

Nobel z chemii 2023

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 5/2023

366 (LXV) indeks 354562

CENA 40,00 zł
(w tym 8% VAT)

Podział i metody analizy

Sacharydy

AKTYNOWCE

**WŁAŚCIWOŚCI
CHEMICZNE I FIZYCZNE**

BILANSOWANIE

**RÓWNAŃ
REAKCJI REDOKS**

DOŚWIADCZENIE

**Synteza luminolu
z... rękawiczki**

Zadania teoretyczne i rozwiązania
55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna





WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole” 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!
Na co uważać!
Co szkodzi!

- # Konserwanty w kosmetologii
- # Związki zapachowe
- # Chemiczne modyfikatory włosów
- # Procesy opalania się
- # Peptydy i węglowodany w kosmetologii
- # Kolagen – białko ważne nie tylko dla skóry



**Cena
20 zł**

(w tym 8% VAT)

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 0c9c935f37



Szanowni Państwo!

Zapraszam Państwa do lektury kolejnego wielotematycznego numeru naszego czasopisma, w którym proponujemy m.in. omówienie dwóch ciekawych grup pierwiastków – lantanowców i aktynowców – tym razem w oryginalnym porównawczym ujęciu Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego. Opierając się na analizie właściwości tych pierwiastków, Autorzy formułują osobistą odpowiedź na zasadnicze pytanie o pokrewieństwo obu grup, zachęcając zarazem Państwa do własnej opinii w tej kwestii. Z kolei Pani dr Joanna Kurek snuje ciekawą opowieść o... cukrach, a może – węglowodanach, czy też – sacharydach? W artykule znajdzie Państwo nie tylko odpowiedź na pytanie o problemy z nazewnictwem w tej grupie związków, ale także charakterystykę wybranych polisacharydów oraz bogate zestawienie eksperymentalnych metod jakościowej i ilościowej analizy sacharydów, co znajdzie wyraz także w kolejnym numerze naszego czasopisma w postaci zestawu ciekawych doświadczeń.

W dziale metodycznym prezentujemy kolejną propozycję sposobu uzgadniania równań reakcji redoks, godną uwagi nie tylko z powodu nieprzemijającej dyskusji na ten niełatwy w praktyce szkolnej temat, ale także dlatego, iż opracowanie to jest wynikiem twórczej współpracy nauczyciela akademickiego, Pana dr. Mariusza Łukaszewskiego i nauczyciela szkolnego, Pana mgr. Leonarda Nowakowskiego, nawiązanej dzięki wymianie poglądów po opublikowanych wcześniej na naszych łamach artykułach.

Z pewnością też docenią Państwo oryginalne opracowanie naszego stałego Autora, Pana mgr. Marka Plesa, który od lat nakłania naszych Czytelników do zafascynowania się zjawiskami chemiluminescencji. W obecnym, nietypowym ujęciu jeden z typowych związków o właściwościach chemiluminescencyjnych, luminol, otrzymywany jest z... jednorazowych rękawiczek winylowych. Starannie opracowana, osobiście zweryfikowana i szczegółowo opisana, wieloetapowa synteza luminolu powinna usatysfakcjonować każdego młodego pasjonata chemii, tym bardziej że jest to także ciekawe, praktyczne wprowadzenie do metod syntezy organicznej, nagradzane na końcu efektywną luminescencją finalnego produktu.

W numerze tym zamieszczamy także 1. część zadań teoretycznych z 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Szwajcarii. Traktując ten materiał jako źródło ewentualnej inspiracji do naszych działań na polu nauczania i popularyzacji chemii, zwróćmy uwagę na wysoki stopień jego merytorycznego zaawansowania. Docenićmy zatem to, ile pracy musieli włożyć i jakie nieprzeciętne zdolności musieli wykazywać nasi najlepsi zawodnicy, aby sprostać silnej konkurencji z prawie 90 państw i sięgnąć po 1 złoty, 2 srebrne i 1 brązowy medal...

