



## KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

## Berlinsko modriilo kao školski pokus

DOI: 10.15255/KUI.2015.041  
 KUI-38/2015  
 Stručni rad  
 Prispjelo 3. rujna 2015.  
 Prihvaćeno 5. listopada 2015.

P. Kalinovčić<sup>a\*</sup> i M. Raos Melis<sup>b</sup><sup>a</sup> Braće Domany 6, 10 000 Zagreb<sup>b</sup> HUDU, Hrvatska udruga digitalnih umjetnika, Sveti duh 22, 10 000 Zagreb

## || Sažetak

U članku je opisan školski pokus dobivanja berlinskog modriila, hidratiziranog željezovog(III) heksacijanoferata(III) promjenjiva sastava, te navedena pitanja za učenike u svezi s tim pokusom. U uvodnom dijelu članka prikazana je kristalna struktura berlinskog modriila te ukratko objašnjeno nastajanje njegove boje. Dana je i povijest otkrića berlinskog modriila kao slikarskog pigmenta te prikazana njegova primjena u slikarstvu s primjerima velikih slikara (Cézanne, Van Gogh i dr.).

## || Ključne riječi

Nastava kemije, slikarski pigmenti, povijest kemije, povijest umjetnosti

## Uvod

Berlinsko modriilo od kada je otkriveno početkom 18. stoljeća,<sup>1</sup> naveliko je utjecalo na likovnu umjetnost.<sup>2–6</sup> Svi do tada poznati plavi pigmenti, indigo (dobiven iz biljke *Indigofera tinctoria*), azurit ili ultramarin dobiven iz kamena lapis lazuli (lat. *lapis* – kamen, lat. *lazulum* – od perzijske riječi *Lazward* – ime mjesta poznatog po nalazištu tog kamenja)<sup>5</sup> nepostojani su na svjetlu i ne odlikuju se žarkim i čistim tonovima plave boje.<sup>4</sup> Novi pigment, berlinsko modriilo, pojavio se na pruskom dvoru Fredericha Wilhelma I. te nakon nekoliko godina i na francuskom dvoru, pa se stoga još zove i pariška plava. Berlinsko modriilo utjecalo je i na japansku umjetničku grafiku drvoreza 19. stoljeća, pa i njemu možemo zahvaliti poznati motiv plave planine Fuji i zapjenjenog modrog vala što ih je stvorio veliki majstor Hokusai.<sup>5</sup> U 19. stoljeću svi su tehnički nacrti rađeni tehnikom blue print,<sup>1</sup> u kojoj plava boja potječe baš od tog novog pigmenta. Treba reći još i to da ono služi i u medicini, kao antidot kod trovanja teškim metalima.<sup>5</sup>

Berlinsko modriilo prvi je sintetizirani anorganski pigment.\*\* Njegovo otkriće veže se uz berlinskog proizvođača slikar-

skih boja Heinricha Diesbacha koji je oko 1704. godine pokušavao napraviti čuvenu crvenu boju karmin, iz košenilske uši (*Dactylopius coccus*). Diesbach je pokušavao ekstrahirati crvenilo, tj. karminsku kiselinu, kuhajući u vodi osušene košenilske uši s aluminijevom stipsom (kalijevim aluminijevim sulfatom dodekahidratom),  $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O})$ , željezovim(II) sulfatom,  $\text{FeSO}_4$  i potašom (kalijevim karbonatom),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , u laboratoriju Johanna Konrada Dippela (1673. – 1734.).<sup>1</sup> Pritom je slučajno dobio tamnoplavi talog. Shvativši da je dobio jeftin i dobar pigment, odmah ga je počeo proizvoditi. Godine 1708. veletrgovac Johann Leonhard Frisch (1666. – 1743.) počeo je prodavati i promovirati novi pigment diljem Europe, te mu je promijenio ime iz prusko modriilo u berlinsko modriilo (Berlinerblau), kako bi ga učinio privlačnijim za englesko i francusko tržište.<sup>2</sup> Frisch je doradio pigment i pojeftinio proces proizvodnje, kako o tome obavještava Leibniza u pismu od 28. travnja 1708. godine.<sup>1</sup> 1724. John Woodward (1657. – 1728.) prvi je objavio proces izrade berlinskog modriila, koji se dotad držao u tajnosti.<sup>1</sup> Stoga su povjesničari dugo bili u nedoumici tko je zapravo otkrio novi pigment. Zbog jednostavne proizvodnje, jeftinoće, neotrovnosti i jakog kolorita berlinsko modriilo brzo se proširilo Europom kao uljana i vodena boja te boja za tkanine. Većina autora navodi da se berlinsko modriilo u slikarstvu nije upotrebljavalo ili gotovo nije upotrebljavalo do 1720., pa se zato izostankom toga pigmenta dokazuje autentičnost slika i olakšava njihovo datiranje.

