

## Barwny jest ten świat

### Kolory nie tylko na talerzu

W artykule *Kolorowy zawrót głowy* zapoznaliśmy się ze znaczeniem, jakie kolory mają w chemii żywności i przemyśle spożywczym. Kolorowe jedzenie jest wabikiem dla oczu, podnosi sprzedaż itd. Jednakże nie tylko jedzenie jest kolorowe. Cały świat wprost kipi różnorodnymi barwami – kwiaty, ptaki, motyle, liście, owoce. W świecie natury kolory wabią, odstrasza, zdobią, a człowiek od samego początku próbował tę paletę barw wykorzystać do swoich celów. Jak tego dokonał? Na początku przetwarzał surowce roślinne i zwierzęce służące do barwienia ciała i ubrań. Gdy chemia stała się dziedziną nauki, jej adepci rozszyfrowali struktury chemiczne barwników. Najpierw skopiowali to, czym kiedyś farbowano żydowskie szale modlitewne, cesarskie szaty i rycerskie płaszcze. Później w laboratoriach zsyntetyzowano substancje barwne niemające swoich naturalnych odpowiedników i często je przewyższające pod względem nasycenia barw czy odporności na płowienie.

### I rzekł Pan do Mojżesza

*Powiedz synom izraelskim, aby zebrali dla mnie... fioletową purpurę, czerwoną purpurę i karmazyn dwakroć farbowany* – ten fragment z II Księgi Mojżeszowej (25,4) mówi o znaczeniu substancji barwiących w ówczesnym świecie. W innym tłumaczeniu to zdanie brzmi podobnie: *I błękit, i purpurę i karmazyn...*(Tora, Księga Szmot 25,4). Wspomniane tu **naturalne barwniki** to **indygo**, **purpura tyryjska** oraz **alizaryna**. Są to jedne z najstarszych substancji barwiących. Ich stosowanie jest przykładem rozwoju chemii od rzemiosła – tu doświadczenie zdobywano metodą prób i błędów – aż do nowoczesnej nauki, dzięki której ustalono strukturę chemiczną tych substancji, zsyntetyzowano je w laboratorium, a następnie niektóre z nich wprowadzono do produkcji na skalę przemysłową.

### Oprócz błękitnego nieba nic mi dzisiaj nie potrzeba

Słowa piosenki Marka Jackowskiego oddają znaczenie tego koloru w życiu codziennym. Ziemia widziana z kosmosu to błękitna planeta. Wrażenie to powstaje dzięki oceanom, które pokrywają ponad 70% powierzchni Ziemi. Błękit nieba (jeżeli akurat nie ma smogu) doskonale imituje **indygo** (Fot.1). Barwnik ten otrzymywano z występującego w Indiach indygowca barwierskiego oraz rosnących w Europie rdestu ptasiego i urzetu barwierskiego.



Fot. 1. Indygo i jego struktura

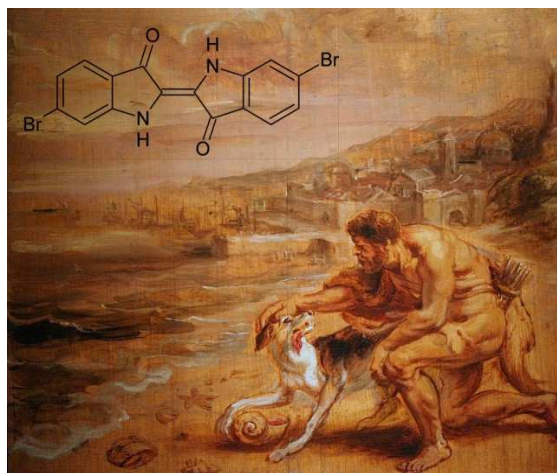
Fot. 2. Piktyjska wojowniczka

Indygo wykorzystywano zarówno do farbowania materiałów, jak i w celach „kosmetycznych”. Między innymi piktyjscy wojownicy malowali na niebiesko swoje ciała, ruszając do boju z rzymskimi legionami podbijającymi Brytanię (Fot.2). Barwnik ten otrzymany w wyniku ekstrakcji z materiału roślinnego jest ciemnoniebieskim proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie. Aby uzyskać formę rozpuszczalną, mieszano go z końskim moczem w wyniku czego powstawała zredukowana, bezbarwna, forma tej substancji, czyli **leukoindygo**. W tym roztworze wielokrotnie zanurzano materiał i wyciągano na powierzchnię. Pod wpływem powietrza leukoindygo przekształcało się z powrotem w indygo, trwale wnikając we włókna wełny lub bawełny.

W 1870 roku niemiecki chemik **Adolf von Bayer** (1835–1917) ustalił chemiczną strukturę indyga, a w 1887 roku niemiecka firma BASF wprowadziła ten syntetyczny barwnik na rynek, co doprowadziło do ruiny plantatorów indygowca barwierskiego w Indiach. Jest to jeden z wielu przykładów, że badania naukowe można wykorzystać w praktyce i warto w naukę inwestować, ponieważ z efektów korzystamy wszyscy, np. niebieska barwa dżinsów pochodzi od indyga.

***Czyś w szkarłatach, czy w purpurze patrz na ziemski padół – nie bądź wielki, gdyś na górze, bo się stoczysz***

Chińskie przysłowie przypomina wszystkim możnowładcom o przemijającej chwale tego świata, często kojarzonej z czerwienią szat noszonych przez cesarzy i królów. Dla rzemieślników uzyskanie tego koloru było nie lada wyzwaniem, ale przez wieki udało się opracować procedury pozwalające otrzymać czerwone tkaniny zadowalające gusta każdego satrapy (Fot.3).



