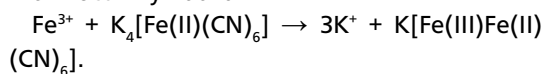


Берлинско синьо – реактив, боя и лекарствено средство

Ивелин Кулев

Днес вече е добре известно, че синьото оцветяване се дължи на неизбежното присъствие на непознатото все още тогава химическо съединение – калиев хексацианоферат(II) ($K_4[Fe(CN)_6]$). Няколко години по-късно се появява и първото научно съобщение за новополученото съединение, който не е отровно, малко разтворимо е във вода, масло и груги течности, но се разпределя добре между тях. Следователно това съединение е един много добър синьо оцветен пигмент, който под името „берлинско синьо“, „парижко синьо“, „антверпенско синьо“, „пруско синьо“, „турнбулово синьо“, „хамбургско синьо“ и така нататък, завладява света.

Ако калиев хексацианоферат(II), т.нар. жълта кръвна сол – $K_4[Fe(CN)_6]$, се добави към разтвор, съдържащ желязо(III), пада тъмносиня утайка:



През 1704 г. берлинският бояджия Диисбах (Diesbach) чрез смесване на разтвор от желязен сулфат $[Fe_2(SO_4)]$, калиева основа (KOH) и продължително варене на тази смес със стипца ($KAl(SO_4)2 \cdot 12H_2O$) получава един синьо оцветен разтвор. Този резултат представлява голяма изненада за бояджията, а и за много химици от неговото време.

Тази утайка се нарича „берлинско синьо“ – $[Fe(III)]_4[Fe(II)(CN)_6]_3$.

Ако обаче към разтвор, съдържащ в излишък $Fe(II)^{2+}$ -йони, бъде добавен разтвор на $K_3[Fe(CN)_6]$, така наречената червена кръвна сол, т.е. разтвор, съдържащ желязо(III), се

получава отново синя утайка: $Fe^{2+} + K_3[Fe(III)(CN)_6] \rightarrow 2K^+ + K[Fe(III)Fe(II)(CN)_6]$, но тази утайка е известна като „турнбулово синьо“ – $[Fe(II)]_3[Fe(III)(CN)_6]_2$.

Ако към разтвор, съдържащ незначителни количества от йони на желязо(III) (Fe^{3+}), се прибави излишък от калиев хексацианоферат(II) – $K_4[Fe(CN)_6]$, се получава колоиден разтвор, съдържащ $KFe(III)[Fe(II)(CN)_6]$. Интензивният цвят и малката разтворимост на утайката правят тази реакция много специфична и чувствителна за установяване на йони от желязо(III). По този начин тези реакции са едни от най-чувствителните реакции за доказване на присъствието на желязо(III) в т.нар. *мокър химичен анализ*.

Същевременно ако към разтвор, съдържащ Fe^{2+} , бъде добавен разтвор на калиев хексацианоферат(II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, се получава бяла утайка, която на въздуха синее, поради окислението на Fe^{2+} в Fe^{3+} , т.е. поради превръщането на $\text{K}_2\text{Fe}(\text{II})[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ в $\text{KFe}(\text{II})[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$.

Утайките от „берлинско синьо“ – $\text{KFe}(\text{III})[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$ и „турнбулово синьо“ – $\text{KFe}(\text{II})[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$ имат променлив състав, но съгласно съвременни кристалоскопски данни, получени с помощта на рентгенова дифракция, електронен парамагнитен резонанс и Мьосбаурова спектроскопия, те са идентични, т.е. „берлинското синьо“ и „турнбуловото синьо“ са едно и също съединение.

От структурата на пигмента берлинско синьо са известни и други имена – желязо-цианидово синьо, фери-цианидово синьо или фери-фероцианидово синьо, както и стоманеносиньо. Поради различните свойства на съединението обаче, получено по различните методи на синтез от фирмите-производители, са известни и други названия на този пигмент. Тези и още названия се държат на разнообразните фирми – производители на пигмента, които го предлагат на пазара под различни имена, но винаги става дума за берлинско синьо.

