

RIJKS MUSEUM



*Lesbrief Portret van een
meisje in het blauw*

Portret van een meisje in het blauw

Johannes Cornelisz. Verspronck, 1641

Trefwoorden: oxidatie, fermentatie, dubbele bindingen, kleur, organische chemie, resonantiestructuren

Inleiding

Helaas is niet bekend wie het meisje in de blauwe jurk is, dat Johannes Cornelisz. Verspronck in 1641 schilderde (Figuur 1). Het feit dat er überhaupt een individueel portret van haar is gemaakt en dan zelfs in een prachtige met goudkant afgezette blauwe japon met kanten manchetten, kanten kraag en met een veren waaier in haar handen, laat wel duidelijk zien dat zij van welgestelde komaf moet zijn geweest. De vermoedelijke ouders van het meisje in het blauw zijn ook door Verspronck geportretteerd in 1640 en 1641. Hun portretten zijn te vinden in de collectie van het Rijksmuseum Twenthe in Enschede (Figuur 2). Versproncks oeuvre omvat bijna alleen maar portretten van rijke regenten, burgemeesters, schutters en hun familieleden uit zijn woonplaats Haarlem.



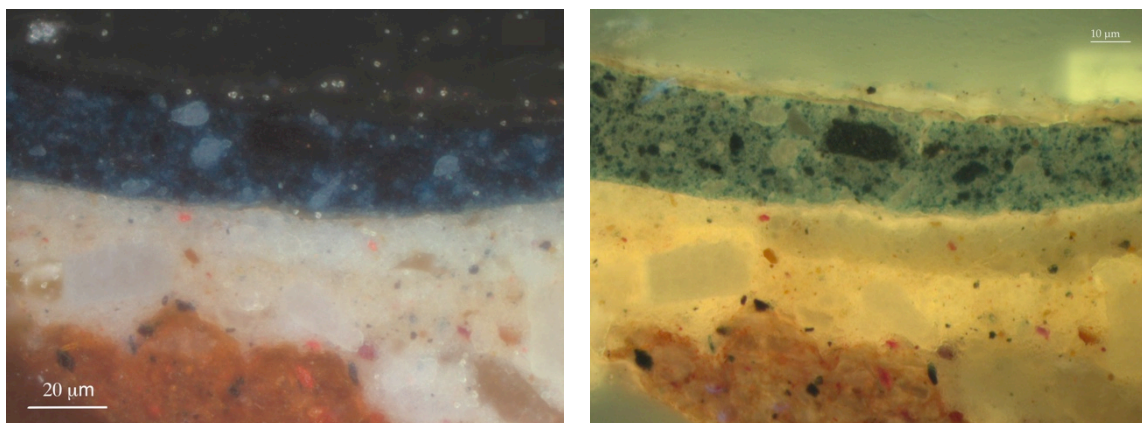
Figuur 1: *Portret van een meisje in het blauw*, 1641, door Johannes Cornelisz. Verspronck (objectnummer SK-A-3064).



Figuur 2: De vermoedelijke ouders van het meisje in de blauwe jurk. *Portret van een heer* en *Portret van een dame*, ca. 1642, Johannes Cornelisz. Verspronck, Rijksmuseum Twenthe, Enschede.

De geschiedenis van indigo

De blauwe kleurstof indigo wordt vandaag de dag gebruikt om spijkerbroeken blauw te verven of de muisjes op je beschuit blauw te kleuren. Echter, in de 17de eeuw werd indigo al gebruikt om textiel te verven en toegevoegd aan de olie om blauwe verf te maken. Het pigment indigo geeft een diepblauwe kleur als het met olie gemengd wordt. Verspronck gebruikte indigo voor de prachtige blauwe jurk van het meisje op dit portret (Figuur 3).



Figuur 3: Microscopie-opnamen onder belichting met normaal licht (links) en ultraviolet licht (rechts) van een verfmonster dat genomen is uit de blauwe jurk. Om microscopisch onderzoek te kunnen doen, wordt er uit het schilderij een minuscule verfmonster genomen. Dit verfmonster wordt ingebed in een synthetisch hars en gepolijst totdat de opbouw van de verflagen in het monster zichtbaar is. Dit noemen we ook wel een verfdwarsdoorsnede. Dit detail van de verfdwarsdoorsnede laat drie verflagen zien. Een rood-bruine eerste gronderingslaag, een creme-kleurige tweede gronderingslaag en een derde blauwe verflaag (links). Deze laatste laag is het blauw waarmee de jurk geschilderd is en de verf bevat zowel loodwit als indigo pigmenten. In deze microscopische opnamen kun je goed de pigmentdeeltjes zien zitten in de verflagen (rechts).