Fot. 3. Cesarz Justynian I, mozaika VI w n.e. Fot.4. P.P. Rubens (ok. 1636), *Herkuless odkrywa purpurę*

Największy rozgłos uzyskała chyba purpura tyryjska czyli **6,6'-dibromoindygo**, otrzymywana ze ślimaka rozkolca farbiarskiego *Murex brandaris*, żyjącego w Morzu Śródziemnym. Legenda głosi, że purpurę odkrył pies Heraklesa, który rozgryzł muszlę znalezionej na plaży i jego pysk zabarwił się na czerwono (Fot.4). Bardziej wiarygodne informacje na temat purpury pochodzą z badań

archeologicznych. Pozwalają one sądzić, że farbiarnie wykorzystujące ten surowiec działały już ok. 1500 r. p.n.e. w niektórych rejonach Morza Śródziemnego. Purpura była niezwykle kosztowną substancją z racji bardzo żmudnego i nieprzyjemnego procesu jej pozyskiwania. Aby otrzymać 1 g barwnika, należało zebrać ok. 10–12 tysięcy ślimaków. Efektem ubocznym był dokuczliwy smród wydobywający się z gnijących resztek ślimaków i utrzymujący się w pobliżu pracowni farbiarskich, a farbiarze też niezbyt przyjemnie pachnieli. Z tego względu w jednej z podstawowych ksiąg judaizmu, Talmudzie, znalazł się zapis zezwalający kobiecie na rozwód z mężem, gdy ten został farbiarzem po zawarciu małżeństwa. Struktura chemiczna purpury tyryjskiej została ustalona w 1909 roku przez niemieckiego chemika **Paula Friedländera** (1857–1923). W przeciwieństwie do indyga barwnik ten nie wszedł do produkcji na skalę przemysłową. Cena naturalnej purpury tyryjskiej, oferowanej przez jedną z firm sprzedających pigmenty malarskie, wynosi ok. 1000 dol./250 mg. Obecnie purpura budzi zainteresowanie naukowców, ponieważ odkryto, że ma właściwości półprzewodnikowe, podobnie zresztą jak indygo. Obie te substancje to **barwniki indygooidowe**.

### Różowy mocz

Po wypiciu naparu z marzanny barwierskiej *Rubiae tinctorum*, stosowanego w medycynie ludowej od czasów antycznych do leczenia kamicy moczanowej, mocz ma barwę różową. Barwa moczu pochodzi od **alizaryny** i **purpuryny** barwników zawartych w kłączu marzanny (Fot.5). Roślina ta miała nie tylko właściwości lecznicze, była także używana jako surowiec barwierski. Najstarsze fragmenty tkanin farbowanych marzanną pochodzą z III tysiąclecia p.n.e. z terenu Indii. Marzanna była powszechnie używana do barwienia tkanin przez ludy zamieszkałe w basenie Morza Śródziemnego, o czym wspomina m.in. rzymski filozof natury **Pliniusz Starszy** (23–79 n.e.). Za pomocą wyciągów z kłącza tej rośliny uzyskiwano różne odcienie czerwieni, fioleto czy brązu, w zależności od tego, której substancji użyto do tzw. **zapraviania**. Polegało to na zanurzeniu materiału najpierw w roztworach różnych soli np. glinu (ałunu glinowo-potasowego), a następnie w roztworze barwnika. Glin tworzył nierozpuszczalny kompleks z alizaryną, trwale wiążąc ją z materiałem (Fot.6).



Fot. 5. Próbką alizaryny oraz jej struktura



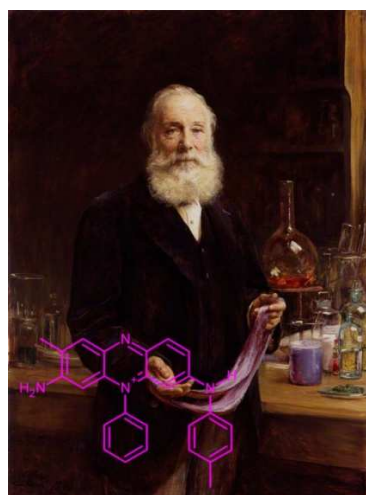
Fot. 6. Kolory tkanin w zależności od zaprawy



Niestety, za sprawą chemików, tym razem plantatorzy marzanny musieli sobie poszukać innego zajęcia. **Carl Gräbe** (1841–1927) „wykradł” naturze strukturę alizaryny. Wraz z kolegą, Carlem T. Libermannem zsyntetyzowali ten barwnik w 1869 roku z antracenu otrzymywanego ze smoły pogazowej. Była to pierwsza synteza naturalnego barwnika. Panowie proces opatentowali, ale majątek na produkcji alizaryny zbił ktoś inny.

### Nieudana synteza chininy

Młodość nie boi się wyzwań, czego przykładem jest historia **Williamia Perkina** (1838–1907). Był to syn londyńskiego stolarza, który w wieku 15 lat, podjął naukę w Royal College of Chemistry w Londynie. Tam dostał się pod opiekę wybitnego chemika **Augusta Wilhelma von Hofmanna** (1818–1892) i został jego asystentem. Jednym z pomysłów szefa była próba syntezy **chininy** – leku na malarię pozyskiwanego z kory drzewa chinowego przez ekstrakcję. Młody Perkin podchwycił pomysł i postanowił przeprowadzić syntezę w swoim domowym laboratorium. Niestety próba zakończyła się porażką i zamiast białego krystalicznego proszku otrzymał w kolbie czarną smołę. Myjąc naczynia, zauważył, że mieszanina wody i alkoholu, którą czyścił naczynia, zabarwiła się na fioletowo. Sprawdził czy fioletowy płyn nadaje się do barwienia tkanin. Gdy okazało się że tak, szybko opatentował swój wynalazek. Tym sposobem na rynku pojawił się pierwszy sztuczny barwnik produkowany na skalę przemysłową oraz niemający swojego naturalnego odpowiednika. Była to **moweina**.