\* Autor za dopisivanje: Petra Kalinovčić  
 e-pošta: petra.kalinovic@gmail.com

\*\* Osnovna sirovina kod izrade tinti i slikarskih boja su pigmenti i bojila. Pigmenti su čvrste čestice, netopljive u otapalima i vezivima, za razliku od bojila koja su topljiva.

## Berlinsko modrilo u slikarstvu

Braća Van der Werff, Adriaen (1659. – 1722.) i Pieter (1655. – 1722.), koji su slikali u Düsseldorfu i Rotterdamu, bili su prvi holandski slikari koji su upotrebljavali berlinsko modrilo. Slika "Sahranjivanje Krista" iz 1709. godine Pietera van der Werffa prva je slika naslikana novim pigmentom – on se vidi u nebu i u Marijinom velu (slika 1).<sup>2</sup>



Slika 1 – Pieter Van der Werff, Sahranjivanje Krista (1709.) – prva slika naslikana berlinskim modrilom

Fig. 1 – Pieter Van der Werff, Entombment of Christ (1709.) is the first painting made by the use of Prussian blue

Talijanski slikar Giovanni Antonio Canal, poznat kao Canaletto (1697. – 1768.), pripada prvim slikarima koji su upotrebljavali berlinsko modrilo – bez njega ne bi mogao naslikati plavo nebo nad kanalom na vedutama Venecije. Portret Friedricha Wilhelma I. od Prusije iz 1713., djelo Samuela Theodora Gerickea (1665. – 1730.), dokazuje da se već tada na Pruskom dvoru slikalo novim pigmentom.<sup>2</sup> On u Francusku dolazi oko 1710. te se pojavljuje na slikama Antoineta Watteaua (1684. – 1721.). Njegovo je slikarstvo oživjelo barokni stil, koji je već bio u opadanju, uvodeći življe naturalističke prizore u manje formalnom klasičnom stilu rokoko. Watteauov je stil poznat po kazališnom ozračju koje dominira prizorima izvučenima iz talijanske komedije i baleta.

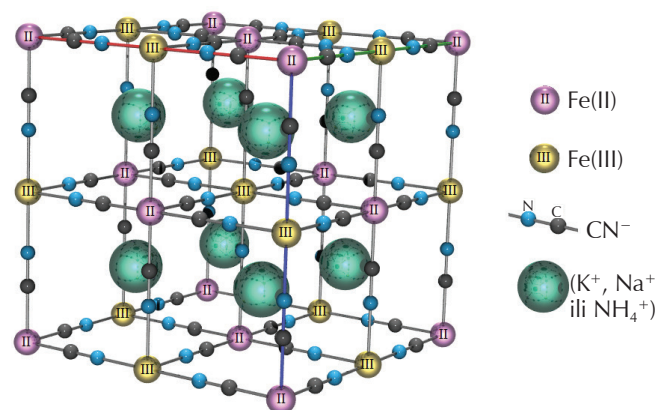
Sljedećih 250 godina berlinsko modrilo je nezaobilazan pigment u slikarstvu te ga upotrebljavaju mnogi veliki autori poput postimpresionista Paula Cézannea (1839. – 1906.) i Vincenta van Gogha (1853. – 1890.), koji se njime poslužio i u svojoj vjerojatno najpoznatijoj slici "Zvezdana noć" (1889.).<sup>4</sup> I danas se naveliko upotrebljava kao nezaobilazni tamnoplavi pigment, primjerice u tintama za ink jet printere, a često ga se nalazi i pod drugim imenima (pruska i pariško plava, mineralno plava, milori plava, kinesko plava, željezno plava).