Indigo is een plantaardige kleurstof die uit verschillende planten verkregen kan worden. In Europa werd tot de 15de eeuw voornamelijk indigo geëxtraheerd uit de plant wede (*Isatis tinctoria*, Figuur 4, links). Om wol blauw te verven, werd deze traditioneel op zaterdag in een bad met wede gelegd. Het kleuringsproces kostte tijd, en de wol kon pas op maandag uit het bad gehaald en opgehangen worden, waarna de wol vanzelf blauw kleurde. Sommige bronnen beweren dat de uitdrukking 'blauwe maandag' van dit traditionele verfproces komt. Wede werd vervangen door (sub-)tropische indigostruiken (*Indigofera tinctoria*) die een veel diepere en kleurvastere blauwe kleurstof bezitten (Figuur 4, rechts). Met de ontdekking van de zeeroete naar Azië via Kaap de Goede Hoop aan het einde van de 15de eeuw, kon een groot volume aan indigopoeder naar Europa getransporteerd worden. Tot die tijd kwam indigo alleen in kleine hoeveelheden over land vanuit India naar Europa.



Figuur 4: (links) De wedeplant, *Isatis tinctoria*. (rechts) Indigostruiken, *Indigofera tinctoria*.

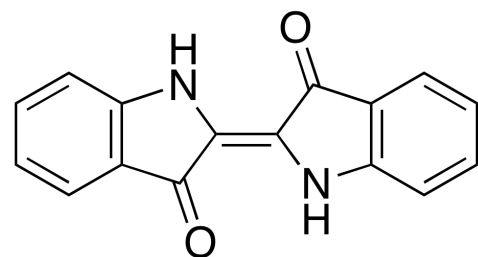
In 1870 synthetiseerden Baeyer en Emmerling voor het eerst indigo. Het patent werd aan de BASF verkocht en in 1897 kwam de eerste 'Indigo rein BASF' op de markt. Binnen zestien jaar bedroeg de productie 4800 ton indigo. Door de komst van het synthetische indigo stortte de traditionele indigoproductie (ongeveer 2800 Indiase indigofabriekjes) geheel in.

Beschrijving van relevante chemische onderwerpen

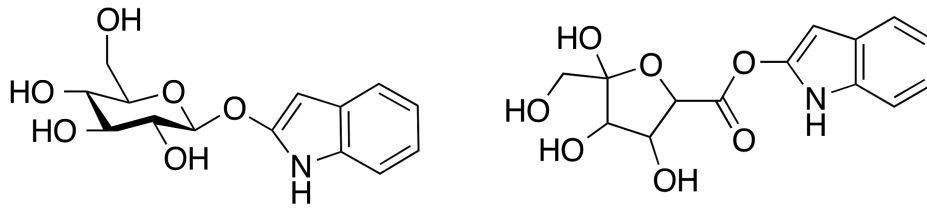
Productieproces van indigo vanuit de plant

Het verkrijgen van indigo uit de plant *Indigofera tinctoria* is een complex proces. De molecuulformule van indigo is $C_{16}H_{10}O_2N_2$ en de structuurformule is weergegeven in Figuur 5. De grondstoffen waaruit indigo kan worden gewonnen zijn indican (indoxyl- β -D-glucoside) en isatan B (indoxyl-3-ketogluconaat) (Figuur 6).