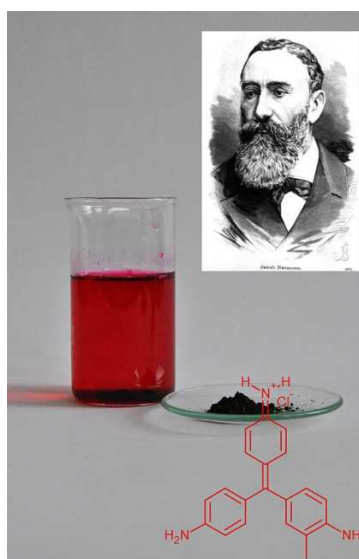
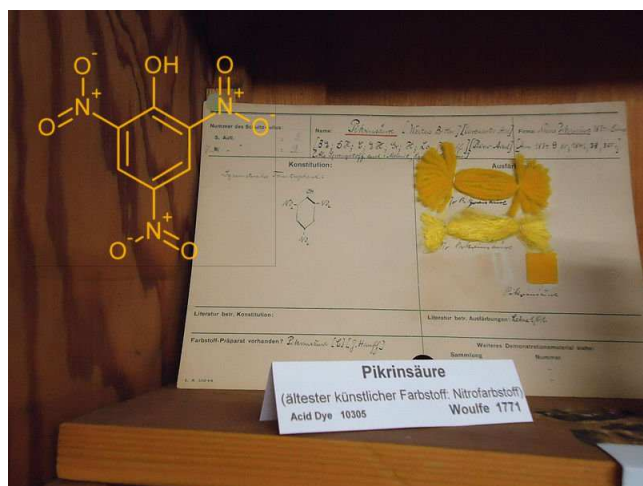


Fot. 7. William Perkin i struktura moweiny A Fot. 8. Kwiatostan chinowca i struktura chininy

Perkin miał wtedy 18 lat. Trochę później, w 1869 roku, opatentował bardziej efektywną metodę otrzymywania **alizaryny**. Wkrótce jego zakład produkował 220 ton tego barwnika rocznie, była to pierwsza wytwórnia syntetycznej alizaryny. Znaczne dochody dały Perkinowi możliwość spokojnego prowadzenia badań naukowych, które dziś nazywamy podstawowymi. A chinina? Została zsyntetyzowana dopiero w 1944 roku przez **Roberta B. Woodwarda** (1917–1979) wirtuoza syntezy organicznej – takiego chemicznego Mozarta. Niestety nie zbił majątku na produkcji chininy. Za syntezę tego związku i kilku innych dostał tylko Nagrodę Nobla. Z drugiej strony wielu naukowców oddałoby majątek, aby tę nagrodę dostać. Ale to już inna chemiczna bajka.

### Czy Perkin był pierwszy?

Podręczniki chemii z reguły wzmiankują, że William Perkin był pierwszym chemikiem, który zsyntetyzował barwnik niewystępujący w przyrodzie, a którym była wspomniana wcześniej **moweina**. Wydaje się jednak, że palmę pierwszeństwa należy przyznać **2,4,6-trinitrofenolowi**, zwyczajowo nazywanemu **kwasem pikrynowym** (gr. *pikros* – gorzki) (Fot.9). Otrzymał go w 1771 roku angielski chemik Peter Woulfe. Przez jakiś czas kwasu tego używano do farbowania na żółto wełny i papieru, jednakże z powodu małej trwałości koloru przestał być środkiem barwiącym i znalazł inne zastosowanie – jako materiał wybuchowy. Jest również polski ślad u zarania dziejów syntetycznych barwników. W 1856 roku, chemik **Jakub Natanson** (1832–1884), zsyntetyzował **fuksynę**, która barwiła jedwab i wełnę na czerwono (Fot. 10). Obecnie fuksynę wykorzystuje się do produkcji atramentów oraz w analityce chemicznej i medycznej. Fuksyna jest przykładem **barwnika trifenylometanowego**.



Fot. 9. Przędza barwiona kwasem pikrynowym

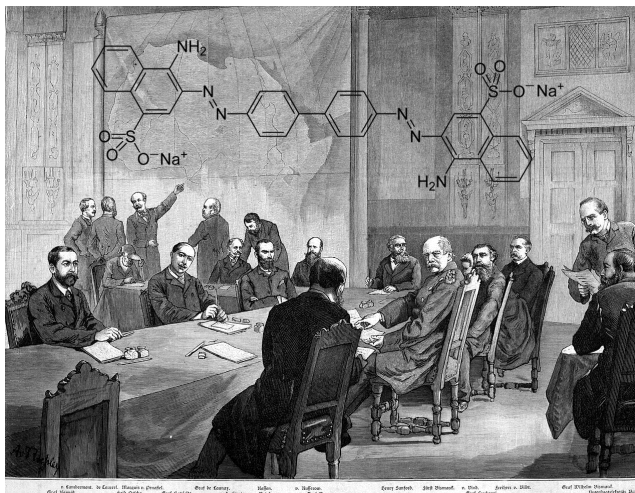
Fot. 10. Jakub Natanson i struktura fuksyny

### Węglowa tężca

Produkcja alizaryny na skalę przemysłową okazała się możliwa dzięki temu, że w dużych ilościach był dostępny antracen. Otrzymywano go ze smoły pogazowej, ubocznego produktu powstającego podczas wytwarzania koksu, potrzebnego w przemyśle stalowym. Bardzo szybko spostrzeżono, że czarna maź jest obfitym źródłem całego spektrum różnorodnych związków organicznych. Doprowadziło to do gwałtownego rozwoju przemysłu chemicznego, w tym także farbiarskiego, w Europie, a przede wszystkim w Niemczech. Wynaleziono nowe klasy substancji barwiących, które nie miały swoich odpowiedników wśród naturalnych barwników.



Fot. 11. Brunat Bismarcka



Fot. 12. Czerwień Kongo

Należą do nich m.in. **barwniki azowe** (zawierające w swojej strukturze grupę funkcyjną **-N=N-** ) Jednym z pierwszych był otrzymany w 1862 roku **brunat Bismarcka** nazwany tak na cześć niemieckiego kanclerza Ottona von Bismarcka (Fot.11). Odkrywczy tego barwnika trudno nie nazwać lizusem. No cóż, są różne metody zdobywania funduszy na badania. Polityczne konotacje miał również barwnik azowy, którym można było bezpośrednio farbować bawełnę bez uprzedniego zaprawiania (jak w przypadku alizaryny). Z okazji odbywającej się na przełomie 1884/1885 w Berlinie konferencji dotyczącej kolonizacji w Afryce nazwano go **czerwienią Kongo**. Z powodu toksyczności barwnik ten nie jest już od dawna używany w przemyśle farbiarskim, ale stosuje się go jako wskaźnik, podobnie jak **oranż metylowy**, również należący do tej klasy związków. Wiele surowców, używanych do produkcji tych barwników miało właściwości toksyczne lub rakotwórcze, np. używana do produkcji czerwieni Kongo amina aromatyczna **benzydyna** (wbudowana w środkowy fragment struktury na fot.12). Jednakże w tych czasach właściciele fabryk, albo nie byli jeszcze tego świadomi albo nie przejmowali się takimi drobiazgami. Liczył się tylko zysk.

