

淺談普魯士藍-Prussian blue

高雄女中化學教師 蕭米珍老師

高中教材在金屬章節中，曾提及普魯士藍，現就其相關方面做一簡單介紹。

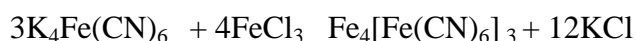
普魯士藍-Prussian blue，化學名稱：亞鐵氰化鐵，分子式： $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ，分子量：859.25，簡稱：PB，是一種古老的深藍色顏料 可以用來上釉和做油畫染料。它也叫做巴黎藍-Paris blue 或米洛麗藍-M ilori blue，德文稱為：柏林藍-Preußisch blau 或 Berliner blau。

一、歷史發展：

故事是起源於 18 世紀初有一個名叫海涅·狄斯巴赫(Heinrich Diesbach)的德國人，他是一位調配顏料的藝術家，當時，他嘗試調配一種深紅色的顏料，它是由鋁的化合物和碳酸鉀反應生成氫氧化鋁的沉澱，再加入紅色的染料，攪拌，萃取後製得。狄斯巴赫缺乏所需要的碳酸鉀，所以他就向煉金術士 Johann Konrad Dippel 購買，Dippel 並未提煉出黃金，但卻提煉出一種稱為“動物油”的藥物。狄斯巴赫將碳酸鉀和牛血混合在一起進行焙燒，再用水浸取焙燒後的物質，過濾掉不溶解的物質以後，得到清亮的溶液，把溶液蒸濃以後，便析出一種黃色的晶體。當狄斯巴赫將這種黃色晶體放進三氯化鐵的溶液中，便產生了一種顏色很鮮豔的藍色沉澱。狄斯巴赫經過進一步的試驗，發現這種藍色沉澱竟然是一種性能優良的塗料。想像一下，當狄斯巴赫調配出來的顏色不是他想要的深紅色，而是另一種藍色時，他有多驚訝！會導致這樣的結果是因為他所使用的碳酸鉀被所謂的“動物油”污染了，它是由動物死屍的血液、骨頭和內臟所蒸餾出來含有惡臭味的煉金藥液，在當時，這種煉金藥液是很受歡迎的一種萬能藥，因為當時流行這樣的想法：外表看起來令人不悅的物質也一定有它的益處。我們現在知道，所謂的“動物油”中含有氮的有機物質，藉由加熱反應產生含 C-N 鍵結，而生成如烷基氰化物等，導致無意中製造出普魯士藍。自此以後，藝術家就多了一種藍色的顏料，普魯士藍並不是存在自然界，而是人為無意中製造出來的。

雖然製造普魯士藍所需的有機成分很早就知道，不過它的調製配方被視為秘密，直到 1724 年才由 John Woodward 在羅馬完整的公佈出來：一種所謂乾燥氧化血液的方法，作為起始物質。從加熱過程分解鐵的含氮的有機物和碳酸鉀，製成最初的鐵鹽產物，就是現在我們所說的亞鐵氰化鉀(potassium ferrocyanide)，最初是以古代的德文-*blutlaugensaltz*，即“blood-residue salt”稱之，當時以為是氰酸鉀。普魯士藍的偶然發現，也打開了化學家的另一個研究領域—氰化物系列，氰化物這個名稱是來自希臘文—*kyaneos* (黑藍色之意)，雖然大部份的氰化物是無色。1772 年氮才被 Daniel Rutherford 確認為是一種元素，在這之前，即當時化學界的 Scheele，Cavendish 和 Priestley 認為氮是非燃素—dephlogisticated。1782 年 Scheele 才第一次製備出氫化氰氣體，他稱為普魯士

酸(prussic acid)，藉由普魯士藍和濃硫酸加熱，他很幸運，在第一次接觸到此種快速致命的毒氣後，仍然存活下來。以後，化學家才瞭解普魯士藍是什麼物質，也掌握了它的生產方法。原來，草木灰中含有碳酸鉀，牛血中含有碳和氮兩種元素，這兩種物質發生反應，便可得到亞鐵氰化鉀，它便是狄斯巴赫得到的黃色晶體，由於它是從牛血中製得的，又是黃色晶體，因此便稱它為黃血鹽，它與三氯化鐵反應後，得到亞鐵氰化鐵，也就是普魯士藍。