Синият цвят на пигмента се изявява, когато към него бъде добавена вода, етанол

или метилетилкетон, т.е. от полярни минерални разтворители. Синият цвят се изявява и в неполярни масла – например ди-н-октилфталат или ленено масло. Същевременно обаче берлинското синьо е неустойчиво към алкални разтвори, но се разлага само от горещи киселини.

Тъй като притежава изключително наситен син цвят от много ситни кристалчета, берлинското синьо намира място както в живописата, в автомобилната индустрия, така и на много други места. Синьото лаково покритие на много автомобили е получено с помощта на берлинско синьо. В областта на машиностроенето този пигмент намира също приложение, тъй като под формата на паста, нанесена върху метала, дава възможност на иначе зрапавата метална повърхност да изглежда гладка и много привлекателна. Намира приложение и като прозрачна апретурна на метални фолия, както и за отпечатване върху ламарина. Берлинското синьо е особено подходящо в смес с алуминиев прах, когато то служи за производството на блестящи повърхности.

Берлинското синьо намира употреба и при рисуването на акварели и картини с маслени бои. Първата картина, в която е установено използването на берлинско синьо, е нарисувана от Питер ван дер Верф (Pieter van der Werff, 1665 – 1722) и се нарича



Кристали от берлинско синьо, т.е. калиев фери-фероцианид



Изворът на нимфата, рисуван от Антоан Вато (Jean-Antoine Watteau, 1684 – 1721) през 1708 г. Синият цвят в картината е резултат от използване на берлинското синьо

„Полагане на Христос в гроба“. В двора на пруския крал, където Антоан Вато и неговите последователи Никола Ланкре (Nicolas Lancret, 1690 – 1743) и Жан-Батист Пате (Jean-Baptiste Pater, 1695 – 1736), всички те са френски художници от времето на барока и рисуват, използвайки за син цвят берлинското синьо. Известни са и други картини, рисувани с маслени бои, в които за синия цвят е използвано берлинското синьо. Така например картини на италианеца, наречен по-късно Каналето, на импресионистите, сред които изпъква името на Клод Моне (Claude Monet), на експресионистите или символистите, сред които е норвежецът Мунк (Edvard Munch, 1863 – 1944) и т.н.

Същевременно обаче за изписването на стени берлинското синьо е неподходящо, тъй като синият цвят много бързо се превръща в кафяв. Следователно за изрисуване на фрески берлинското синьо е напълно неподходящо. Това се дължи на ниската му устойчивост на алкално действащи съединения, каквито са например хоросанът (смес от калциев хидроксид ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и пясък).

Сравнително малко количество от берлинското синьо намира употреба и при про-

изводството на хартия, тъй като по-големи количества от пигмента придават много тъмен, почти черен цвят на хартията. Докато големи количества от пигмента намират приложение при производството на пластмаси.

Като синя боя берлинското синьо притежава сравнително добра покриваемост, тъй като са достатъчни 20 г, за да бъде покрит 1 кв. метър метър, т.е. 20 г/м².

Без берлинско синьо не би бил познат и процесът, известен днес като цианотипна фотография. Той е изобретен през 1842 г. от английския физик и астроном Джон Хершел (John Frederick William Herschel, 1792 – 1871), син на астронома Уилям Хершел (Friedrich Wilhelm (William) Herschel, 1738 – 1822). Процесът се състои в следното: 8,5 % разтвор на амониев феро-цитрат – $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{II})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ и 20 % разтвор на калиев ферицианид – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$ в подходящи количества се смесват и се нанасят върху акварелна хартия. След нейното изсъхване на тъмно върху хартията се поставя негатив на това, което желаем да бъде отпечатано, и се облъчва с ултравиолетова светлина. (Възможно е да бъде използвана и слънчева светлина.) Ултравиолетовата светлина редуцира $\text{Fe}(\text{III})$, превръщайки го в $\text{Fe}(\text{II})$. То реагира с ферицианида, при което се получава берлинско синьо. При това хартията се оцветява в приятен син цвят. Въздействие от 10 – 20 минути на ултравиолетовата светлина е достатъчно, за да бъде получен крайният резултат. Разбира се, този метод е възможно да бъде приложен върху всяка повърхност, която може да бъде напоена с изходните разтвори. Това ще рече, че за целта амониевият феро-цитрат и калиевият ферицианид могат да бъдат нанесени върху текстилни тъкани, изработени от памук или вълна.