### Barwnik z robala...

Równie starym barwnikiem i to na dodatek chemicznym krewnym alizaryny jest **kwaskarminowy** otrzymywany albo z polskiego czerwca *Pyrrhophora polonica* albo z pluskwiaków żyjących na opuncjach w Meksyku. Jego rola w chemii żywności została już omówiona w artykule *Kolorowy zawrót głowy*. Jego drugim zastosowaniem było barwienie tkanin na różne odcienie czerwieni, np. kurtek żołnierzy armii brytyjskiej tzw. *redcoats* (Fot.13).

Zarówno kwas karminowy jak i alizaryna należą do tzw. **barwników antrachinonowych**. W 1901 roku zsyntetyzowano pierwszy barwnik antrachinonowy  **błękit kadziowy 4**, który nie ma swojego odpowiednika w przyrodzie. Jest jednym z najbardziej trwałych związków chemicznych, jakie kiedykolwiek zsyntetyzowano. Jego temperatura topnienia wynosi ponad 470°C, czyli więcej niż temperatura topnienia cyny, kadmu czy bizmutu. Błękit kadziowy jest również odporny na działanie roztworów gorących kwasów i zasad. Barwniki antrachinonowe służą do barwienia zarówno tkanin, tworzyw sztucznych, jak i mieszanin pirotechnicznych w granatach dymnych (np. czerwień rozproszona 9, *ang. Disperse Red 9*, Fot. 14). Ten ostatni barwnik jest również stosowany w tzw. *dye*



packs, urządzeniach zabezpieczających przed kradzieżami pieniędzy w bankach. W pliku banknotów jest umieszczony niewielki ładunek wybuchowy z barwnikiem, gazem łzawiącym i zapalnikiem zdalnie uruchamianym przez radio.



Fot. 13. Bitwa pod Bunker Hill



Fot. 14. Rozbitek sygnalizuje miejsce swojego pobytu.

Gdy złodziej opuszcza bank, sygnał radiowy, emitowany przez nadajnik umieszczony w drzwiach, aktywuje zapalnik, który powoduje wybuch ładunku, zniszczenie pieniędzy i opryskanie przestępcy jaskrawym czerwonym sprayem... Złodziejowi pozostaje tylko powiedzieć *I feel so blue*.

### Kolorowe zakończenie

Omówione w artykule barwniki są tylko niewielkim ułamkiem kilkunastu tysięcy barwników syntetycznych i naturalnych wyprodukowanych albo wyizolowanych przez człowieka. W muzeum barwników na politechnice w Dreźnie znajdują się próbki ponad 12 000 substancji barwnych. Znakomita większość została zsyntetyzowana na przełomie XIX/XX wieku podczas lawinowego rozwoju chemii. Obecnie możliwości syntezy są jeszcze większe, na dodatek wspomagane technikami komputerowymi pozwalającymi w pewnym sensie przewidywać właściwości fizykochemiczne związków, zanim zostaną one zsyntetyzowane. Należy się więc spodziewać, że ta kolekcja w najbliższej przyszłości może znacznie się powiększyć. Oczekiwania są znaczne, ponieważ potrzeba nowych barwników do żywności, tworzyw sztucznych, ubrań, zabezpieczania banknotów itd. Przyszłość chemii barwników rysuje się co najmniej kolorowo...

### Literatura:

P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986.

R.M. Roberts, *Odkrywczy mimo woli. Przypadek w dziejach nauki*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1997.

B.I. Stiepanow, *Podstawy technologii barwników organicznych*, WNT, Warszawa 1980.

*Barwienie metodami naturalnymi*: <http://www.lenikonopie.zielonewrota.pl/pliki/barwienie.pdf>

Indygo: [https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo\\_dye](https://en.wikipedia.org/wiki/Indigo_dye)

Purpura tyryjska: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tyrian\\_purple](https://en.wikipedia.org/wiki/Tyrian_purple)