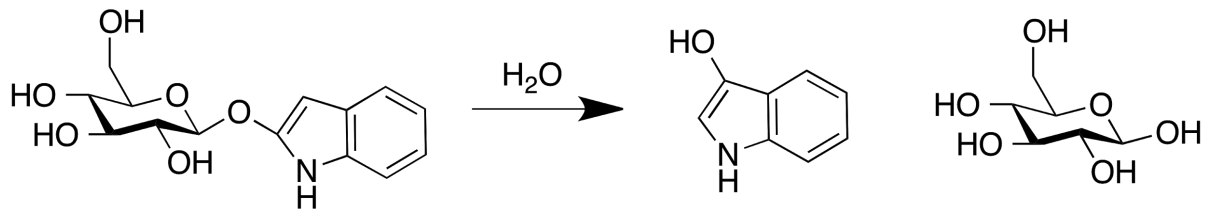
Allereerst werd het wateroplosbare indican en isatan B uit de plant geëxtraheerd. Door de plant in water te laten staan, werd door fermentatie het indican en isatan B omgezet naar een suikermolecuul en het kleurloze indoxyl (een heterocyclische organische verbinding met als brutoformule C_8H_7NO , Figuur 7). Het water werd afgegoten en een paar minuten daarna ontstond er een blauwe semi-vloeibare neerslag. Deze neerslag werd met het plantmateriaal stevig gestampt om er veel zuurstof in te slaan. Hierdoor werd alle indoxyl omgezet naar het blauwe indigo (Figuur 8). Het indigo werd gedroogd en geperst in blokken, ook wel 'cakes' genoemd. De cakes konden verhandeld en verwerkt worden als pigment (Figuur 9).



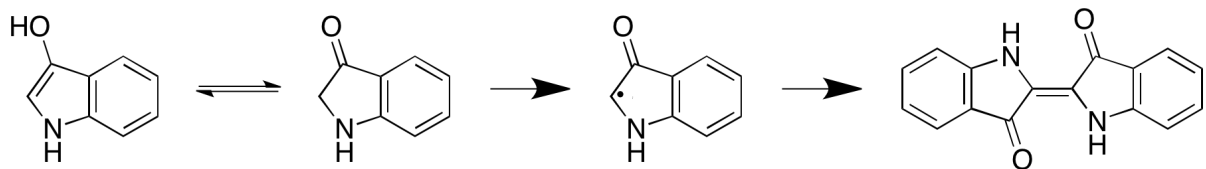
Figuur 5: De structuurformule van indigo.



Figuur 6: (links) indican (indoxyl- β -D-glucoside) en (rechts) isatan B (indoxyl-3-ketogluconaat), beiden grondstoffen voor het maken van indigo.



Figuur 7: De omzetting van indican naar indoxyl en een molecuul glucose.



Figuur 8: De tussenproducten tijdens de reacties van indoxyl naar indigo, onder invloed van zuurstof.

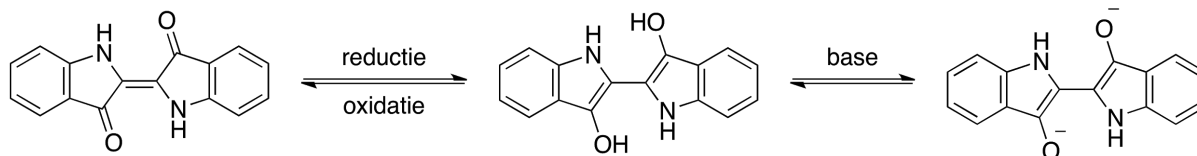


Figuur 9: Blokken samengeperste indigo, ook wel indigo 'cakes' genoemd.

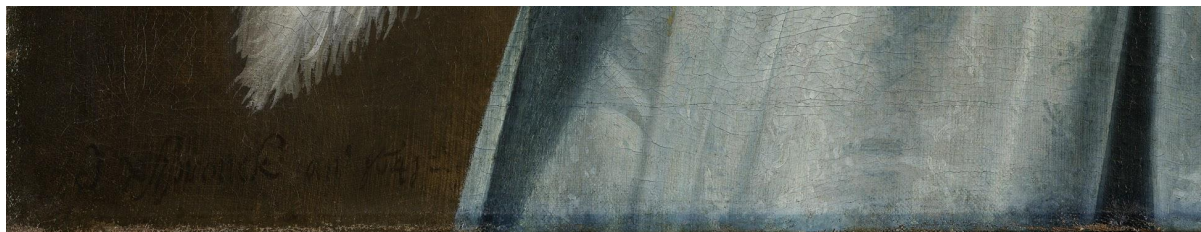
Verven met indigo

Voor het verven van textiel met indigo (ook wel kuipverven genoemd), moet indigo eerst wateroplosbaar gemaakt worden. Indigo wordt in een basisch milieu omgezet naar het wateroplosbare kleurloze *leuco-indigo* ('indigowit'), dat een geelgroene oplossing geeft (Figuur 10). Na onderdompeling van het textiel in de oplossing adsorbeert het kleurloze *leuco-indigo* aan de textielvezel. Als deze aan de lucht blootgesteld wordt, zal het textiel weer langzaam blauw worden. Er vindt hier een oxidatieproces plaats waarbij het *leuco-indigo* met zuurstof uit de lucht reageert tot het slecht oplosbare blauwe indigo (Figuur 10).

