

LA CHIMICA DEL BLU DI PRUSSIA

INTRODUZIONE

Il blu di Prussia è nato intorno al 1705, ma ci vollero anni per poter scoprire la vera composizione chimica del composto, dal momento che solo con le nuove tecnologie si poté constatare con certezza la presenza di specifici elementi chimici. Come già riportato sopra, il colorante blu di Prussia fu scoperto in un certo senso per caso e non si trova in natura; dunque, possiamo definirlo il primo pigmento sintetico.

Dippel e Diesbach riuscirono a comprendere come il colore si fosse formato e a ripetere l'esperimento più volte, riuscendo dunque a stilare grossolanamente rispetto alla precisione di oggi una composizione chimica. Nonostante gli sforzi per nascondere il metodo di produzione del Blu di Prussia, è rimasto segreto solo per circa 20 anni. Nel 1724 John Woodward (1657-1728), un medico, naturalista, e geologo pubblicò una procedura per la produzione di questo colore nelle Transazioni Filosofiche della Royal Society di Londra. Il documento si basava su una lettera inviatagli dalla Germania dove era rivelata la procedura segreta, ma Woodward non pubblicò il nome dell'autore. In Francia Etienne-Francois Geoffroy (1672-1731) nel 1725 comunicò ai chimici francesi il segreto della produzione del Blu di Prussia. In seguito, la produzione del Blu di Prussia iniziò in tutta Europa.

IL METODO CLASSICO DI PREPARAZIONE:

Proprio grazie a tale pubblicazione noi oggi siamo a conoscenza dell'antico metodo di preparazione, la cui "ricetta" si può ricavare dal secondo volume del Dizionario di Chimica e Fisica Applicata alle Arti di Giovanni Pozzi del 1821 alla voce Azzurro di Prussia. Nonostante la data che suggerisce un secolo di differenza rispetto alla data di scoperta, possiamo comunque considerare tale fonte attendibile poiché si presume che i passaggi del processo siano rimasti pressoché quelli degli scopritori di un secolo prima. Ecco un estratto dal libro: *"Si fa bollire il sangue di bue fino a che si coaguli e quindi diventi secco. Le corna e le unghie all'opposto si fanno fondere ad un calore non troppo forte in modo che la massa si possa stendere come una poltiglia. Tosto che questa poltiglia è diventata fredda si può facilmente fare in polvere. Si mescolano esattamente di questo sangue seccato, oppure di questa massa di corno fatta in polvere cento libbre circa con cento libbre di potassa, e si mette la mescolanza a calcinare in un fornello. Nella prima ora si dà un fuoco debole: si rinforza però questo a poco a poco fino al punto che la massa diventi rovente. Essa innalza un fumo mescolato colla fiamma e tosto che ambedue cessano si leva la massa dal fornello e si lascia raffreddare. Si inaffia con 200 pinte di acqua bollente, si lascia in riposo per otto giorni almeno, e si agita giornalmente la massa. Poscia si filtra la lisciva con un panno doppio. Il fluido filtrato è la lisciva di sangue che deve essere considerata come la base del tutto. Quindi si sciolgono 25 libbre di vetriolo di ferro in una sufficiente quantità di acqua, la quale deve essere bollita per un quarto d'ora colla latta. Allora si filtra il fluido con un panno doppio e si conserva caldo. Frattanto si sciolgono in un altro caldaio 100 libbre di allume, e si versa questa soluzione, dopo essere stata filtrata ancora calda nella soluzione di solfato di ferro, parimente calda. Vi si aggiunge poi tanta lisciva di sangue fino a che cessi l'effervescenza, e non succeda più precipitato. Allora si lascia in riposo la mescolanza, affinché deponga; nel giorno susseguente si riporta sulle tele, e si lascia che l'umidità ne sgoccioli. La massa che rimane sulla tela si porta di nuovo nei vasi: si riempiono questi del tutto d'acqua e si divide nella medesima il deposito per mezzo dell'agitazione. Si ripete quest'operazione per cinque o sei volte onde renderla pura col lavamento il più che sia possibile. Si porta di nuovo sul filtro: si lascia che ne coli tutto il fluido e si lascia che il residuo si secchi su de' graticci, ma però all'ombra."*

Ecco un'altra "ricetta più schematica che fa riferimento alla preparazione all'antica:

Ingredienti:

- Sangue secco 6 libbre (dà l'intensità del colore)
- Polvere di perla 2 libbre
- Allume puro 4 libbre
- Vitriolo verde 2 libbre
- Acido cloridrico (doppio del vitriolo e allume)

Procedimento:

- fai evaporare del sangue, prendine 6 libbre mentre prendi 2 libbre di polvere di perla.
- mischiali con un mortaio e metti la polvere in un crogiolo che deve essere coperto •la calcinazione deve essere continua finché non appaiono fiamme che dovrebbero durare molto o finché non diventa blu
- a calcinazione avvenuta togliilo dal fuoco e buttalo al più presto in 2 o 3 galloni di acqua e lascialo riposare
- rompi tutti i pezzi grandi con una spatola
- metti a bollire il risultato per 1 ora circa
- filtralo mentre è caldo in un colino passando un po' d'acqua nel filtro quando si secca •ottieni così la liscivia
- il rimasuglio rimasto nel filtro si può buttare
- nel frattempo, dissolvi i 4 libbre di allume e le 2 libbre di vetrilo verde in 3 galloni di acqua, aggiungendo gradualmente il composto alla liscivia, questo porterà ad un'ebollizione •terminata l'ebollizione si deve fermare dell'aggiungere
- lasciare riposare il risultato
- quindi una polvere verde precipiterà
- togli l'acqua e raggiungine di nuova mischiando per bene. Dopo un periodo di precipitazione rimuovi l'acqua
- aggiunto al composto, questo cambierà colore a blu. Aggiungi dopo un po' di tempo dell'acqua sciacquando il colore come si fa con una lacca
- dopo averlo lavato seccalo in parti dalle dimensioni più convenienti

MIGLIORAMENTO DEL PROCEDIMENTO:

Dal momento che la produzione all'antica non era affatto precisa e richiedeva un procedimento molto lungo e difficile, il blu di Prussia iniziò ad essere prodotto a livello industriale soltanto dopo il 1825, quando si scoprì come effettivamente poter produrre in modo diretto il ferrocianuro di potassio. Quest'ultimo era prodotto facendo cristallizzare la massa fusa ottenuta fondendo carbonato di potassio e materia animale.

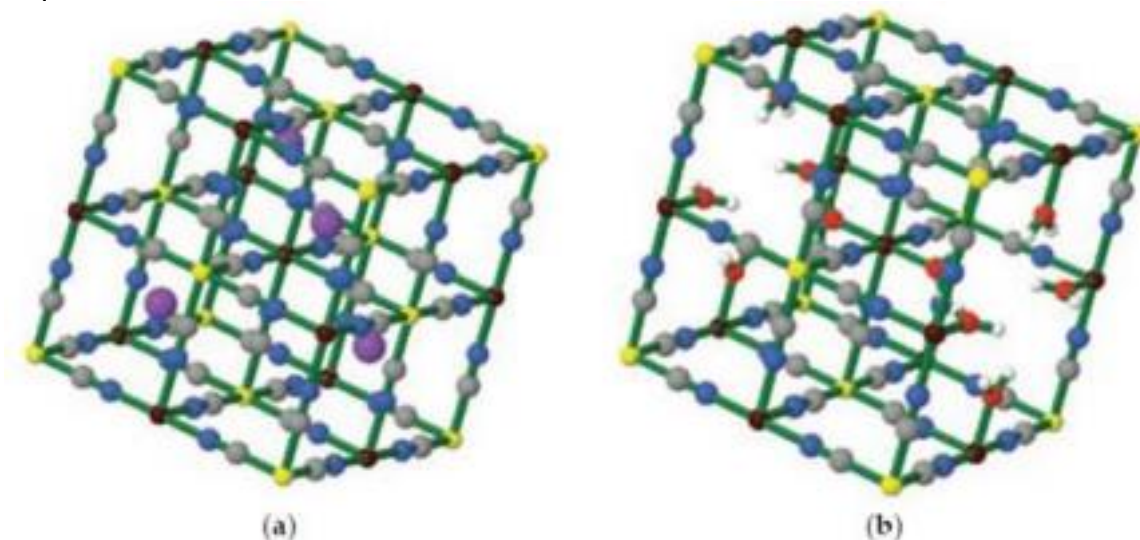
LE IPOTESI DI STRUTTURA:

Lo studio della composizione e struttura del colorante ha coinvolto diverse generazioni di chimici, a partire dal 1724, anno in cui venne rivelato il procedimento per la sua preparazione, e proseguendo per circa 250 anni, i chimici hanno cercato di definire la composizione, la stechiometria, e struttura del Blu di Prussia. Diversi chimici e scienziati del tempo tentarono di esprimere una precisa formula di struttura, ma col passare del tempo si capì che l'impresa era piuttosto ardua, e il motivo viene spiegato dal chimico contemporaneo Mike Ware nell'articolo *Blu di Prussia: Pigmento degli artisti e Spugna dei chimici*:

“Il ferrocianuro ferrico, o esacianoferrato (II) di ferro (III) come dobbiamo ora chiamarlo noi chimici, è famoso per due proprietà chimiche ben diverse: il suo colore, dovuto agli stati di ossidazione mista del ferro; e il suo carattere zeolitico, una conseguenza della struttura aperta del suo reticolo cristallino. (Le zeoliti appartengono a una famiglia complessa di minerali alluminosilicati di metalli alcalini porosi, ma l'aggettivo viene ora applicato a qualsiasi sostanza in grado di assorbire e intrappolare altre molecole o ioni nelle cavità del suo reticolo e agire come setaccio molecolare o scambiatore di ioni). La capacità del blu di Prussia di ospitare piccole molecole e ioni spiega perché i chimici impiegarono 200 anni per comprendere i dati analitici contraddittori presentati dalle diverse varietà di questa sostanza.” Ecco dunque svelato 200 anni dopo il motivo per cui gli scienziati non riuscivano ad ottenere una composizione costante e ci misero diverso tempo per arrivare a conoscere le caratteristiche chimiche del composto a tutto tondo.

In realtà la verità sul blu di Prussia è stata confermata e svelata soltanto attraverso studi che utilizzano la diffrazione a raggi X. Infatti, negli anni '70 Ludi e altri hanno pubblicato una struttura dettagliata e hanno confermato la composizione come $\text{Fe (III)}_4 [\text{Fe (II) (CN)}_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x = 14 - 16$), che è ora accettato come corretta, tramite diffrazione di un singolo cristallo. Questi composti sono ottenuti da $\text{H}_4\text{Fe (II)(CN)}_6$ e FeCl_3 in ambiente fortemente acido. Il prodotto che ne deriva viene anche chiamato blu di Prussia “insolubile”. Ovviamente

non esiste soltanto questo tipo di preparazione, infatti un percorso di preparazione molto più rapido e semplice consiste nel mescolare semplicemente soluzioni di FeCl_3 e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in ambiente acido, che portano tuttavia a un precipitato blu molto voluminoso. A causa delle dimensioni estremamente ridotte delle particelle, tali campioni rapidamente precipitati possono incorporare o assorbire quantità significative e variabili di potassio, da qui la formula molto semplificata $\text{KFe(III)Fe(II)(CN)}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 - 5$), per il cosiddetto blu di Prussia "solubile". Con le tecnologie avanzate si sono potute confermare teorie sulla composizione del blu di Prussia già fatte in precedenza. Oggi infatti possiamo dire che il blu di Prussia è stato descritto in due forme: quella solubile, $\text{KFe(II)[Fe(III)(CN)}_6]$ e la forma insolubile, $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La prima forma è quella che corrisponde al ferrocianuro di ferro (III), mentre la seconda fa riferimento al ferri-ferro-cianuro di potassio. Ma in cosa differiscono dal punto di vista chimico la forma solubile e quella insolubile? La principale differenza tra i due sta nella dimensione delle particelle: a seconda del caso, infatti, il blu di Prussia può precipitare in massa o cristalli nanometrici. In ogni caso in entrambe le forme recenti studi dimostrano che il blu di Prussia presenta un reticolo cubico a facce centrate con ioni Fe(II) e Fe(III) alternati collegati da anioni di cianuro $\text{Fe(III) - N - C - Fe(II)}$, sequenza che rappresenta l'elemento essenziale della struttura polimerica tridimensionale. Nella forma "solubile" (Figura 1a), K^+ è presente al centro della metà delle celle cubiche. Nel composto invece "insolubile", poiché il rapporto tra Fe(III) e Fe(II) è 4:3, il 25% dei siti di Fe(II) sono vacanti, lasciando quindi un quarto del Fe(III) insaturo. In questa forma di blu di Prussia, le posizioni libere su Fe(III) sono occupate da molecole d'acqua (Figura 1b). Ecco la figura per comprendere meglio le differenze di struttura della forma saturata e quella insatura:



Figura

1. (a) rappresentazione della struttura del BP "solubile", $\text{KFe(III)Fe(II)(CN)}_6$ con metà dei centri delle celle cubiche occupate da K^+ . Colori: Fe(II) giallo, Fe(III) marrone, C grigio, N blu, K violetto; (b) Rappresentazione della struttura del BP "insolubile", $\text{Fe(III)}_4[\text{Fe(II)(CN)}_6]_3$, con le sfere di coordinazione di Fe(III) completate da molecole di acqua (O rosso, H bianco).

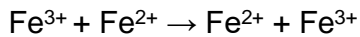
Ecco qui riportati due esempi di preparazione dei due composti realizzabili grazie alle conoscenze moderne:

- In laboratorio è sintetizzato a partire dal potassio esacianoferrato (II) triidrato $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e dal cloruro di ferro (III) esaidrato: pesare 2.6 g di cloruro di ferro (III) esaidrato triidrato e diluire con 10 mL di acqua distillata agitando fino a completa dissoluzione. Si prepara una seconda soluzione pesando 1.0 g di potassio esacianoferrato (II) triidrato e si diluisce con 10 mL di acqua distillata agitando fino a completa dissoluzione. Si versa la seconda soluzione nella prima e si ha la formazione di un precipitato blu a seguito della reazione: $4 \text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12 \text{HCl} + 9 \text{H}_2\text{O}$
- A livello industriale il blu di Prussia è ottenuto a partire da sodio esacianoferrato (II) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e solfato di ferro (II) eptaidrato $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in presenza di un sale di ammonio con formazione di esacianoferrato(II) di ferro(II) che è trasformato in

esacianoferrato(II) di ferro(III) per ossidazione con bicromato.