Alizaryna: <https://en.wikipedia.org/wiki/Alizarin>

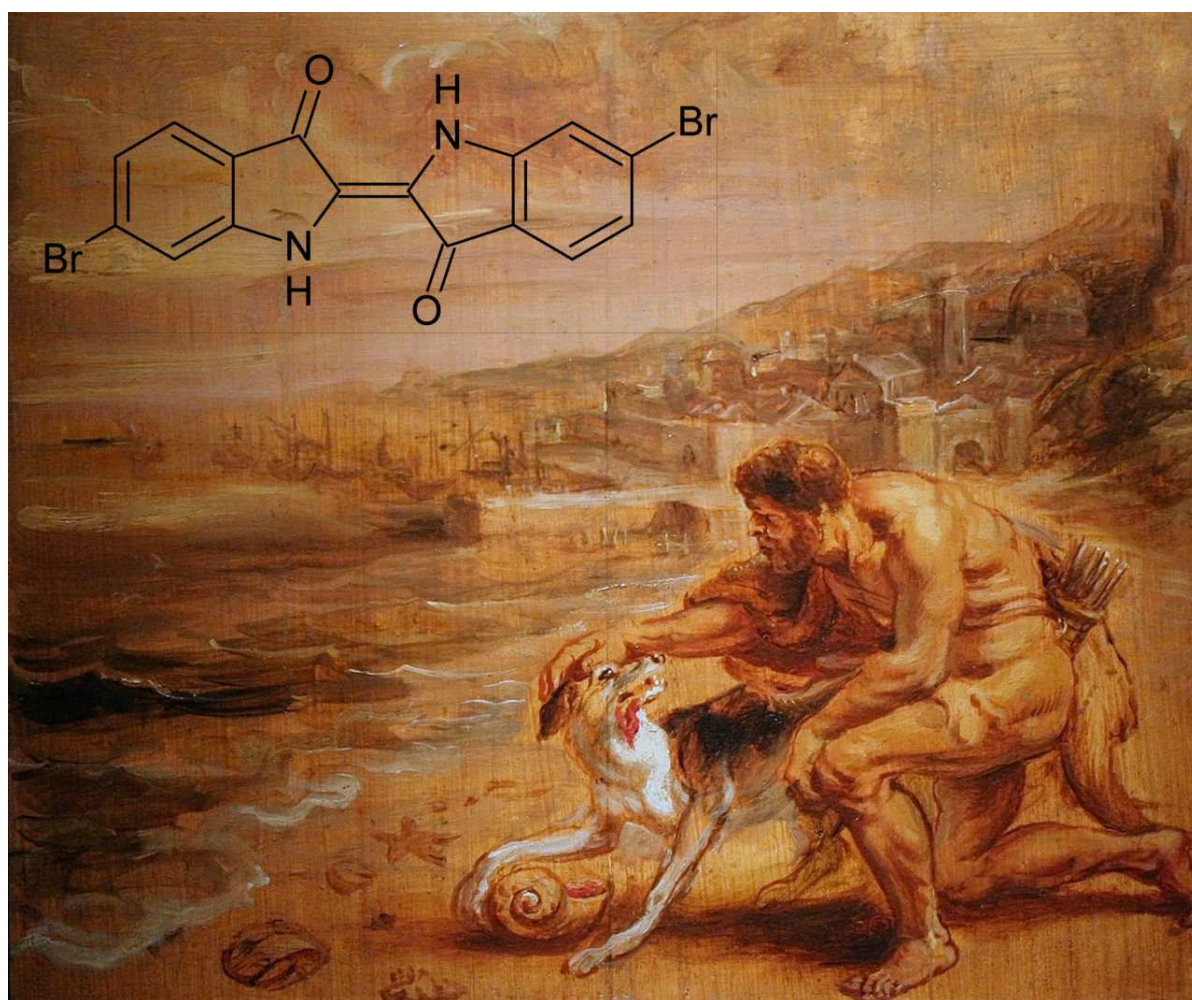


Indyga-praca własna





[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:The\\_True\\_Picture\\_of\\_a\\_Women\\_Picte.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:The_True_Picture_of_a_Women_Picte.jpg) DP



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Peter\\_Paul\\_Rubens - La d%C3%A9couverte de la pourpre.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Peter_Paul_Rubens_-_La_d%C3%A9couverte_de_la_pourpre.JPG) DP