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

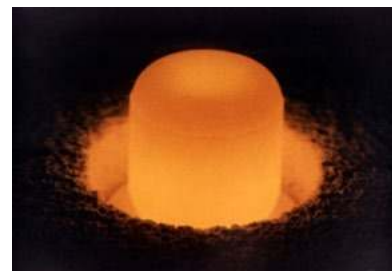
4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Nagroda(-y) Nobla z chemii 2023 r. • Planetoida i superciężkie pierwiastki
- Egzotyczny związek złota i nowy izotop azotu • Nagrody IgNoble a sprawa polska

6 Czy aktynowce to pierwiastki pokrewne lantanowcom?

- Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Położenie aktynowców w układzie okresowym pierwiastków sugeruje twierdzącą odpowiedź na pytanie postawione w tytule artykułu. Szkolne podręczniki nie poświęcają wiele miejsca obu grupom, krótko określając je jako pierwiastki bloku f, co również potwierdzałoby ich pokrewieństwo. Jednak opis możliwy do przedstawienia uczniom, z natury uproszczony, pomija wiele faktów różniących obie rodziny.



42 Nieco inaczej o sacharydach • Joanna Kurek

Cukierki, dropsy, pianki, czekoladki, landrynki, żelki, lizaki, a najlepiej cała ich góra, to słodkości, którym trudno oprzeć się dzieciom, a zapewne i wielu dorosłym.



Metodyka i praktyka szkolna

17 Bilansowanie równań reakcji redoks z wykorzystaniem wzorów sumarycznych • Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

32 Pomocna dłoń chemii w rękawiczce. Synteza luminolu z odpadów

- Marek Ples

Jednym z najbardziej pociągających aspektów eksperymentów chemicznych są reakcje chemiluminescencyjne. Te wyjątkowe procesy wydzielają światło w wyniku reakcji chemicznych, tworząc widowiskowe efekty w ciemności.



Olimpiady i konkursy

20 55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne.

- Cz. 1 • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski, Piotr Guńka

Nagroda(-y) Nobla z chemii 2023 r.

Nagrodę Nobla z chemii za 2023 rok otrzymali: Mouni G. Bawendi (urodzony we Francji, pracujący w Massachusetts Institute of Technology, USA), Amerykanin Louis E. Brus (pracujący na Columbia University, USA) oraz wywodzący się z Petersburga rosyjski fizyk, Alexei I. Ekimov, późniejszy szef naukowy firmy *Nanocrystals Technology* (USA) – za odkrycie i rozwój badań nad kropkami kwantowymi. Ich sukces w ujęciu popularnym został określony jako „dodanie koloru do nanotechnologii” [1]. W istocie takie nanocząstki stanowią podstawę współczesnych ekranów telewizyjnych i lamp LED, ale także mogą być katalizatorami reakcji chemicznych i znaleźć wiele innych rewolucyjnych zastosowań.

Nazwa „kropki kwantowe” sugeruje, iż zjawiska leżące u podstaw ich zasadniczych właściwości, takie jak absorpcja światła o określonych długościach fal, mają podłoże kwantowe. Pierwsze przewidywania o takim zachowaniu nanocząstek poczynił już w 1937 roku fizyk Herbert Fröhlich, teoretycznie analizując sytuację elektronów w atomach tworzących nanoobiekty, stosując przy tym zasady mechaniki kwantowej Schrödingera.