LA NATURA DEL COLORE BLU: SPIEGAZIONE SCIENTIFICA

Come già mostrato qua sopra, nel blu di Prussia vi è la presenza di due stati di ossidazione dello stesso elemento: Fe (III) e Fe(II). Tale caratteristica rende dunque il blu di Prussia uno dei cosiddetti composti a valenza mista. La presenza di ferro in due stati di valenza è proprio la prerogativa del composto necessaria alla tipica colorazione. Questo è dovuto al fatto che gli atomi di ferro nel composto subiscono ossidazione e riduzione reciproca mediante il seguente processo:



L'energia necessaria per promuovere questo trasferimento di carica è dell'ordine delle energie della luce rosso-gialla. Di conseguenza, il blu di Prussia assorbe molto fortemente la luce gialla e riflette un colore blu intenso. Il blu intenso è dunque causato dal trasferimento di elettroni da un atomo di ferro a un altro all'interno della molecola. Viene assorbita luce a 680 nm (rosso), provocando il trasferimento di un elettrone da un atomo di Fe (II) a uno vicino di Fe(III): la luce trasmessa risulta blu.

APPUNTO SULLA PRESENZA DEL CIANURO:

Nonostante la presenza dello ione di cianuro, il blu di Prussia, come altri ferrocianuri, non è particolarmente tossico a causa del forte legame tra gli ioni di cianuro e di ferro, che dunque non facilitano la liberazione dell'elemento tossico. Comunque, se trattato con acidi forti concentrati, può liberare il cianuro in forma di cianuro di idrogeno, più noto come acido cianidrico, che è estremamente tossico.

Impieghi

Il blu di Prussia è un colore intenso e tende verso il nero o il viola scuro quando viene mischiato con altri colori a olio. Sospeso come colloide in acqua, il blu di Prussia è la base della tintura in blu dei tessuti.

-Veniva impiegato come colore nelle uniformi degli eserciti prussiani e degli eserciti francesi napoleonici; in particolare i Francesi lo chiamarono *bleu national*.

-Il blu di Prussia può essere utilizzato anche da agente chelante e nel trattamento per l'avvelenamento da metalli pesanti. In particolare, viene usato per i pazienti che hanno ingerito cesio o tallio radioattivi e anche per il tallio non radioattivo.

-Come "blu degli ingegneri" viene miscelato con un materiale oleoso e strofinato su una superficie metallica; questa viene a sua volta strofinata con un'altra superficie di riscontro e la rimozione del pigmento indica la posizione dei punti in rilievo. Quindi può essere usato per indicare la regolarità di una superficie o di un supporto. Joseph Whitworth rese popolare il primo metodo pratico per preparare accuratamente delle superfici piatte negli anni 1830, usando il blu di Prussia e delle tecniche di raschiamento su tre superfici di prova. Fino alla sua introduzione delle tecniche di raschiamento, lo stesso metodo con tre superfici veniva usato con delle tecniche di lucidatura che davano però risultati meno accurati. Ciò portò a un'esplosione dello sviluppo di strumenti di precisione che usavano queste tecniche per generare superfici piatte come base per l'ulteriore costruzione di forme precise.

- Il blu di Prussia può essere miscelato con alcoli metilati per creare una macchia ad essiccazione rapida. Queste macchie vengono usate per le operazioni di marcatura nella lavorazione dei metalli, per trasferire lo schema di lavorazione sul pezzo prima che venga lavorato.

- Il blu di Prussia è un colore la cui caratteristica principale è l'intensità: profondo e apparentemente austero, sembra trovare poche applicazioni nel design e nell'arredamento, soprattutto della casa, dove prevalgono sfumature neutre o calde.

- Nel blu del bucato, il blu di Prussia è stato storicamente aggiunto in tracce all'acqua del bucato per rendere i bianchi ingialliti più nitidi.

- In microscopia, viene spesso utilizzato come colorante per cercare tracce di ferro e le proprietà chimiche del pigmento vengono utilizzate anche in chimica. Diverse aziende ne realizzano varie versioni specificamente rivolte a questi usi; il blu nei pigmenti degli artisti, ad esempio, ha una formula leggermente diversa rispetto al ferrocianuro ferrico usato nella microscopia.