Helaas voor de liefhebbers van schilderijen is indigo zeer lichtgevoelig, en wordt het bij blootstelling aan licht gemakkelijk afgebroken. Dit kun je zien door naar delen van de verf te kijken die onder de lijst (afgeschermd voor licht) hebben gezeten. Ook bij het *Portret van een meisje in het blauw* zien we dat de verf veel intenser blauw is aan de rand van het doek (Figuur 11).



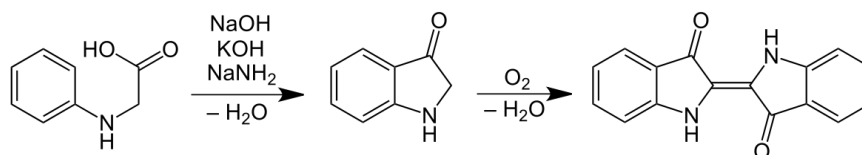
Figuur 10: Indigo kan oplosbaar gemaakt worden door reductie naar leuco-indigo (midden) en deprotonatie met een base. Met zuurstof uit de lucht, keren de reacties om en wordt er weer indigo gevormd.



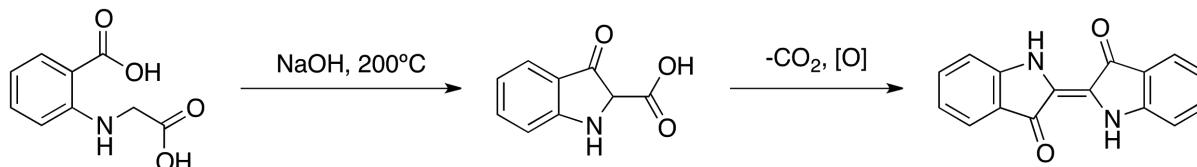
Figuur 11: Detail van de onderkant van het schilderij *Portret van een meisje in blauw*, waarbij aan de onderrand van het doek het indigo nog mooi blauw is gebleven, omdat dit deel van de verf lange tijd onder de lijst heeft gezeten.

Industriële productie van indigo

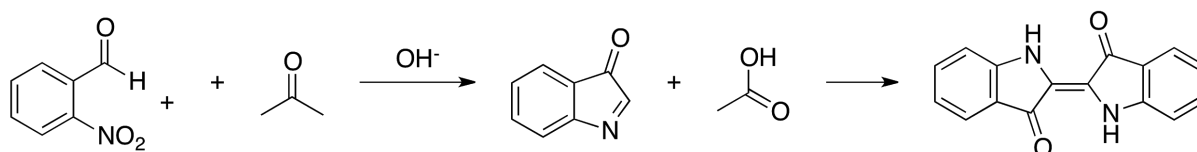
Sinds de opkomst van de chemische industrie, zijn er verschillende manieren ontwikkeld om indigo te produceren. Het eerste succesvolle proces waarmee indigo op commerciële schaal gemaakt kon worden, werd ontwikkeld door BASF in 1897. Bij dit proces wordt N-fenylglycine verhit met alkali om indoxyl te maken, dat vervolgens kan worden omgezet naar indigo door contact met zuurstof (Figuur 12). De opbrengst was echter erg laag. Een efficiëntere syntheseroute maakt gebruik van antranilzuur (N-(carboxyfenyl)glycine, Figuur 13). Dit proces bleef meer dan 30 jaar populair bij grote kleurstoffabrikanten zoals BASF. Nog weer later werd indigo gesynthetiseerd via de zogenaamde Baeyer-Drewson synthese uit 2-nitrobenzaldehyde en aceton in een basisch milieu (Figuur 14).



Figuur 12: Synthese van indigo, door BASF ontwikkeld in 1897, op basis van N-fenylglycine.