## Struktura berlinskog modrila

Berlinsko modrilo je hidratizirani željezov(III) heksacijanoferat(II) promjenjiva sastava, koji ovisi o metodi proizvodnje, uvjetima taloženja, te pratećim kationima ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ) i stupnju hidratizacije. Berlinsko modrilo i njemu slični spojevi zbog specifičnog načina povezivanja atoma spadaju u tzv. kompleksne spojeve. Formula "netopljivog" modrila je  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot n H_2O$ ,  $n = 14-16$ .<sup>7</sup> Rendgenska i neutronska difrakcija pokazale su plošno centriranu kubičnu rešetku, s naizmjeničnim ionima Fe(II) i Fe(III) premoštenim ionima  $CN^-$ , pa tako čine polimernu mrežu. Koordinacija oba iona željeza je oktaedarska. Fe(II) ioni vežu se s ugljikom iona  $CN^-$ , a Fe(III) ioni s dušikom iona  $CN^-$ , kao što je predloženo na slici 2. Četvrtina mjesta za Fe(II), C i N su prazna, pa mu se formula može napisati i kao  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \square_1 \cdot n H_2O$ , gdje  $\square$  označava šupljine.<sup>8</sup>

"Topljiva" inačica berlinskog modrila –  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot n H_2O$ , gdje  $n$  varira – ima sličnu strukturu.<sup>9</sup> U toj su strukturi sva mjesta zauzeta (slika 2), pa može biti prisutna samo kristalizacijska voda. Ioni  $K^+$  samo su prateći ioni koji neutraliziraju naboj heksacijanoferatnog(II) aniona.

Osnovna strukturna jedinica koja daje boju berlinskom modrilu je slijed  $-Fe^{II}-C \equiv N-Fe^{III}-N \equiv C-$ , koji se rasprostire u sve tri dimenzije. Njegova intenzivna boja potječe od elektronskog prijelaza između dva valentna stanja željeza: s iona Fe(II) na Fe(III), što se događa pri apsorpciji od 690 do 730 nm, ovisno o strukturi.<sup>10</sup> Jasno, da bi se dogodio takav prijenos elektrona, orbitale se moraju prekrivati, pa ioni  $CN^-$  služe kao mostovi za prenošenje naboja (slika 2).



Slika 2 – Skica jedinične ćelije kristalne rešetke "topljivog" berlinskog modrila. Slika je preuzeta s <https://markforeman.wordpress.com/category/prussian-blue/>

Fig. 2 – Scheme of the unit cell of the crystal lattice of "soluble" Prussian blue. The image is taken from <https://markforeman.wordpress.com/category/prussian-blue/>

## Dobivanje berlinskog modrila

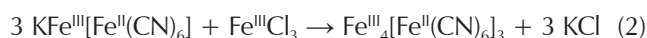
Za dobivanje berlinskog modrila može se upotrebljavati kalijev heksacijanoferat(II) s nekom soli željeza(III) ili, na drugi način, kalijev heksacijanoferat(III) s nekom soli željeza(II). Stoga postoje dva imena za konačni spoj: berlinsko

modriilo i Turnbullovo modriilo. Isprva se, naime, mislilo da su to dva spoja koja izgledaju slično, no svi podaci dobiveni iz apsorpcijskih spektara, kolorimetrijskih određivanja, mjerenja magnetske susceptibilnosti i Mössbauerovih spektara, pokazali su da su berlinsko i Turnbullovo modriilo identični spojevi. Postoje i drugi načini za dobivanje ovog spoja,<sup>7,11</sup> a navedeni su samo oni koji će biti prikazani pokusom.<sup>11</sup> (Opisane su i druge varijante ovdje prikazanog pokusa.<sup>12</sup>)

“Topljivo” berlinsko modriilo dat će ekvimolarna količina reaktanata:



“Netopljivo” berlinsko modriilo dobiva se dodavanjem dodatne količine Fe(III) soli:



## Pokusi s berlinskim modrilom

Pribor: grafoprojektor, grafolija, Petrijeva zdjelica, taronik s tučkom, žličica, pinceta.