За синтезиране на берлинското синьо съществуват множество методи. При това се получават съединения, които са оцветени в синьо, зелено или дори във виолетово,

т.е. невинаги методите за неговата синтеза водят до желаното синьо оцветяване.

Неговата структурна формула, която е причина за появата на различно оцветени съединения, остава неразгадана много дълго време. Това става възможно едва през 1977 година, т.е. почти 275 години след неговото откриване. Едва тогава се разбира, че различният строеж, а оттам и различното оцветяване на получените кристали се дължат на факта, че в кубичната кристална

решетка на съединението: $[\text{Fe(III)}]_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, на всеки 5 ангстрьома двувалентното желязо (Fe^{2+}) се заменя периодично с тривалентен железен йон (Fe^{3+}). При това зарядът на всеки четвърти йон желязо(II) (Fe^{2+}) остава некомпенсиран и се компенсира от йона във външната координационна сфера. Обяснението, разбира се, е твърде просто. Кристалната решетка на феро-фероцианида е твърде рехави и поради това е изпълнена с множество празнини, в които могат да се предвижат йоните на желязото. Така се получават различно оцветените съединения, въпреки че рецептата за неговото получаване се спазва много стриктно. Същевременно фероцианидният йон – $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$ е много стабилен, тъй като не дава реакции нито за железни йони (Fe^{2+}), нито за цианидни йони (CN^-).

Тази структурна подвижност на желязото се използва много умело от една немска фирма, която произвеждаща съединението $\text{KFe(III)[Fe(II)(CN)}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ като лечебно средство. Лечебният характер на берлинското синьо се дължи на факта, че при



Гранд канале във Венеция, гледан от палата Фланджини към по-лето Сан Маркуола, рисуван от Каналето (Giovanni Antonio Canal, 1698 – 1768) през 1738 г. Картината е в Музея Пол Гети, Лос Анджелис, САЩ. Синият цвят в картината е получен чрез използване на берлинско синьо

синтеза му присъстващият едновалентен калиев йон (K^+) може да бъде заместен от други едновалентни йони като тези на талия (Tl) и цезия (Cs), т.е. Tl^+ или Cs^+ . При прием от 3 до 10 г берлинско синьо двата метала могат да бъдат извлечени от стомаха и червата на животното или човек, като след това се отстраняват чрез фекалиите. При това няма никаква опасност за човека, въпреки множеството цианови групи в съединението. Неговата разтворимост във вода възлиза на $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L, а стабилитетната константа на берлинското синьо възлиза на $4 \cdot 10^{-36}$. Това означава, че възрастен човек би могъл да поеме орално 500 г от берлинското синьо, без това да застраши неговото здраве, докато същото количество например от готварска сол (NaCl) би означавало летален край за него.

Първото приложение на берлинското синьо като лечебно средство бе през 1987 г. Тогава в Бразилия от една болница е откраднат източник от радиоактивния цезий-137 (^{137}Cs). Такива източници се използват при лъчева терапия на болни. Активността



Водни лилии, картина, нарисувана от Моне (Claude Monet, 1840 – 1926), основател на художествения подход, известен като импресионизъм. Синият цвят в картината е резултат от използване на берлинското синьо