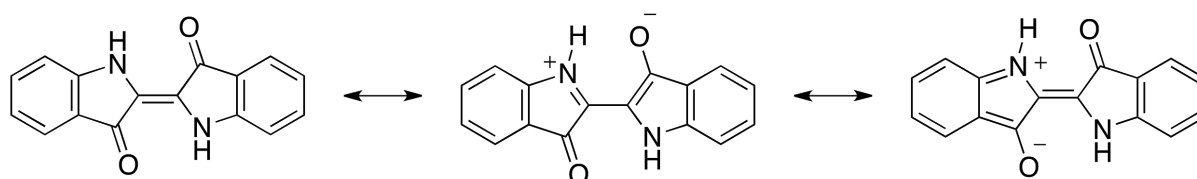
Figuur 13: Een efficiëntere synthese van indigo op basis van antranilzuur (N-(carboxyfenyl)glycine).



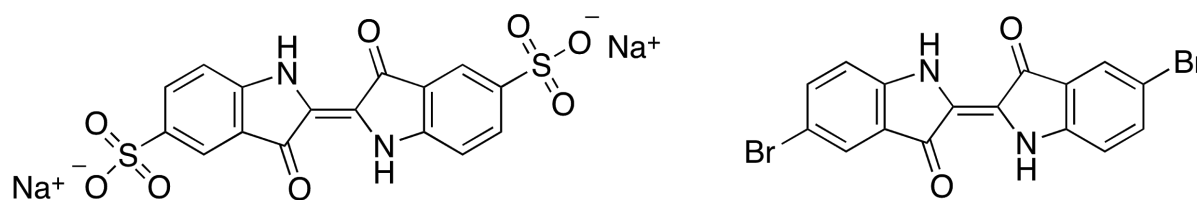
Figuur 14: Een meer moderne syntheseroute die gebruikt werd voor de productie van indigo op basis van 2-nitrobenzaldehyde.

De blauwe kleur en molecuulstructuur

Indigo heeft zijn diepblauwe kleur te danken aan zijn set van geconjugeerde dubbele bindingen. Het molecuul heeft verschillende resonantiestructuren waarbij er lading tussen de verschillende -NH en -C=O groepen kan verspringen (voor meer uitleg over de kleur van organische moleculen, zie lesbrief: *Het ontbijt van de kat*) (Figuur 15). De tint van de kleurstof kan veranderd worden door verschillende zijgroepen te plaatsen op de benzeenringen. Met toevoeging van een sulfonzuurgroep op de benzeenring krijg je bijvoorbeeld de blauw/violette stof *indigokarmijn* (E-nummer 132), dat boven een pH van 13 helder geel is (Figuur 16, links). Door een broom te plaatsen op dezelfde plek krijg je een prachtig diep paars (Figuur 16, rechts). Dit laatste molecuul is ook wel bekend als *purper*. Deze kleurstof werd vroeger op natuurlijke wijze verkregen uit de slak *Murex brandaris* en was een van de meest kostbare kleurstoffen in de oudheid.



Figuur 15: De resonantiestructuren van indigo.



Figuur 16: (links) De structuurformule van blauw/violette kleurstof *indigokarmijn*. (rechts) De structuurformule van het diep paarse *purper*, dat in de oudheid een van de meest kostbare kleurstoffen was.

Suggesties voor experimenten

Het kleuren van stof met indigo

Indigo is vrij gemakkelijk te synthetiseren uit 2-nitrobenzaldehyde en aceton. Voor het gebruik van indigo als kleurstof voor kleding, moet indigo eerst wateroplosbaar gemaakt worden door een reductiereactie naar leuco-indigo. Deze kleurloze variant van indigo kleurt uiteindelijk weer blauw door oxidatie aan de lucht.

Uitvoering:

Deel 1: Synthese van indigo

- Los 0.5 g 2-nitrobenzaldehyde op in 10 mL aceton en verdun met 20 mL demiwater in een 100 mL maatbeker.
- Voeg 2.5 mL 2 M NaOH-oplossing toe terwijl de oplossing goed geroerd wordt. Als het goed is wordt de oplossing direct donkergeel, waarna indigo precipiteert.
- Scheidt het donkere precipitaat met een Büchnerfilter en afzuigerlenmeyer, en was het product met demiwater tot het filtraat kleurloos is. Was vervolgens met 20 mL ethanol.