Początek drogi do tegorocznej Nagrody Nobla sięga lat 80-tych ubiegłego wieku, kiedy ich syntezy dokonali niezależnie od siebie L. Brus i A. Ekimov. Z kolei M. Bawendi w roku 1993 zrewolucjonizował metody wytwarzania kropek kwantowych, co pozwoliło na otrzymywanie ich w wysokiej, pozwalającej na szerokie zastosowania praktyczne, jakości. Jednym z najbardziej spektakularnych przejawów specyficznych właściwości nanocząstek jest to, iż ta sama substancja chemiczna może być źródłem różnych barw, w zależności od rozmiarów jej nanocząstek. W ten sposób stało się zrozumiałe, dlaczego np. mieszanina tych samych związków chemicznych mogła już w czasach starożytnych nadawać szkłu barwę żółtą lub czerwoną, w zależności od tego, w jaki sposób stopione szkło było ogrzewane, a następnie chłodzone. O tegorocznej Nagrodzie Nobla i kropkach kwantowych napiszemy więcej w następnym numerze naszego czasopisma.

Dlaczego jednak wspominamy w tytule o tegorocznych *nagrodach* Nobla? W dziedzinie medycyny i fizjologii otrzymali ją: Katalin Karikó i Drew Weissman – za osiągnięcia pozwalające na opracowanie efektyw-



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Mouni G. Bawendi
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Louis E. Brus
Prize share: 1/3



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach
Alexei I. Ekimov
Prize share: 1/3

nych szczepionek mRNA przeciwko COVID-19, droga do których prowadziła przez *chemiczną* modyfikację zasad nukleinowych w mRNA. Z kolei Nagroda Nobla z fizyki, którą otrzymali: Pierre Agostini, Ferenc Krausz i Anne L'Huillier za opracowanie metod eksperymentalnych, wytwarzających attosekundowe pulsy światła i pozwalających w ten sposób badać dynamikę elektronów w materii, pozornie wydaje się mieć zastosowanie przede wszystkim w elektronice. Ale czym są reakcje chemiczne, jeśli nie tworzeniem i zrywaniem wiązań tworzonych przez elektrony, których dynamikę można będzie zapewne śledzić w ultrakrótkiej skali dzięki pracom nagrodzonych fizyków?

Tegoroczne Nagrody Nobla pokazują więc po raz kolejny, jak nieostre są granice między różnymi dziedzinami nauk ścisłych i przyrodniczych i jak wiele odniesień do chemii może być w nich zawartych. To dobra okazja, abyśmy my – nauczyciele chemii – zadali sobie pytanie, czy w naszym nauczaniu chemii zapewniamy godne miejsce elementom fizyki, biologii, a także zawsze potrzebnej matematyki...

[1] <https://www.nobelprize.org/>

Egzotyczny związek złota i nowy izotop azotu



Ostatnio pojawiła się informacja o „nowej formie złota”, uzyskanej na Uniwersytecie Stanforda (USA) [1]. Odkrycie to nie dotyczy jednak elementarnego złota, lecz związku Au^{2+} z perowskitem. Każdy chemik wie, że w typowych związkach chemicznych złoto występuje jedynie na +1 i +3 stopniu utlenienia, a powinien także wiedzieć, że szlachetność złota wynika z efektu relatywistycznego, stabilizującego w tym przypadku elektrony na orbitalu 6s oraz destabilizującego elektrony 5d, które są kolejno odbierane w procesie utleniania. Brak związków Au^{2+} oznacza, że jest to w roztworach wodnych nietrwała forma złota, lecz właśnie taką udało się ustabilizować po jej wprowadzeniu do fazy stałego perowskitu, w następstwie redukcji Au^{3+} do Au^{2+} za pomocą kwasu askorbinowego w roztworze AuCl_3 i CsCl . Stechiometria powstałego połączenia to $\text{Cs}_4\text{Au}^{\text{II}}\text{Au}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$. Dzięki temu możliwe będą badania pary

redoks $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^{2+}$. Odnośna praca została opublikowana w *Nature Chemistry* [2].