на източника възлиза на 55 TBq , т.е. $55 \cdot 10^{12} \text{ Bq}$, единица с 12 нули след нея. Един от крадците на източника успява да го отвори и забелязва как белият прах, който се съдържа в източника, свети със синя светлина. Дъщерята на един от крадците се забавлява с това, като дори нанася по тялото си белия прах. Високата радиоактивност на източника е причина скоро да се появят изгаряния по кожата и тогава хората се обръщат за лекарска помощ. От момента на кражбата на източника до установяване на неговото нахождение са изминали 2 седмици. Време, достатъчно щото почти 250 човека да се окажат контаминирани с ^{137}Cs . От тях 30 дори биват третирани с берлинското синьо, за да бъде намален т.нар. *период на биологично полуизвеждане*. (Периодът на биологичното полуизвеждане на цезий-137 възлиза на 110 дни, т.е. след 110 дни остава половината от погълнатото количество на радиоактивния цезий в човешкия организъм. След още 110 дни в него остава една четвърт от първоначалното количество и т.н.). Използването на берлинското синьо като лекарство сред-

ство понижава този период на биологично полуизвеждане от 110 дни до 36 или дори до 10 дни. Този период зависи от формата, в която се намират цезият или талият, от времето, което е изминало от неговото поглъщане и др. Въпреки усилията на лекарите и употребата на берлинското синьо за понижаване на срока на изхвърляне на радиоактивния цезий (^{137}Cs), четирима от пострадалите завършват преждевременно своя жизнен път...

Следващото приложение на берлинското синьо като лекарство средство бе при лечението на пострадали животни в района на Чернобил. Там в резултат на аварията в ядрената централа от горящия ядрен реактор биват изхвърлени огромни количества от радиоактивния цезий в околната среда. Особено приложение берлинското синьо намери при лечението на редица домашни и горски животни от района на Чернобил, погълнали големи количества от радиоактивния цезий по време на пашата си по откритите терени. Такова лечение в България след аварията в Чернобилската ядрена централа не бе предприето, поради сравнително ниските количества от радиоактивността на цезия-137, погълнати от населението.

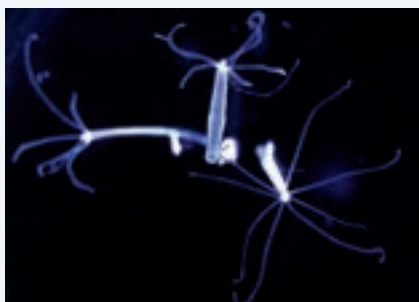
И така, от реактив за установяване присъствието на желязо(III), през употребата му като пигмент за син цвят в акварели и картини с маслени бои, в автомобилната промишленост и машиностроенето, за производството на синьо оцветени хартии, на цианотипната фотография и като лекарство средство за отстраняване на попаднали в човешкия организъм цезий и талий, берлинското синьо се утвърждава като химично съединение с много широка употреба. Настоящата статия разказва за някои от приложенията на пигмента берлинско синьо, представяйки неговото разнообразно използване в различните области на човешкото познание. ■

Има ли уста при примитивните животни?

Огромната част от познатите днес животни имат развита храносмилателна система и поемат храната си чрез постоянен орган – уста. Естествено тя е най-сложно устроена при гръбначните животни и човека. Към нея е развит сложен комплекс от спомагателни органи, мускули и жлези, които подпомагат поемането, глъчненето, омекотяването и поглъщането на разнообразната храна, с която се хранят висшите животни и човекът. Устата е сложен устроен орган и при повечето от по-висшите безгръбначни животни – охлюви, ракообразни, насекоми, стоножки и др., при които към нея също има комплекс от спомагателни органи като устни, челюстен апарат и глъкателни мускули, които улесняват улавянето, раздробяването и подаването на храната към глътката. Но при най-нисшите и примитивно устроени животни като еноклетъчните животни или протозои (Protozoa), пластинчатите животни (Plasozoa) и водните гъби (Ротифера или Spongia) такъв специализиран орган липсва и храненето се осъществява по много различен начин.