Kemikalije:

željezov(III) klorid heksahidrat,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , kalijev heksacijanoferat(II) trihidrat,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , kalijev heksacijanoferat(III),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , destilirana voda.

Napomena: Budući da i male količine kemikalija iz pokusa mogu dovesti do trovanja ako se progutaju, možda ćete željeti izvesti demonstracijski pokus na grafoprojektoru.

Ako je potrebno, usitnite kemikalije u taroniku.

Postavite na projektor grafoliju (kao prozirnu zaštitu u slučaju prolijevanja), te na nju Petrijevu zdjelicu. U nju ulijte destiliranu vodu do željene razine.

Turnbullovo modriilo: Zagrabite žličicom omanju količinu kristalića amonijevog željezovog(II) sulfata heksahidrata i ubacite ih uz rub Petrijeve zdjelice. Drugom žličicom za-

grabite približno jednaku količinu kristalića kalijeva heksacijanoferata(III) i ubacite ih na nasuprotnu stranu Petrijeve zdjelice kao na slici 3. Promatrajte neko vrijeme što se zbiva u Petrijevoj zdjelici. (Od prve do zadnje fotografije na slici 3 prošlo je 10 minuta). Promotrite oblike šara ovisno o razini vode u Petrijevoj zdjelici, količini i omjeru dodanih kemikalija te o početnom položaju kemikalija u Petrijevoj zdjelici.

Berlinsko modriilo: Ponovite pokus s drugim parom kemikalija, željezovim(III) kloridom i kalijevim heksacijanoferatom(II).

## Pitanja za učenike u svezi s pokusom

*Koji bi se sve ioni mogli nalaziti u otopini?*

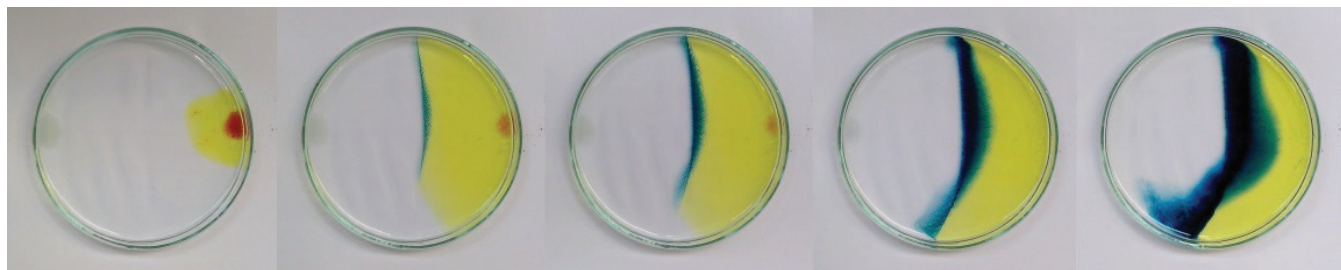
*Događa li se reakcija na površini vode ili na dnu? Da bi odgovorili na ovo pitanje, dopustite učenicima da pridu bliže i pogledaju Petrijevu zdjelicu sa strane. Također, možete vrlo laganim pokretom zarotirati Petrijevu zdjelicu za primjerice 90 stupnjeva. Pokret mora biti lagan i jednoličan da ne uzburka otopinu i ne raspe talog s dna. Tada se jasno vidi da je na dnu netopljivi talog berlinskog modrila, a otopina iznad taloga je plave boje – to je koloidna otopina tzv. “topljivog” berlinskog modrila.*

*Koliko boja vidite u Petrijevoj zdjelici? Pokušajte ih opisati.*

*Predstavlja li svaka od tih boja drugi kemijski spoj? Učenike treba navesti na to da neke otopine imaju određenu boju kao rezultat miješanja boja. U otopini je berlinsko modriilo pomiješano s narančastožutom otopinom  $\text{FeCl}_3$ , pa se vidi kao plavozelena (razlika te boje od berlinsko plave lijepo se vidi na zadnjoj fotografiji na slici 3.) Talog je slične boje kao otopina, ali zbog jačeg intenziteta djeluje gotovo crno. U to ćemo se uvjeriti razmažemo li talog po papiru.*