Zgodnie z wyrażoną wyżej zasadą, że granica między fizyką i chemią jest nieostra, odkrycie nowego izotopu azotu powinno zainteresować nie tylko fizyków. Jądro zaobserwowanego ostatnio, zupełnie niezwykłego izotopu azotu zawiera bowiem (oczywiście) siedem protonów, ale (zamiast 7, jak w typowym, stabilnym izotopie) zaledwie... dwa neutrony. Taki egzotyczny izotop ^9N powstał w wyniku bombardowania tarczy berylowej wiązką jąder tlenu ^{13}O , które w tym procesie ulegają rozpadowi na mniejsze fragmenty. Niestety, czas życia ^9N to zaledwie jedna miliardowa część nanosekundy, więc nie udało się go zaobserwować bezpośrednio, lecz wywnioskować jego istnienie na podstawie produktów rozpadu (cząstek alfa i protonów).

Od strony ilościowej – za pomocą 40 miliardów jąder tlenu-13 udało się wytworzyć kilkadziesiąt jąder azotu-9. Teoretycznie jednak jądro ^9N istnieć nie powinno, a to z kolei rodzi pytanie o granice stosowności zasad współczesnej fizyki w odniesieniu do stabilności jąder atomowych o bardzo różnych liczbach protonów i neutronów, a więc stwarza eksperymentalną podstawę do badań w tej dziedzinie. Jest to obecnie bardzo gorąca dziedzina badań fizyki jądrowej.

[1] <https://www.chip.pl/2023/10/niespotykana-w-przyrodzie-forma-zlota>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41557-023-01305-y>

[3] <https://www.focus.pl/artikul/nowy-izotop-azot-9>

[4] <https://journals.aps.org/prl/accepted/8f07f0dL8212574a10436f7a6d6c52695739564a>

Planetoida i superciężkie pierwiastki

Jak wiadomo, aktualna wersja układu okresowego pierwiastków zawiera ich 118, choć otrzymane sztucznie w ostatnich latach elementy składały się z kilku promieniotwórczych atomów, o okresach połowicznego rozpadu jąder rzędu ułamków sekund lub najwyżej minut. Przewidywania na temat „wyspy” superciężkich jąder atomowych o liczbie porządkowej ok. 114 pozostają w dużej mierze hipotezą. Co ciekawe, obliczenia teoretyczne, oparte na tzw. relatywistycznym modelu atomu Thomasa-Fermiego (RTFM), wykazują możliwość istnienia kolejnej wyspy stabilności w okolicy liczby porządkowej 164.

W celu weryfikacji tej teorii może powinniśmy wyjść poza Ziemię, a konkretnie – zanalizować skład tych planetoid, których gęstości są większe od gęstości najcięższych występujących na Ziemi pierwiastków (rekordzista jest osm o gęstości $22,59 \text{ g/cm}^3$). Przekraczając tę wartość, ultragęsta z definicji kosmiczna materia, tworząca takie CUDO (ang. *Compact UltraDense Object* = zwarty ultragęsty obiekt) mogłaby być zbudowana z atomów superciężkich pierwiastków, zgodnie z hipotezą Johanna Rafelskiego z *University of Arizona* (USA). Rozpoznanym kosmicznym rekordzistą w tej kwestii jest planetoida 33 Polyhymnia, krążąca pomiędzy Marsem a Jowiszem, o (obliczonej) gęstości... 75 g/cm^3 . Liczbę tę można porównać z obliczeniami zespołu Rafelskiego, wskazującymi, że pierwiastek o $Z = 164$ powinien być stabilny, a jego gęstość powinna zawierać się w przedziale od $36,0$ do $68,4 \text{ g/cm}^3$. Trzeba więc rozważyć możliwość eksploracji Kosmosu także pod tym względem,



zarówno w celach poznawczych, jak i przemysłowych, ze względu na potencjalnie cenny materiał budulcowy, jakim mogą być pozaziemskie superciężkie pierwiastki.