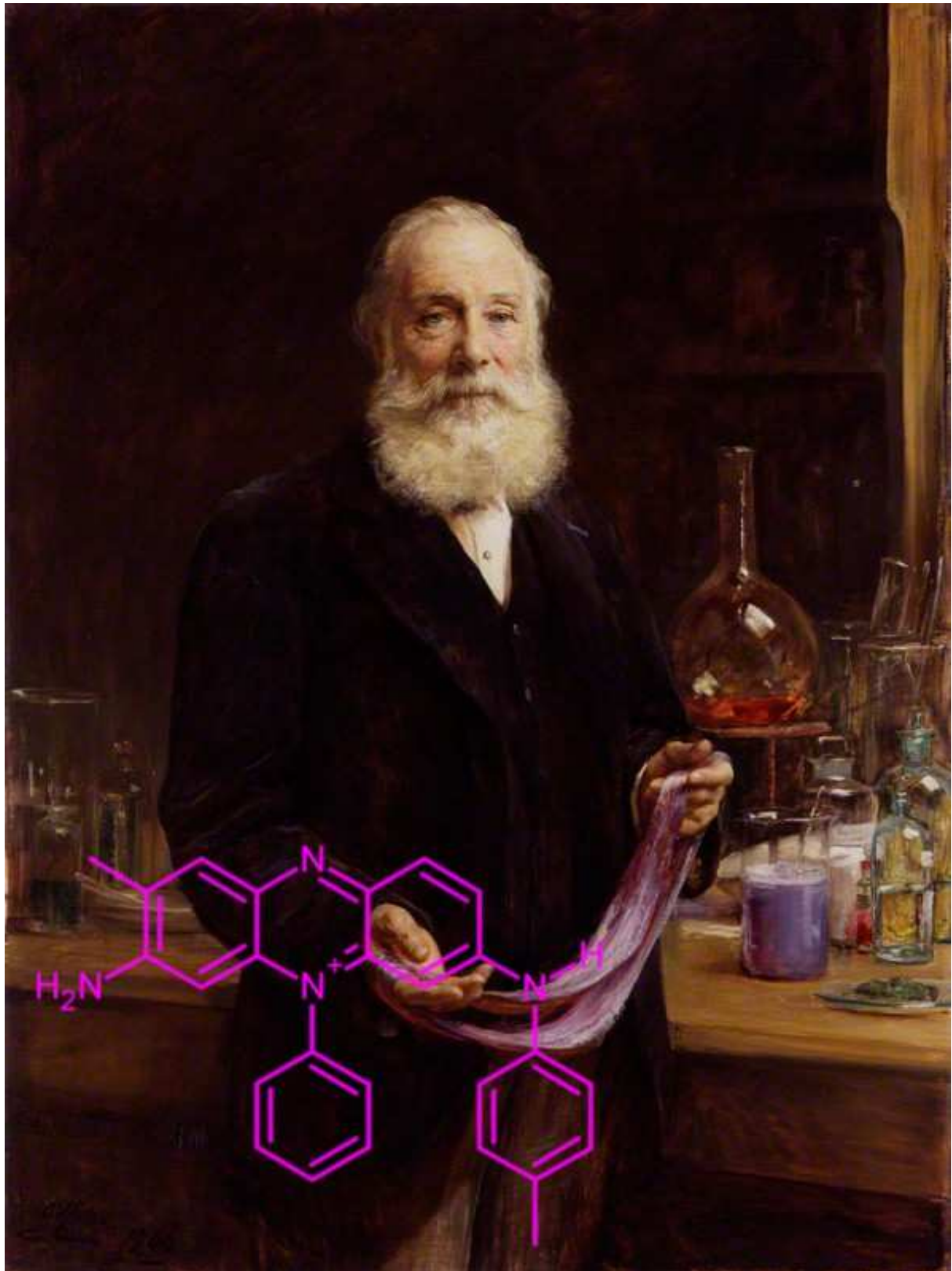


<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Justinian.jpg> DP





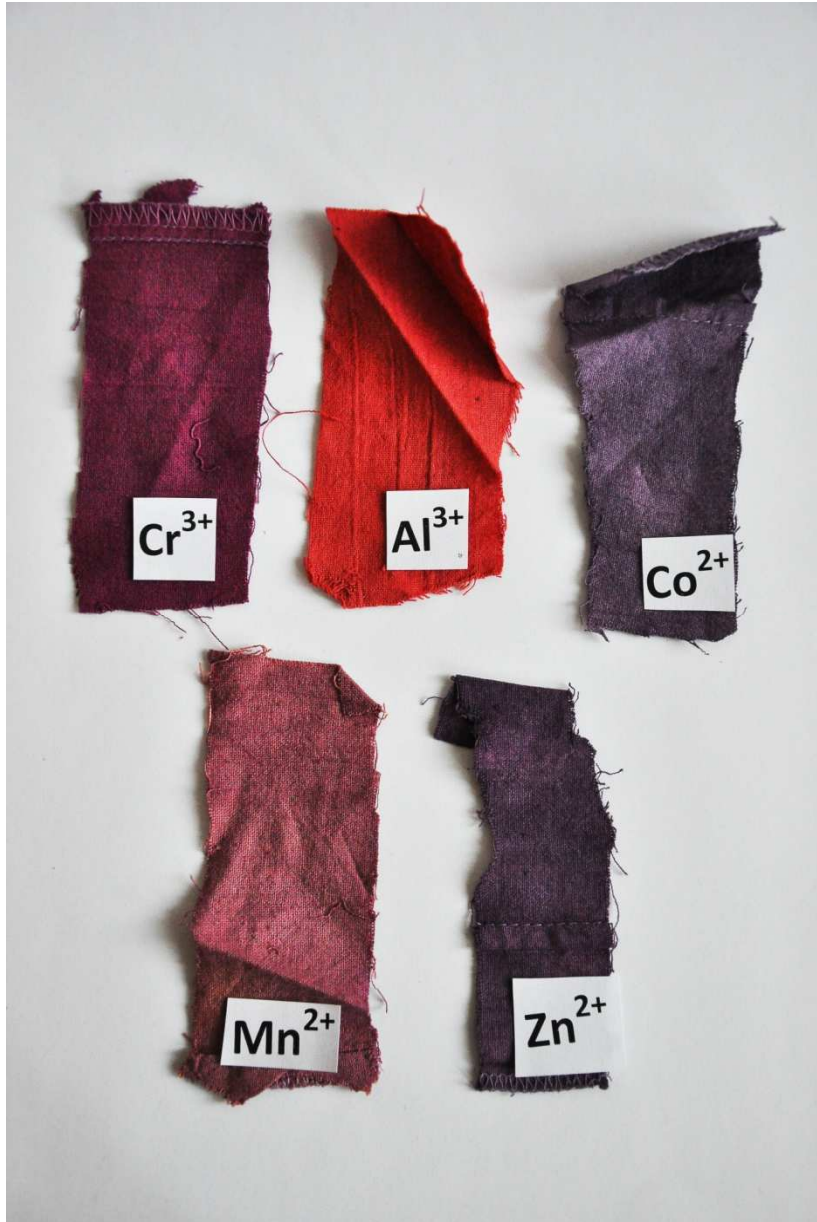
<http://www.the-athenaeum.org/art/full.php?ID=186808> DP