*Pokušajte modelima složiti jedan strukturni element koji pokazuje premoštavanje željezovih iona cijanidnim mostovima. Je li talog berlinskog modrila vodič električne struje? Osmislite pokus kojim biste to provjerili.*

*Predložite jedan ili više pokusa kojim biste pokazali da je “topljivo” berlinsko modriilo zapravo netopljivo, tj. da je riječ o koloidnoj otopini.*



Slika 3 – Nastajanje taloga željezovog(III) heksacijanoferata(II), Turnbullovog modrila  
Fig. 3 – Formation of the precipitate of iron(III) hexacyanoferrate(II), Turnbull's blue

## Literatura References

1. A. Kraft, On the discovery and history of Prussian blue, *Bull. Hist. Chem.* **33** (2008) 61–67.
2. J. Bartoll, The early use of Prussian blue in paintings, u: 9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25–30 May 2008., URL: <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf> (listopad, 2015.)
3. F. S. Welsh, Particle characteristics of Prussian blue in an historical oil paint, *J. Am. Inst. Conserv.* **27** (1988) 55–63, doi: <http://dx.doi.org/10.1179/019713688806046292>.
4. P. Ball, The making of Cézanne's palette, *Helix Magazine* **10** (2) (2001), URL: [http://www.philipball.co.uk/index.php?option=com\\_content&view=article&id=64:the-making-of-cezannes-palette&catid=16:colour&Itemid=18#-ja-content](http://www.philipball.co.uk/index.php?option=com_content&view=article&id=64:the-making-of-cezannes-palette&catid=16:colour&Itemid=18#-ja-content) (listopad, 2015.)
5. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Prussian\\_blue](https://en.wikipedia.org/wiki/Prussian_blue) (listopad, 2015.).
6. J. Kirby, D. Saunders, Fading and colour change of Prussian blue: Methods of manufacture and the influence of extenders, *Natl. Gall. Techn. Bull.* **25** (2004) 73–99. URL: [http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/kirby\\_saunders2004](http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/kirby_saunders2004) (listopad, 2015.).
7. F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Halg, Neutron diffraction study of Prussian blue,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ : Location of water molecules and long-range magnetic order, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 956–959, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ic50206a032>.
8. D. R. Rosseinsky, J. S. Tonge, J. Berthelot, J. F. Cassidy, Site-transfer conductivity in solid iron hexacyanoferrates by dielectric relaxometry, voltammetry and spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83** (1987) 231–243, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/f19878300231>.
9. M. B. Robin, The color and electronic configuration of Prussian blue, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 337–342, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ic50002a028>.
10. R. S. Casey, J. R. Doyle, Iron cyanide blues, u: Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 12, Wiley, New York, 1967, str. 33–35.
11. H. von Schmidkunz, Berlinerblau – ein farbintensive Pigments, *NiU Chemie* **20** (1993) 20–21.
12. M. Sikirica, Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu. Priručnik za nastavnike i učenike, Školska knjiga, Zagreb, 2011., str. 113–114.

## SUMMARY

### Prussian Blue as a Classroom Experiment

Petra Kalinovčić<sup>a</sup> and Maja Raos Melis<sup>b</sup>

This paper describes a classroom experiment aiming to prepare Prussian blue by the reaction of iron(III) chloride and potassium hexacyanoferrate(II) or, alternatively, ammonium iron(II) sulphate and potassium hexacyanoferrate(III) in Petri dishes. The unusual crystal structure of Prussian blue, *i.e.* iron(III) hexacyanoferrate(II), is discussed along with the short explanation of the origin of its colour, by the charge transfer via cyanide ions. There is also a short history of its discovery (H. Diesbach, 1704), as well as its role in art history (Van der Werff, Watteau, Cézanne, Van Gogh, Hokusai).

#### Keywords

*Chemistry education, pigments, history of chemistry, art history*

<sup>a</sup> Braće Domany 6, 10 000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup> Croatian Association of Digital Artists, Sveti duh 22, 10 000 Zagreb, Croatia

Professional paper

Received September 3, 2015

Accepted October 5, 2015