Като специализиран орган във връзка с храненето примитивна уста се появява за първи път в еволюцията на животните при мешестите животни, между които е и познатата ни от учебниците по биология сладководна хидра (*Hydra vulgaris*). Известно е, че хидрата има удължено цилиндрично тяло с дължина около 1,5 – 2 см, изградено само от 2 пласта клетки, и на задния край има прикрепителен диск, с който се захваща върху субстрата. А на предния край на тялото се намира къс затворен конус, около който са наредени няколко (обикновено 7 – 9) гълки подвижни пипала, които помагат за улавянето на храната. В центъра на предния конус се намира и устният отвор на хидрата, който въвежда директно в затворената гастроинтестинална празнина, където се осъществява смилането на храната. А храна на хидрата са различни гребни животни – водни бълхи, циклопси, гребни нематоди или ларви на водни насекоми, които тя улавя с подвижните околоустни пипала и поднася към устата.

Но как по-точно функционира устата при сладководните хидри е въпрос, който дълго време нямаше задоволителен отговор? Такъв предлагат проф. Джейсън



Картър и неговите колеги от Калифорнийския университет Сан Диего, които са публикували резултатите от своите изследвания в авторитетното международно списание *Biophysical Journal*. Те установяват, че в спокойно състояние на хидрата устният конус и устата, изградени също от 2 пласта клетки, както и тя-

лото, са плътно затворени и всъщност животните нямат уста. В такова състояние и без храна хидрата може да преживее няколко седмици. Но когато пипалата уловят и парализират с копривните си клетки някоя жертва, например водна бълха, те започват бавно да я поднасят към устния конус на предния край на животното. В този момент започва сериозно клетъчно придвижване на клетките и преустройство в устния конус, в резултат на което започва бавно да се отваря първоначално микроскопичен, а по-късно и по-разширен отвор – устата. Това е процес, който трае около 60 секунди, докато пипалата поднасят уловената жертва към новоформирания устен отвор. Диаметърът на устата при хидрата винаги е различен и зависи от големината на уловената жертва. По-подробни хистологични изследвания на устния конус по време на формиране на устата показали, че придвижването на клетките и образуването на устния отвор става с помощта на специални мускулни израстъци на клетките – мускулни мионери. Когато по експериментален път, чрез въздействие върху хидрата с магнезиев хлорид поднасяли нова водна бълха, устата оставала постоянно затворена, тъй като той влияе обездвижващо на мускулните мионери и те не реагират.

Новите резултати имат важно значение за изясняване на формирането и усложняването на храносмилателната система и нейните органи в еволюцията на животинското царство. Те показват, че един от основните фактори при формирането и функционирането на устата и устния апарат при съвременните висши животни – мускулните клетки и мускулните групи, са еволюционно заложили като мускулни клетъчни мионери още при най-примитивните многоклетъчни животни – мешестите.

По *Biophysical Journal*

НОВИНИ ОТ НАУКАТА

Микроорганизми разграждат синтетични полимери



Един от големите проблеми при опазването на чистотата на природната среда е нейното замърсяване с отпадъци от предмети, изработени от синтетични полимери. Много често се получават сведения за замърсяването на водните басейни, както и почвата с неконтролируемо изхвърляни пластмасови съдове и остатъци от разрушени пластмасови уреди. Полимерните замърсители имат много лошото свойство да остават непроменени в околната среда практически неограничено продължително време. Причина за това е своеобразната „инертност“ на синтетичните полимери. Тези материали трудно се разграждат под действието дори на много активни и продължително действащи физични, химични и биологични фактори. Списание „Природа“ е информирало неведнъж за обезпокоителни случаи на замърсявания на природата с пластмасови отпадъци.

Важен фактор, който допринася за пречистването на околната среда от всевъзможни замърсители, е въздействието върху тях на различни микроорганизми. Въпреки че те допринасят за разграждането на най-различни вредни за здравето вещества като например пестициди, промишлени отрови, различни въглеводороди, миещи средства и други, синтетичните полимери не се повлияват от действието на обитаващи природата микро-

организми. Ето защо едно научно съобщение за откриването на бактерия, способна да разгражда ензимно един от видовете полимери, беше посрещнато от еколозите като научна сензация.