Deel 2: Het kleuren van stof

- Neem ongeveer 100 mg indigo, plaats het in een 100 mL maatbeker, en maak er een pasta van door het te wrijven met een glazen staaf en enkele druppels ethanol.
- Voeg 1 mL demiwater en 3 mL 2 M NaOH-oplossing toe, zodat het mengsel een suspensie wordt.
- Los 0.6 g natriumdithioniet op in 20 mL demiwater en voeg dit toe aan de suspensie.
- Leg een horlogeglas op het bekeerglas en verwarm het mengsel naar 50 °C op een verwarmingsplaatje. Wanneer de oplossing helder geel of groen is, voeg nog eens 40 mL demiwater toe.
- Dompel enkele kleine stukjes blank katoen onder in de oplossing van leuco-indigo, en laat het 1 uur staan bij 50 °C. Roer af en toe voor een gelijkmatige kleuring.
- Neem de stukjes katoen uit de kleuroplossing met een tang, knijp ze droog, en wacht tot de kleur verandert. Was overgebleven indigo dat niet aan de stof heeft gehecht door de stof onder de kraan te wassen. Droog de gekleurde stof.

Voorbeeldvragen

Vraag 1

Niveau: 5 VWO

Resonantiestructuren

In de tekst heb je kunnen lezen dat er meerdere resonantiestructuren (mesomere structuren) van getekend kunnen worden van het molecuul indigo:

"Indigo heeft zijn diepbloauwe kleur te danken aan zijn geconjugeerde resonantiestructuur waarbij de lading tussen de verschillende -NH en -C=O groepen kan verspringen."

1. Teken de Lewisstructuur van indigo. Gebruik hierbij de structuurformule weergegeven in Figuur 5.
2. Teken alle mesomere structuren van indigo.

Vraag 2

Niveau: 5 VWO

Duurzaamheid: natuurlijk vs synthetisch

In de tekst heb je kunnen lezen dat indigo oorspronkelijk een natuurlijke kleurstof is, maar dat er later ook diverse syntheseroutes zijn ontworpen om indigo op grote schaal te produceren. Synthetische producten worden in de maatschappij soms meer met argusogen bekeken dan natuurlijke producten, maar is dit ook wel terecht?

Binnen deze opgave ga je je met een groep van twee of drie leerlingen verdiepen in het natuurlijke en het synthetische productieproces van indigo en deze met elkaar vergelijken om zo te komen tot een overzicht van de voor- en nadelen van beide methoden.

In de Figuren 12 t/m 14 staan de hedendaagse productieprocessen van Indigo weergegeven.

Synthetische route: productie

1. Zoek in BINAS de twaalf principes van groene chemie op en maak individueel een overzicht van op basis van welke criteria je het productieproces van indigo gaat beoordelen.
2. Overleg in je groepje om te komen tot een gezamenlijke kijkkader.
3. Loop de twaalf principes stap voor stap door en geef, gebruikmakend van het productieproces zoals dat weergegeven is in Figuren 12 t/m 14 en kort beschreven is in de tekst, een overzicht van de belangrijkste voor- en nadelen van het productieproces. Maak indien nodig gebruik van extra informatie. Denk hierbij wel altijd aan een bronvermelding.

Natuurlijke route: isolatie

4. Maak individueel een overzicht van de aspecten die van belang zijn bij het bepalen van de duurzaamheid van het isolatie proces, denk hierbij aan milieu- en energieaspecten.
5. Overleg in je groepje om te komen tot een totaaloverzicht van de te beoordelen aspecten.
6. Geef individueel per aspect aan welke factoren van dit aspect van belang zijn.
7. Overleg in je groepje om te komen tot een gezamenlijk kijkkader.
8. Loop het kijkkader stap voor stap door en geef, gebruikmakend van het isolatie proces zoals dat is beschreven in de tekst een overzicht van de belangrijkste voor- en nadelen van het isolatie proces. Maak indien nodig gebruik van extra informatie, denk hierbij wel altijd aan een bronvermelding.

Voor meer voorbeeldvragen over indigo, zie ook contextopgaven van Chemie Aktueel (www.chemieaktueel.nl)

Bronnen

- Algemene informatie over indigo:
<https://www.nga.gov/content/dam/ngaweb/research/publications/pdfs/artists-pigments-vol3.pdf>
- Website met veel informatie over indigo en veel andere pigmenten:
<http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/indigo.html>
- Document met erg veel informatie over de geschiedenis en chemie van indigo:
<https://eltamiz.com/files/indigo.pdf>

Disclaimer

Hoewel het onderwijsmateriaal met zorg is samengesteld, is het mogelijk dat deze onjuistheden en/of onvolledigheden bevatten. Het Rijksmuseum aanvaardt derhalve geen enkele aansprakelijkheid voor direct of indirecte schade, voortkomend uit het gebruik van dit materiaal.