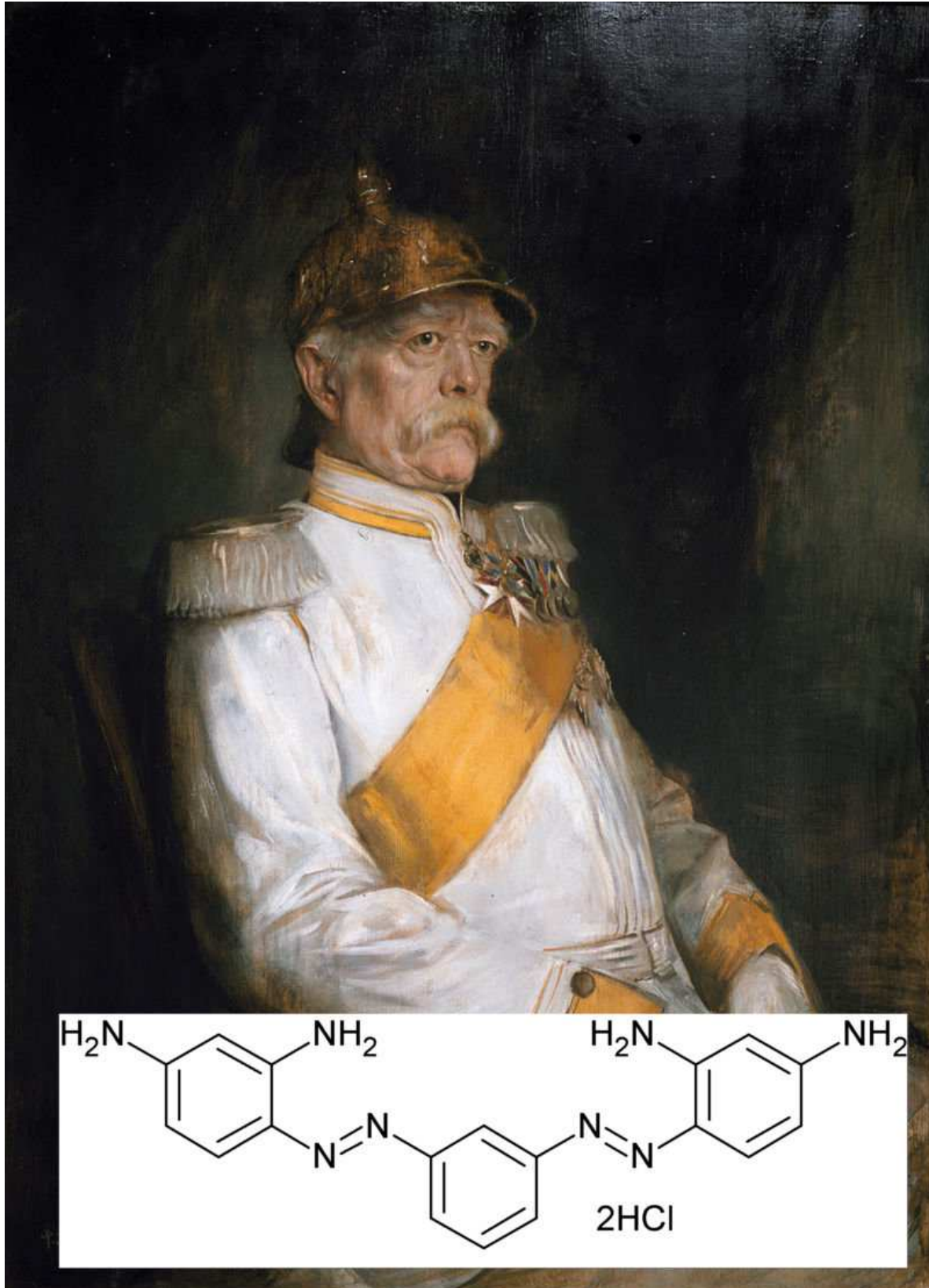




<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alizarin-sample.jpg> DP

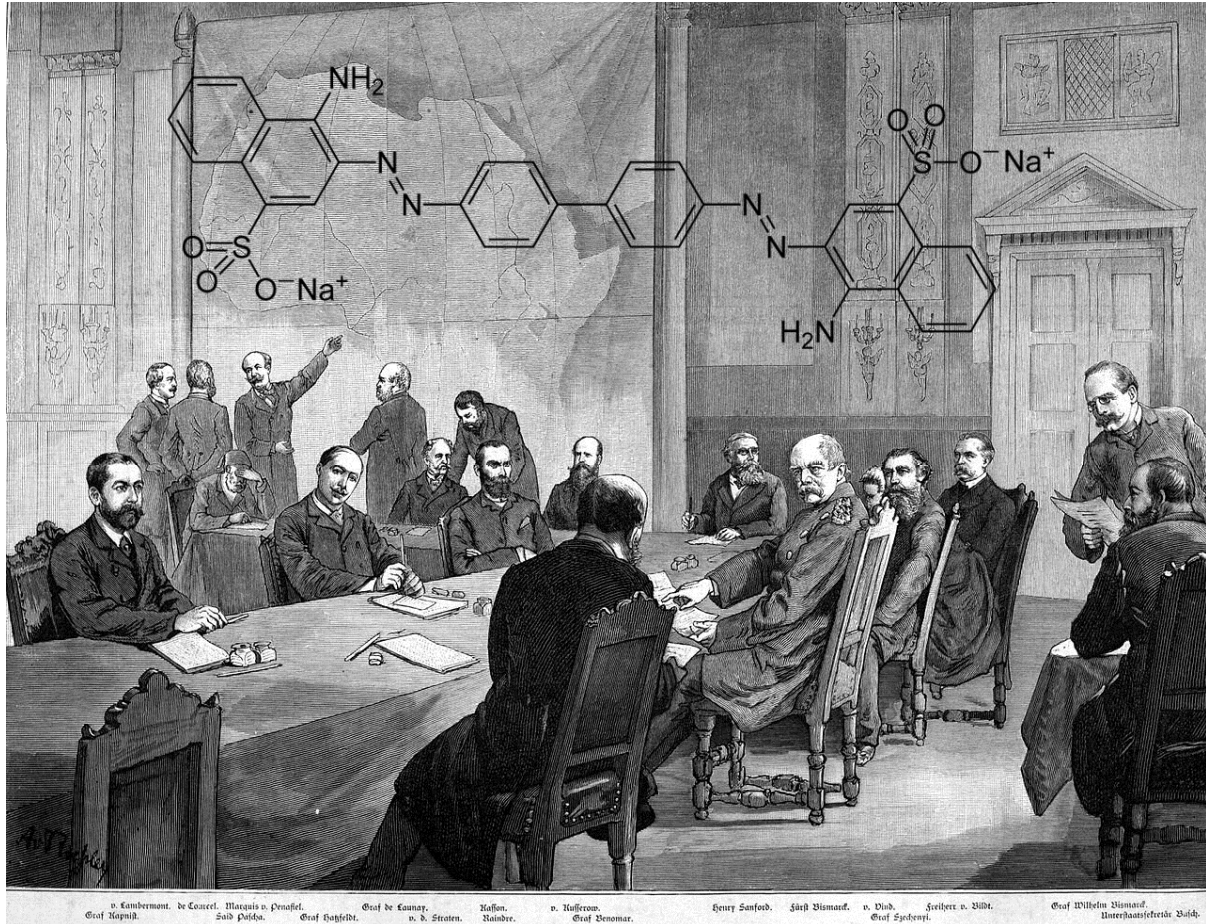


Barwne tkaniny – praca własna



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franz\\_von\\_Lenbach -  
\\_Portrait\\_of\\_Otto\\_Eduard\\_Leopold\\_von\\_Bismarck\\_-\\_Walters\\_371007\\_-\\_View\\_B.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franz_von_Lenbach_-_Portrait_of_Otto_Eduard_Leopold_von_Bismarck_-_Walters_371007_-_View_B.jpg) DP





<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Kongokonferenz.jpg> DP

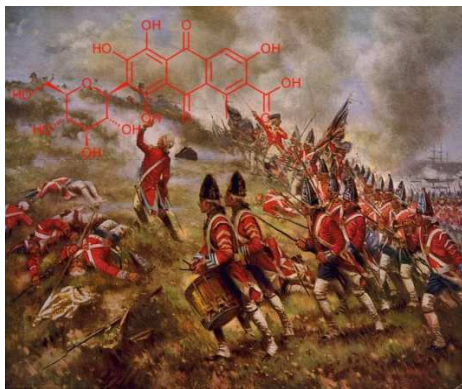




<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cinchona.pubescens01.jpg> DP