Bezpośrednia weryfikacja obliczeń teoretycznych jest w tym przypadku potrzebna także dlatego, że przewidywanie właściwości nieznanymi pierwiastków jest kwestią złożoną – oprócz stabilności jąder atomowych należy wziąć pod uwagę efekty relatywistyczne dotyczące elektronów, wynikające z szybkości ich ruchu, dla coraz cięższych pierwiastków coraz bardziej zbliżającej się do granicznej wartości prędkości światła. Oczywiście wspomniany wyżej model atomu Thomasa-Fermiego efekty takie uwzględnia. Przeprowadzone wcześniej przez P. Pyykkö obliczenia z uwzględnieniem efektów relatywistycznych sugerują, iż maksymalna liczba atomowa pierwiastka w przewidywanym układzie okresowym może sięgnąć wartości 172.

[1] <https://forsal.pl/lifestyle/nauka/artykuly/9321397,planetoida-33-polyhymnia-moze-za-wierac-superciężkie-pierwiastki-nieznanie-na-ziemi.html>

[2] <https://phys.org/news/2023-10-periodic-table-superheavy-elements-ultradense.html>

[3] <https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/s13360-023-04454-8>

[4] P. Pyykkö, PCCP, 13 (2011) 161

Nagrody IgNoble a sprawa polska

Tradycyjnie o tej porze roku wspominamy o tzw. Antynoblach, czyli Nagrodach IgNobel, przyznawanych corocznie za odkrycia, które „z początku budzą śmiech, ale potem zmuszają do zastanowienia” [1-4]. Narzekania z niedawnej przeszłości, iż a to nie ma wśród wyróżnionych dziedzin chemii, a to brak Polaków wśród laureatów, są w tym roku z pewnością nie na miejscu [1-3]. W kategorii „geologia i chemia” laureatem został brytyjski geolog polskiego pochodzenia, dr Jan Zalasiewicz, który w pracy naukowej pt. „*Eating Fossils*”, opublikowanej w „*The Paleontological Association Newsletter*” [2] przeprowadził rozważania zmierzające do wyjaśnienia, dlaczego wielu naukowców lubi lizać skały (o czym większość szeroko pojętych naukowców z innych dziedzin zapewne nie miała pojęcia). Zasadniczy wniosek z tych badań sprowadza się do spostrzeżenia, że nawilżenie skały lepiej ujawnia jej detale, a ponadto smak lizanej skały dostarcza pewnych wskazówek co do jej składu chemicznego; nawiasem mówiąc, taki sposób analizy jakościowej jest w naszych akademickich laboratoriach zabroniony...



W pokrewnej dziedzinie zdrowia publicznego międzynarodowy (USA, Korea Płd.) zespół badaczy został doceniony za skonstruowanie „Stanford Toilet” – urządzenia o oczywistym przeznaczeniu, ale wzbogaconego o elektronicznie sterowany analizator... przechwyconego materiału. Co ciekawe, nie uczynili tego znani ze skomplikowanych systemów toalet Japończycy, ale za to zbadali wpływ zależności między smakiem jedzenia a używaniem... elektronicznych pałeczek i słomek...

Dodajmy do tego IgNoble’a w kategorii literatury, którą odebrał międzynarodowy zespół badaczy analizujący samopoczucie osób powtarzających jedno słowo bardzo, bardzo wiele razy (w polskim języku zapewne mógłby to być obecnie np. zwrot „to znaczy” na początku niemal każdej wypowiedzi, zamiast niegdysiejszego „więc”).

Na pozostałe nagrody IgNoble spuśćmy w tym roku zasłonę miłosierdzia, a zamiast tego przytoczmy podane przez portal National Geographic Polska [3] krótkie zestawienie polskich sukcesów w tej dziedzinie: 1998 r. – nagrodzono 15 polskich kardiologów jako współautorów poświeconej zawałowi serca pracy, liczącej łącznie 978 autorów; 2001 r. – wyróżnienie uzyskał Wojciech Kapczuk w dziedzinie ekonomii, za pracę o związkach między datą śmierci i podatkiem od spadków, w 2019 r. – na IgNoble’a w dziedzinie biologii zasłużyli badacze z Uniwersytetu Gdańskiego – za badania magnetycznych różnic między martwymi i żywymi karaluchami. W ubiegłym, 2022 r. godni tego wyróżnienia okazali się badacze z Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, oczywiście w dziedzinie medycyny, za wykazanie pozytywnego wpływu lodów na samopoczucie pacjentów onkologicznych poddawanych radio- i chemioterapii, o czym pisaliśmy rok temu...