Едно от най-авторитетните научни списания, „Science“, публикува в един от последните си броеве на март 2016 г. труда на изследователски екип от Технологичния институт в Киото за резултатите от твърде интересните и много важни проучвания върху разграждането на синтетичния полимер **полиетилентерефталат (PET)** под действието на бактерията *Ideonella sakaiensis*. Шосюке Йошида (Shosuke Yoshida) и съавтори откриват, че *Ideonella sakaiensis* може да разгради практически напълно полиетилентерефталатов филм за непродължително време. Авторите на забележителното откритие пишат, че под действието на бактерията изследваният от тях „PET филм беше силно увреден и след шест седмици при 30 градуса практически напълно разграден“. За да стигнат до този резултат, учените е трябвало да проучат 250 проби от отпадъци на PET материали. Те показват, че откритата от тях бактерия има способността да разгражда от полимерния филм 0,13 милиграма за квадратен сантиметър на ден.

Откритието на японските изследователи има както много важно теоретично значение, така и непосредствена практическа стойност. Полиетилентерефталатът е синтетичен полимер от групата на полиестерите, създаден още през 1941 г. от английските химици Джон Рекс Уинфилд (John Rex Whinfield) и Дж. Т. Диксън (J. T. Dickson), който бързо намери широко приложение в различни области на медицината, всекидневния бит и промишлеността. Днес в световен мащаб се произвеждат около 50 милиона тона PET годишно. След като престанат да бъдат полезни, изделията от PET и техни части биват изхвърляни и така попадат във водните басейни и почвата, като ги замърся-

ват трайно. Лесно е да си представим, каква би била ползата от целенасоченото използване на бактерията *Идеонела сакаиензис*, под действието на която замърсяванията с PET биха престанали да създават екологични проблеми.

Много важен е въпросът за механизмите, които осигуряват разпадането на полиетилентерефталата. Д-р Йошида и сътрудници показват, че за разграждането на макромолекулата на полиестера решаваща роля имат **два неизвестни готозава ензима. Това са PET-азата и МНЕТ-азата.** Първият от тях катализира разкъсването на химичните връзки в молекулата на синтетичния полимер, а вторият довежда до образуването на основните градивни молекули остатъци – етиленгликол и терефталова киселина. В последните етапи на биохимичното разграждане се стига до образуването на въглероден диоксид. Интересно е, че разграждането на полиетилентерефталата е толкова ефективно, че се оказва достатъчно за покриването на енергийните и веществени потребности на бактерията.

Значимостта на направеното от Шосуке Йошида и съавтори откритие има няколко изме-

рения. На първо място, трябва да се подчертае, че разграждане на синтетични полимери (и в частност на PET) под въздействието на микроорганизми е практически почти непознато. Особено важно е това, че пред глобалния проблем за опазването на околната среда от полимерни замърсители се разкриват реални перспективи. Реална също става и възможността за рециклиране на замърсяващия материал, тъй като продуктите от въздействието на МНЕТ-азата етиленгликол и терефталова киселина биха могли отново да се използват за синтетичното получаване на полиетилентерефталат.

Откритието на бактерията *Идеонела сакаиензис* и на продуцираните от нея специфични ензими повдига и някои неизяснени въпроси. Нека си пропомним, че полиестерният материал PET намира приложение само от около 70 години. Как за този твърде кратък за процесите на еволюцията период спомената бактерия е успяла да създаде двата високоспецифични ензима остава загадка, която тепърва ще трябва да намери своя отговор.

По scinexx.de



Полиетилентерефталатът (PET) е синтетичен полимер от групата на полиестерите. Това е термoplastичен материал, който се получава чрез поликондензация на терефталова киселина и етиленгликол. Има широко приложение за получаването на пластмасови съдове, фолия и текстилни материали