二、晶體結構：

雖然普魯士藍的合成方法很早就知道，可是它的結構一直到最近才被確認出來，主要的原因是因為(i)普魯士藍不溶於水，即使可以，也是形成膠體溶液，(ii)傳統的合成方法，其組成常常不純，(iii)即使純的普魯士藍，其結構也是很複雜，傳統的結晶學不易分析。科學家們利用 IR，Mössbauer，X-ray 和中子繞射等光譜分析，並且平行研究其類似的 $M_n[Co(CN)_6]_p$ 和 $Co_3[Co(CN)_6]_p$ 等結構，歷經數十年才將普魯士藍的結構找出來。

它的結構會在 IPB 和 SPB 間改變：

IPB : insoluble Prussian blue, $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$, $x=14-16$

SPB : soluble Prussian blue, $M^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot yH_2O$, $y=1-5$, M : 一價陽離子如 K^+ , NH_4^+ 。SPB 事實上不溶於水，但可形成膠體溶液，可通過濾紙過濾，不會有沉澱物，好像溶液，因此取此名稱。

鐵原子形成簡單立方結構，Fe(II)和Fe(III)交替著，由線性的 CN 連接，Fe(II)-CN-Fe(III)的鍵結中，Fe(II)是低自旋(low spin)，周圍與六個 C 鍵結，Fe(II)-C 鍵距為 1.92 Å，Fe(III)是高自旋(high spin)，周圍被平均 4.5 個 N 和 1.5 個 O 包圍(O 原子來自水)，Fe(III)-N 鍵距為 2.03 Å，普魯士藍最不尋常的是它的晶格缺陷結構，它允許不同程度的水分子進入晶格結構中。立方體的中央被半徑約 182pm 的離子或分子佔據，如在 SPB 中，一半以上的空穴是 K^+ 所佔據，在 IPB 中，為了達到電荷的平衡，晶體結構常不是很完美，為 Fe(III): Fe(II)=4:3 的比例，四價的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 就會缺乏，空出的位置由水分子取代，常形成 $[Fe(NC)_{4.5}(OH_2)_{1.5}]$ 的組成。

三、治療鉈中毒

重金屬鉈 Tl(Thallium) 位於週期表的 Group III，第 13 族，鉈中毒是有機體攝入含鉈化合物後產生的中毒反應，它不常見的症狀，如：腦炎症狀或癲癇症狀易導致為生病的誤診，不過，患者會突然的掉光頭髮，所以，急性的禿頭症提供了鉈中毒的可能暗示。Tl⁺的硫酸鹽無色，無味，無臭，又溶於水，患者不易察覺，導致其易進入人體，而且經過數天，症狀也不會顯現出來，但若一次誤食太多，

因為身體無法排除此種元素，會阻礙酵素的活動，尤其是在腦部，就會危及生命。鉈曾被伊拉克的 Saddam Hussein 政權拿來作為處置政治上年長的異議份子，在這些受害者離開國家前，讓他們服用此物質，他們就死在國外，在中東地區，為了殺死老鼠和蟑螂也常使用鉈，所以也常發生意外的鉈中毒事件。鉀的半徑為 152pm， Tl^+ 的半徑為 164pm，它能夠進入普魯士藍晶格中鉀的位置，形成不溶性物質隨糞便排出。普魯士藍本身是無毒、無味、反應性低，服用少量克數不會產生副作用，因此，德國的藥理學家 Horst Heydlauf 率先提出以普魯士藍作為鉈中毒的解毒劑，而它的確也獲得了充分的醫療成效。

