plants with similar or identical contents (all based on anthraquinone) such as Morinda citrifolia (Indian mulberry) in Southeast Asia and – as Bieber described – Chinese rhubarb in Tibet might have been used in other parts of the world. The reaction patterns in the Schweppe tests are all the same as or similar to those of madder. At this point only chromatography can be used to make finer distinctions, but this tends to be less interesting for collectors. According to Bieber, insect dyes as the red component in orange also play a subordinate role. Even still, they can be easily identified with the help of borax crystals (Schweppe, p. 612 ff.).*

**The basics of the analysis process:**

- A roughly 10 mm long dye sample is boiled in a test tube for a few minutes several times, first with distilled water, then with alcohol, then with glacial acetic acid, and finally with a 20% ammonia solution.
- If you notice clear staining while the sample is boiling with the ammonia solution, add a bit of zinc powder and observe whether the solution becomes clear again.
- Add a few drops of concentrated sulphuric acid to a small dye sample on a spot plate. After a few minutes, dilute with water.
- If you suspect that an insect dye such as cochineal was used, add a few borax crystals (sodium tetraborate) to the sulphuric acid.

# Studienreise

5 - 14 Juni 2015

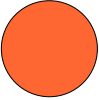
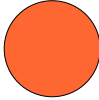
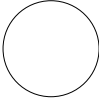
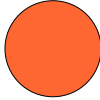
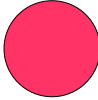
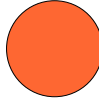



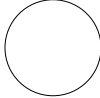


Ein detailliertes Programm finden Sie im Internet unter [www.carpetcollector.com](http://www.carpetcollector.com)

in Zusammenarbeit mit Carpet Collector

**Osmanische Teppiche, post-byzantinische Textilien, rumänische Volkskelims, Tuducs**

## Siebenbürgen & Bukowina

carpetCOLLECTOR

Wasser <i>Water</i>	Alkohol <i>Alcohol</i>	Essig <i>Glacial Acetic Acid</i>	Ammoniak <i>Ammonia Solution</i>	Schwefelsäure + Borax <i>Sulphuric Acid + Borax</i>	Schwefelsäure + Wasser <i>Sulphuric Acid + Wasser</i>
Orange II 1876	Orange II 1876				
					
Krapp + Wau	Matter + Weld				
					
		Äther. NaOH <i>Etherial NaOH</i>			
<p><b>Krapp auf Zinnbeize</b> ergibt Orangenfärbung („Zinnstich“) <b>Madder on a tin mordant</b> produces an orange dye (“tin tinge”)</p>					

- Eine weitere kleine Farbprobe wird in einer Tüpfelplatte mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure beträufelt, nach einigen Minuten wieder mit Wasser verdünnt.
- Vermutet man einen Insektenfarbstoff wie Cochenille, gibt man einige Kristalle Borax (Natriumtetraborat) in die Schwefelsäure.
- Bei einigen Fragestellungen hält man die Tüpfelplatte abschließend unter eine UV-Lampe.

Die Farbumschläge und eine etwaige Fluoreszenz werden jeweils protokolliert. Für so gut wie alle in Frage kommenden Färbungen ergeben sich im Versuchsprotokoll ganz eindeutig und an mehreren Stellen unterscheidbare Muster:

Bei der Untersuchung von Orangefärbungen kann man nach den Erfahrungen des Verfassers in mehr als 95% mit einem der folgenden beiden Ergebnismuster rechnen:

- Krapp löst sich nicht in Wasser (waschfest!), Alkohol und Ammoniak. In Eisessig dagegen beobachtet man eine Gelbfärbung der Lösung, in konzentrierter Schwefelsäure eine Karamellfärbung, die bei Wasserzusatz wieder in Gelb umschlägt. *Morinda citrifolia* und andere Färbepflanzen mit roten Antrachinon - Farbstoffen verhalten sich analog.
- Azofarbstoffe wie das Orange II reagieren fast komplementär. In Wasser (das lästige „Ausbluten“ beim Waschen!), Alkohol und Ammoniak gehen sie Orange in Lösung, in Eisessig findet man dagegen keine Reaktion. Gibt man beim Kochen mit Ammoniaklösung noch etwas Zinkstaub in die Lösung, entfärbt sich ▷

- *For some tests you will subsequently need to hold the spot plate under a UV lamp.*

*Record each of the colour changes and any signs of fluorescence. The test log should show clear patterns that differ from each other in several areas for essentially all of the potential dyes.*

