

I begyndelsen var... Berlinerblåt

Berlinerblåt danner flere af livets basale byggesten ved simpel opvarmning og pigmentet kan være en vigtig bidragsyder ved udviklingen af liv

Af Carsten Christophersen, carsten@techmedia.dk

Berlinerblåt er et populært farvestof. Det bruges i trykfarver, blåtryk har sit navn efter det, plastfarve og tekstilfarver. Den rene forbindelse bruges som medicin mod forgiftninger med thallium og radioaktivt cæsium (^{137}Cs). Det er ugiftigt, og en voksen kan indtage mindst 10 g berlinerblåt dagligt uden alvorlige bivirkninger. Medicinen, der er receptpligtig, sælges i 0,5 g kapsler.

En ny teori implicerer nu pigmentet i livets opståen som et stof, der kan danne flere af livets basale byggesten.

Hvor kommer farven fra?

Ingen af de indgående grupperinger har nogen kraftig farve. Vandige opløsninger af Fe(II) er lysegrønne og af Fe(III) gulbrune, mens cyanidionen er farveløs. Berlinerblåt får sin intense farve ved flytning af en elektron fra en Fe(II)-ion til den næste Fe(III)-ion altså en formel ombytning af de to ioner. Denne mekanisme kaldes intervalence charge transfer og effektueres ved absorption af orange-rødt lys med bølglængden ~ 680 nm, hvilket efterlader komplementærfarven – blå.

Berlinerblåt og varme

Når berlinerblåt i ammoniakvand opvarmes anaerobt nedbrydes pigmentet ved 100-130°C til en kompliceret blanding af forbindelser, urinstof, formamid, myresyre mælkesyre, dimethylhydantoin, æblesyre, glycin og 2-aminoisomørsyre. De primære nedbrydningsprodukter er cyanid og dicyan, der reagerer videre på kompliceret måde. Jernindholdet ender hovedsageligt som jernoxidmineralet $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - hæmatit, der også kaldes jernglans eller blodsten.



▲ En fyldepen med en jern(III) opløsning i stedet for blæk skriver på papir imprægneret med kalimuhexacyanoferrat(II) og skriften bliver straks synlig. Foto: Carsten Christophersen, 2010.

Gådefulde BIF

Hæmatit er den vigtigste jernmalm og findes i kolossale mængder i de såkaldte "banded iron formation - BIF", der kan være op til 3,8 mia. år gamle. Forklaringer på dannelsen af disse jernholdige bånd afvekslende med jernfattige bånd er kontroversiel. Den regelmæssige struktur antages at reflektere, at aflejringerne er sedimenteret i et hav. Den klassiske forklaring er, at det sure jernholdige oprindelige hav ved mødet med ilt dannet ved cya-

Berlinerblåt

Som et af de ældste kendte syntetiske pigmenter har berlinerblåt modstået strukturbestemmelse i ekstraordinær lang tid. Strukturen viser sig at være et uendeligkernet kompleks, hvor hvert jernion er omgivet af seks cyanidioner, der hver er koordineret til to jernioner. Sumformlen er $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\infty}$.

Pigmentet er praktisk taget uopløseligt i almindelige opløsningsmidler. Det reagerer, som den svenske kemiker Carl Wilhelm Scheele viste i 1782, med stærke syrer og danner det heftigt giftige, farveløse hydrogencyanid – der fik navnet blåsyre efter farvestoffet. I vandigt miljø danner berlinerblåt let geler og sole, der alle har en smuk blå farve. Synonymet prøjserblåt stammer fra den prøjssiske hærs uniformer, der var farvet med pigmentet. Det har en lang historie inden for malerkunsten, hvor det kaldes pariserblåt.

◀ En gel fremstillet af kartoffelmel med lidt kaliumhexacyanoferrat(II) reagerer med en jern(III)-opløsning. Foto: Carsten Christophersen, 2010.

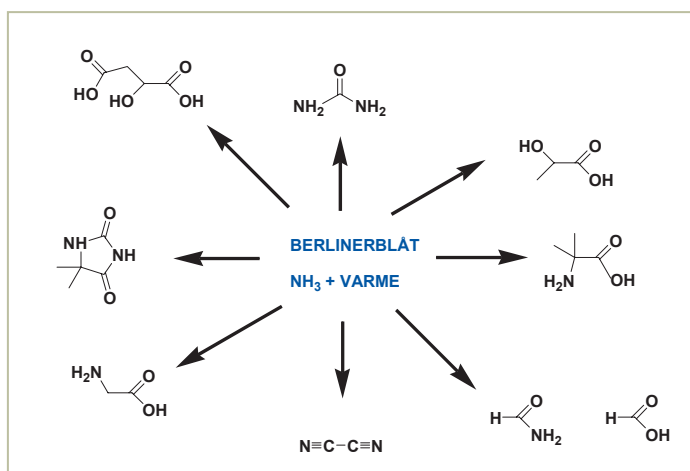


◀ En opløsning af kaliumhexacyanoferrat(II) danner momentant berlinerblåt ved tilsætning af en opløsning af et jern(III)salt.

Foto: Carsten Christophersen, 2010.

nobakteriers fotosyntese udfældede store mængder jernoxider. Det er svært at forklare den bandede struktur alene ud fra denne hypotese.

Der findes (naturligvis) flere alternative hypoteser og en af



▲ Berlinerblåt danner i ammoniakvand uden ilt til stede ved 100-130°C, foruden det meget reaktive dicyan, en lang række lavmolekylære forbindelser. De kan reagere videre og danne forbindelser, der kendes fra levende organismer.

Sådan fremstilles det

Når kaliumhexacyanoferrat(II) - $K_4[Fe(CN)_6]$, der tidligere hed gult blodludsalt, fordi det blev fremstillet ud fra blod og jern i en kaliumcarbonatsmelte med luft som oxidationsmiddel, tilsættes $Fe(III)$ udfælder berlinerblåt straks. Rødt blodludsalt, kaliumhexacyanoferrat(III) - $K_3[Fe(CN)_6]$ dannes ud fra $Fe(II)$ -forbindelsen og chlor. Det giver med $Fe(II)$ samme forbindelse, der af historiske årsager kaldes Turnbells blåt.

dem er, at berlinerblåt blev dannet fra jernioner ved elektriske udladninger i en methanholdig atmosfære og senere omdannet til hæmatit anaerobt. Hvis denne hypotese er rigtig, ville der samtidig med jernaflejringerne være blevet dannet mængder af simple udgaver af livets byggestene. Hypotesen mangler lige som den klassiske at forklare den bandede struktur.

Kilder

Thermal Wet Decomposition of Preussian Blue: Implications for Prehistoric Chemistry M. Ruiz-Bermejo, C. Rogero, C. Menor-Salván, S. Osuna-Esteban, J. Á. Martín-Gago og S. Veintemillas-Verdaguer. *Chemistry & Biodiversity* 2009, Bind 6, side 1309-1322.

Berlinerblåt – og Hammershus O. Bostrup *Dansk Kemi* 2003, Bind 84, side 40-41.

http://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue

www.pumpegruppen.dk

Tlf. +45 45 93 71 00 Fax +45 45 93 47 55

info@pumpegruppen.dk

**PUMPE
GRUPPEN A/S**



Fad- og beholderpumper



Doseringspumper



Membranpumper



Excentriske pumper