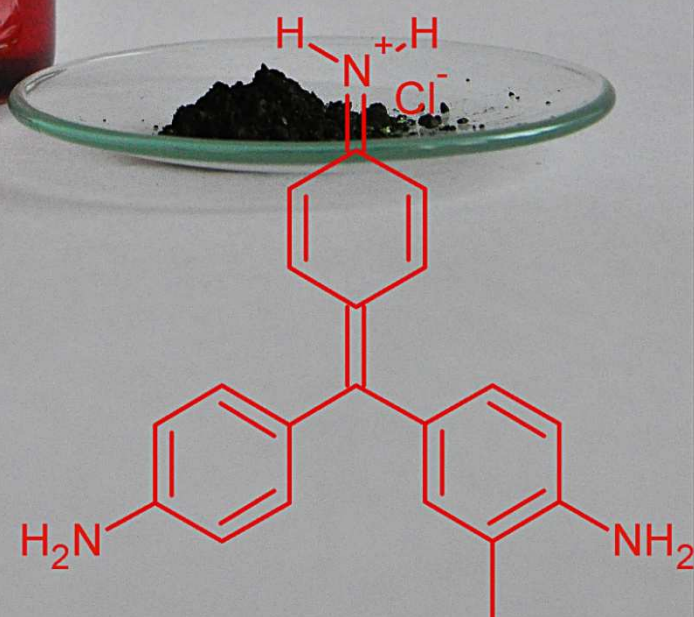


[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:US\\_Navy\\_030923-N-6436W-004\\_simulates\\_a\\_survivor\\_of\\_an\\_ejection\\_scenario.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:US_Navy_030923-N-6436W-004_simulates_a_survivor_of_an_ejection_scenario.jpg) DP



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Battle\\_of\\_bunker\\_hill\\_by\\_percy\\_moran.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Battle_of_bunker_hill_by_percy_moran.jpg) DP

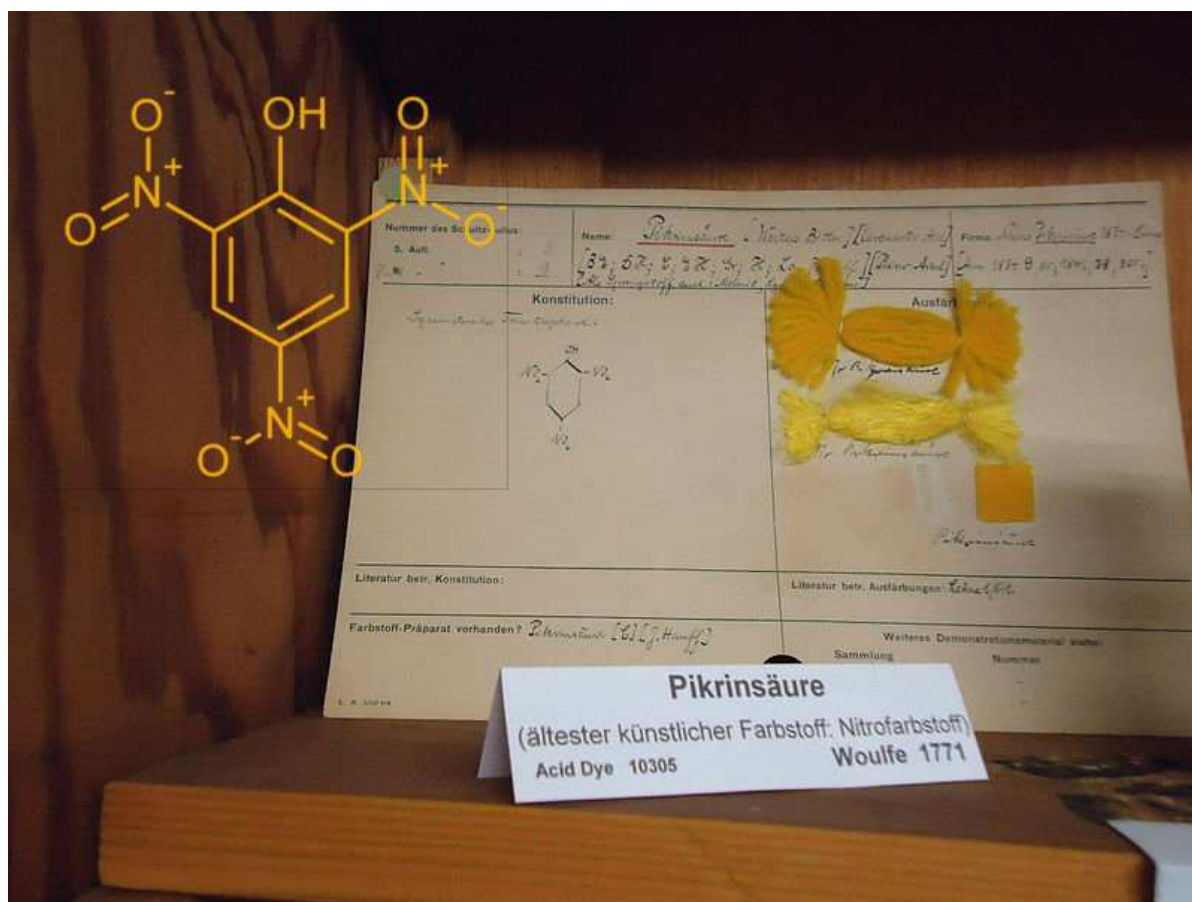




Zdjęcie fuksyny własne. Portret Natansona domena publiczna:



[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:POL\\_Jakub\\_Natanson.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:POL_Jakub_Natanson.jpg) DP





[https://de.wikipedia.org/wiki/Pikrins%C3%A4ure#/media/File:Historische\\_Farbstoffsammlung\\_DS\\_C00348.JPG](https://de.wikipedia.org/wiki/Pikrins%C3%A4ure#/media/File:Historische_Farbstoffsammlung_DS_C00348.JPG)

wydaje mi się że to zdjęcie należy do domeny publicznej???