[1] <https://improbable.com/ig/winners/#ig2023>

[2] <https://www.palass.org/publications/newsletter/eating-fossils>

[3] <https://www.national-geographic.pl/artikul/ig-noble-2032-pryznane-wsrod-nagrodzonych-anty-noblem-sa-polacy-230915075948#ig-noble-2023-lista-zwyciezcow>

[4] I. Orlińska, K. Orliński, Chemiczne IgNoble, „Chemia w Szkole” 5 (2027) 6-11

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime

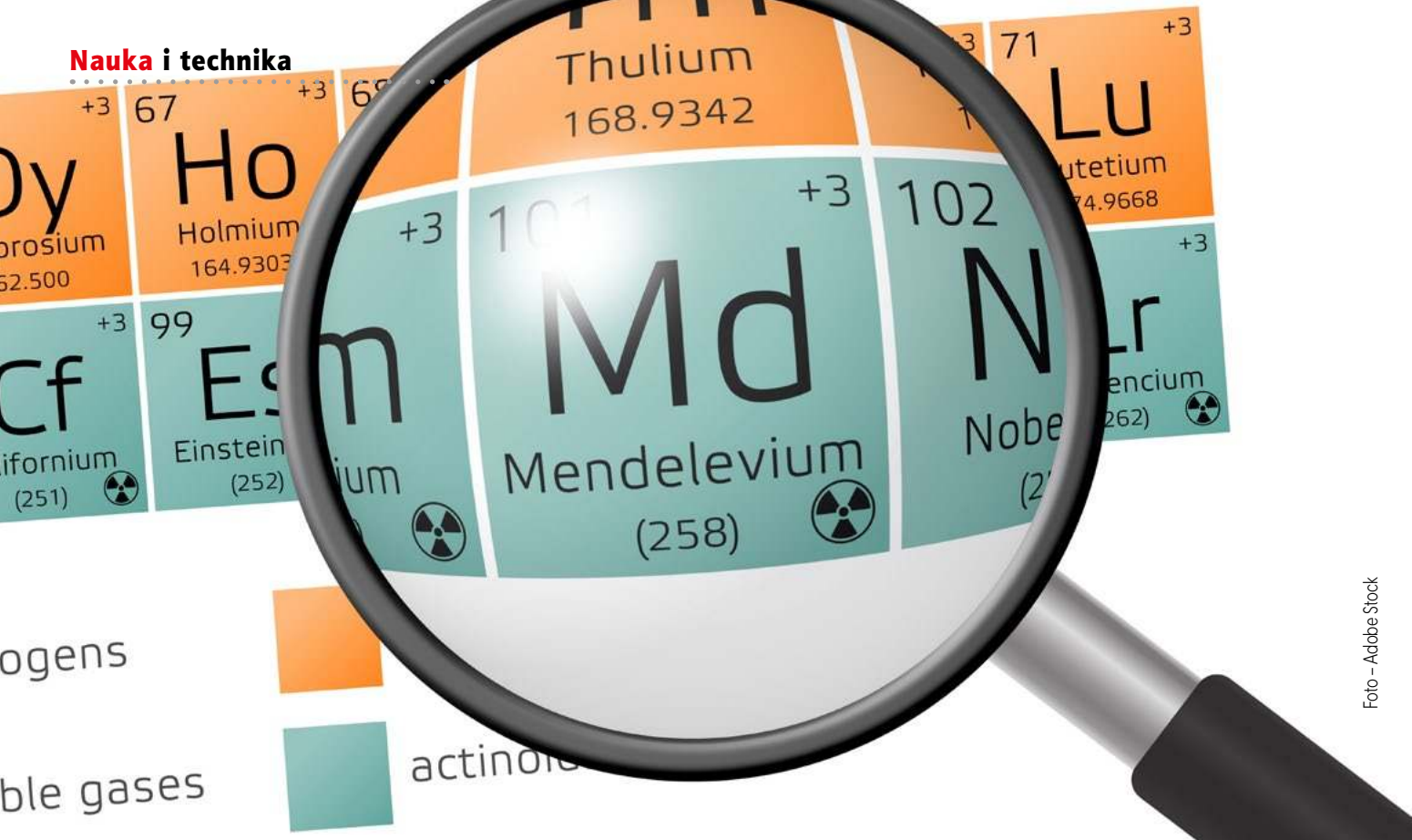


Foto – Adobe Stock

Czy aktynowce to pierwiastki pokrewne lantanowcom?

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Położenie aktynowców w układzie okresowym pierwiastków sugeruje twierdzącą odpowiedź na pytanie postawione w tytule artykułu. Szkolne podręczniki nie poświęcają wiele miejsca obu grupom, krótko określając je jako pierwiastki bloku f, co również potwierdzałoby ich pokrewieństwo. Jednak opis możliwy do przedstawienia uczniom, z natury uproszczony, pomija wiele faktów różniących obie rodziny. Jak na przykład wyjaśnić, że składnikiem blendy smolistej, z której Maria Skłodowska-Curie wyizolowała rad, jest tlenek o wzorze U_3O_8 ? Wartościowości uranu, wynoszące w tym związku VI i IV, ewidentnie nie pasują do nominalnego położenia tego pierwiastka w grupie 3 oraz pokrewieństwa z rzeczywiście trójwartościowymi lantanowcami.