四、車諾比(Chemobyl)事件

位於週期表的 Group I，第 1 族的鉈 Cs(Cesium)，也常以一價的離子存在，它的半徑為 181pm，也可以被普魯士藍捕捉吸附。鉈較常討論的是它的放射性同位素，而不像鉈是化學中毒現象。核分裂的產物 ^{137}Cs ，會產生 β 和 α 輻射，它的半衰期為 30 年，會停留在體內 110 天左右，所以有潛在的輻射危險性。1986 年的車諾比事件，輻射性的雲層中含有 ^{137}Cs 。雲層西移，經過歐洲，下起了輻射雨，在西北方的英國，尤其是高地畜牧的 Cumbria 和 North Wales，受害最深。鉈附著在青草上，藉由羊群的吃草，進入人類的食物鏈。為了要計算受污染的情形，測試者就在青草上灑滿普魯士藍，如此一來，綠油油的山丘就成了一片灰藍色。後來發現若直接餵食普魯士藍給受污染的羊群更有效，這次車諾比事件的影響一直延續著。1992 年，挪威境內發現遷移的馴鹿群，體內也發現 ^{137}Cs ，因此也以普魯士藍治療。普魯士藍陸續被用於治療車諾比事件影響下的家畜，如俄國和烏克蘭，這才挽救了他們的牛奶和肉類的農工業產品，不致造成經濟上的損失。

五、相關反應

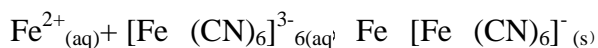
普魯士藍可以氧化成普魯士黃 $Fe^III[Fe^III(CN)_6]$ ，當中的鐵皆是三價，或者還原成普魯士白 $Fe^II[Fe^II(CN)_6]^{2-}$ ，當中的鐵皆是二價。

	$[Fe^III(CN)_6]^{3-}$	$[Fe^II(CN)_6]^{4-}$
Fe^{3+}	$Fe^III[Fe^III(CN)_6]$ 普魯士黃(柏林黃)	$Fe^III_4[Fe^II(CN)_6]_3$ 普魯士藍(柏林藍)
Fe^{2+}	不穩定，電子會發生轉移 由 $Fe(II)$ 形成 $Fe(III)$ ， $Fe^II_3[Fe^III(CN)_6]_2 = Fe^III_4[Fe^II(CN)_6]_3$ 滕式藍 普魯士藍	$Fe^II[Fe^II(CN)_6]^{2-}$ 普魯士白，Everitt's salt (Williamson's salt) 易被空氣氧化成普魯士藍

六、滕式藍

將亞鐵的鹽類加入鐵氰根離子當中即可產生鐵氰化亞鐵 $Fe^II_3[Fe^III(CN)_6]_2$ ，它

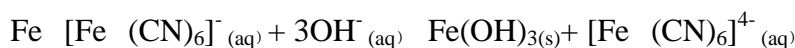
也是一種藍色的顏料，稱為滕式藍(Tumbull's blue)，是 18 世紀的顏料製造商 Messrs JM & W Tumbull 所製造出來，很久以來一直被認為它與普魯士藍不同，直到 1970 年代才因為光譜分析，證實其實兩者是相同，電子會透過 Fe-CN-Fe 鍵，快速轉移，兩者皆是亞鐵氰化鐵- $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ 。



七、普魯士藍染料的缺點

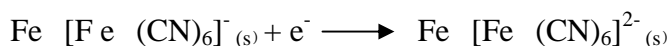
普魯士藍當染料有兩個缺點：

1. 當它在鹼性的環境中會反應成氫氧化鐵和亞鐵氰根，因此藍色會被破壞掉，故普魯士藍當染料時，不適合用於含石灰成分的壁畫上。

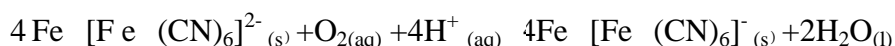


2. 普魯士藍有時在光線的照射下會褪色，不過這個現象會改變，因為光褪色基本上是光還原反應，形成普魯士白，它常發生於不純物存在時，因氧化作用提供電子進行下列反應：

h



然而如果染料接觸到足夠的空氣，空氣中的氧會再慢慢氧化普魯士白成藍色，這個反應是可逆：



一個無意中製造出來的普魯士藍，藉由科學的進展，慢慢才揭開其中無數的奧秘，尤其近年來，在電學上有關電子轉移的研究，普魯士藍更是功不可沒。