*Based on the author's experience, in over 95% of tests on orange dyes you can expect to have one of the two following result patterns:*

- *Madder does not dissolve in water (wash-resistant!), alcohol or ammonia solutions. In pure acetic acid, on the other hand, you will see the solution turn yellow, and in sulphuric acid it will turn a caramel colour, which will turn yellow again when water is added. *Morinda citrifolia* (Indian mulberry) and other plant dyes with red anthraquinone pigments behave the same way.*

- *Azo dye such as Orange II react almost complementarily. In water (the annoying bleeding that happens during washing!), alcohol and ammonia solutions the dye turns the solution orange, while no reaction happens in glacial acetic acid. If you add a bit of zinc powder to the solution while boiling, it will irreversibly remove the colour. In concentrated sulphuric acid, Orange II reacts to form a fuchsia red solution, which turns orange again when diluted.*

*If a synthetic dye such as metanil yellow or naphthol yellow was actually used as the yellow component or Ponceau red or Fast Red AV as the red component, this would have already been apparent since the dye would have ▷*

**Orange aus Krapp und Flavon-  
gelb (oben), Orange II (unten).**  
*Orange from madder and flavonoid  
yellow (top), Orange II (bottom).*

diese irreversibel. In konzentrierter Schwefelsäure reagiert Orange II mit einer Fuchsin-roten Lösung, die bei Verdünnung wieder in Orange umschlägt.

Sollten wirklich einmal als Gelbkomponente ein synthetischer Farbstoff wie Metanilgelb oder Naphtholgelb oder als Rotkomponente Ponceaurot oder Echttrot AV Verwendung gefunden haben, fiel das schon durch ein Ausbluten im kochenden Wasser auf. Spätestens in konzentrierter Schwefelsäure würden sich diese Anilinfarbstoffe durch intensive Blau-, Violett-, oder sogar Grünfärbungen verraten.

Lassen sich im Einzelfall bei einer Orangefärbung die Ergebnisse weder mit denen für Krapp oder verwandte Färbungen noch mit denen für die genannten Anilinfarben in Übereinstimmung bringen, muss die Frage offen bleiben oder eine Chromatographie durchgeführt werden. Kaufen würde der Verfasser das Stück dann zunächst nicht!

Abschließend sollte man sich noch einmal vor Augen führen, dass die Weberinnen sofort und mit Begeisterung das intensive synthetische Orange angenommen haben. Und das sicher nicht nur aus Gründen der Arbeitersparnis. Dem Naturfarbendünkel westlicher Sammler und Kunstkritiker wären sie vermutlich mit dem gleichen amüsierten Unverständnis begegnet wie ihre Urenkelinnen heute. Zugegebenermaßen ist es nicht jedem gegeben, Orange so zu nehmen, wie es Professor Kossow in der ihm eigenen Souveränität wiederholt bei den Norddeutschen Teppichfreunden gefordert hat: Und wenn Ihnen das Orange nicht gefällt, gucken sie solange darauf, bis es Ihnen gefällt!

Bibliographie: Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarben, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg am Lech, 1993.

Stefan Schulz ist als Kinderarzt in Nienburg/ Weser niedergelassen und sammelt seit seiner Studentenzeit orientalische Flachgewebe. Weitere Auskünfte, etwa Materialisten, beim Verfasser. •



PHOTOS: STEFAN SCHULZ

*bled in the boiling water. In the concentrated sulphuric acid at the latest, these aniline dyes would have been revealed through intense colour changes to blue, violet and even green.*

*If in an individual case the results for an orange dye are neither consistent with those for madder or related dyes nor with those for the aforementioned aniline dyes, then the question of natural or synthetic will have to remain unanswered or chromatography will need to be performed. The author would hold off on buying such a piece!*

*Finally, you should remember that weavers immediately and enthusiastically embraced intense synthetic orange – and not just because it spared them a lot of extra work. They would probably view the arrogant obsession with natural dyes on the part of Western collectors and art critics with the same amused confusion as their great-granddaughters do today. Admittedly, not everyone has to have the same opinion of orange as Professor Kassow, who has advocated for its sovereignty time and again among the Rug Enthusiasts of Northern Germany claiming: If you don't like orange, then keep looking at it until you like it!*

*Bibliography: Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarben (Handbook of Natural Dyes), ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg am Lech, 1993.*

*Stefan Schulz is a paediatrician in Nienburg/Weser (Germany) and has been collecting Oriental flat-weaves since he was a student. Please contact the author for more information, such as lists of materials. •*