W artykule [1] opisaliśmy pierwiastki ziem rzadkich, czyli skand, itr i lantanowce (La-Lu), ze szczególnym uwzględnieniem tych ostatnich. Przedstawiliśmy interesującą historię ich odkrywania, współczesne zastosowania oraz właściwości fizykochemiczne. Omówiliśmy także różne sposoby umieszczenia lantanowców w układzie okresowym wraz z faktami, które potwierdzają wybraną

lokalizację (co sprowadza się do odpowiedzi na pytanie, który z metali – lantan czy lutet – lepiej pasuje do grupy skandowców). Formuła niniejszego artykułu będzie analogiczna.

Kalendarium odkryć aktynowców

Historię poznania aktynowców można podzielić na kilka etapów. W pierwszym z nich, na przełomie wieków XVIII i XIX, w czasie, gdy powstawała nowoczesna chemia, odkryto uran i tor. Identyfikacja aktynu i protaktynu to następny przełom wieków, efekt pierwszych badań nad promieniotwórczością. Pierwiastki cięższe od uranu zostały zaś wyprodukowane podczas prac nad rozszczepieniem jąder atomowych i skonstruowaniem broni nuklearnej w latach 40-tych i 50-tych ubiegłego wieku. [2-5]

1789. Po kilku tysiącach lat obserwacji astronomicznych w Układzie Słonecznym pojawił się nowy obiekt. W roku 1781 sir William Herschel, przybyły z Hanoweru do Anglii muzyk i astronom-amator, odkrył nieznaną do tej pory planetę. Przyjęta nazwa – Uran – wynikała logicznie z greckiej mitologii: władca nieba Uranos był ojcem Kronosa (rzymskiego Saturna) i dziadkiem Zeusa (Jowisza). Niemiecki chemik **Martin Klaproth** 8 lat później zbadał blendę smolistą (inaczej smółkę uranową) znaną

w Rudawach (góry na pograniczu Czech i Niemiec, od bogactwa występujących tam rud zwane dawniej Górami Kruszcowymi) i odkrytemu w mineralu metalowi również nadał nazwę **uran**. Dopiero jednak po ponad 50 latach okazało się, że Klaproth otrzymał nie sam metal, tylko jeden z licznych tlenków uranu. Odkrycia zarówno planety, jak i nowego pierwiastka przyniosły przewrót w dotychczasowej wiedzy o świecie. Dzięki Uranowi Układ Słoneczny okazał się znacznie większy i bardziej złożony niż dotychczas sądzono: analiza zaburzeń ruchu nowej planety doprowadziła do odkrycia Neptuna, a perturbacje orbity tego ostatniego – Plutona i obiektów leżących za nim. Natomiast badania „promieni uranowych” zaowocowały opracowaniem współczesnego modelu budowy atomu i wyzwoleniem energii tkwiącej w jego jądrze.

1828. Jeden z najbardziej znanych chemików I połowy XIX wieku, **Jöns Jacob Berzelius** w roku 1815 ogłosił odkrycie nowego metalu znalezionej w gadolinicie. Ścisłej była to nieznana do tej pory ziemia (jak wtedy określano tlenek metalu), a sam metal otrzymał nazwę **tor** od imienia Thora, skandynawskiego boga gromu. Dziesięć lat później Berzelius odwołał odkrycie, dochodząc do wniosku, że wydzielona substancja była związkiem znanego już itru. Trzy lata później tor „narodził się” ponownie: Berzelius zbadał inny minerał i również wydzielił z niego tlenek metalu. Tym razem był pewny odkrycia, a nowemu pierwiastkowi ponownie nadał nazwę tor.

W historii odkryć aktywności nastąpiła długa, ponad 70-letnia przerwa. W tym czasie powstały pierwsze wersje tablicy układu okresowego pierwiastków. Tor osiągający

maksymalną wartościowość IV znalazł się w grupie z tytanem i cyrkonem. Jego właściwości dobrze odpowiadały lżejszym „krewniakom”, np. jak one tworzył trudno-
topliwy dwutlenek oraz czterochlorek. Za to uran sprawił kłopoty Mendelejewowi. Do tej pory uchodził za pierwiastek trójwartościowy z ciężarem atomowym (ówczesne określenie masy atomowej) wynoszącym 120. Wartość ta wymuszała jego lokalizację pomiędzy czterowartościową cyną a pięciowartościowym antymonem. Mendelejew doszedł do wniosku, że właściwości fizyczne uranu (wysoka gęstość – 19 g/cm^3) znacznie lepiej pasują do pierwiastków o największych ciężarach atomowych: wolframu, platyny czy złota. Właściwości chemiczne najlepiej zaś odpowiadały rodzinie chromowców (chrom, molibden i wolfram). Jednak ciężar atomowy to iloczyn ciężaru równoważnikowego (otrzymanego z pomiarów) oraz wartościowości. Mendelejew podwoił więc wartościowość uranu, co z kolei spowodowało, że z ciężarem atomowym wynoszącym 240 znalazł się on na samym końcu tablicy, jako najcięższy chromowiec w grupie VI. Późniejsze pomiary ciepła molowego potwierdziły taką wartość ciężaru atomowego uranu.

Oba metale nie miały dużych zastosowań. Związki toru wykorzystano do sporządzania siatek auerowskich do lamp gazowych (w mieszaninie ze związkami lantanowców, zwykle ceru). Związki uranu zaś, jak w antycznym Rzymie, służyły do barwienia na zielonożółty kolor szkła i ceramiki.

1899. W II połowie XIX wieku bardzo popularne stało się szkło uranowe, co spowodowało rozwój kopalni rud tego metalu. Z jednej z nich, położonej w czeskim Jachymowie, pochodziła porcja smółki uranowej, którą dostarczono do



Fot. 1. Martin Heinrich Klaproth (1743-1817), niemiecki chemik i aptekarz, odkrywca uranu, cyrkonu i ceru. Z prawej blenda smolistą z czeskiej kopalni w Sudetach (fot. Endres Pelka). Licencja Wikimedia Commons.



Fot. 2. Fluoryzujące szkło uranowe (Licencja Pixabay.com).

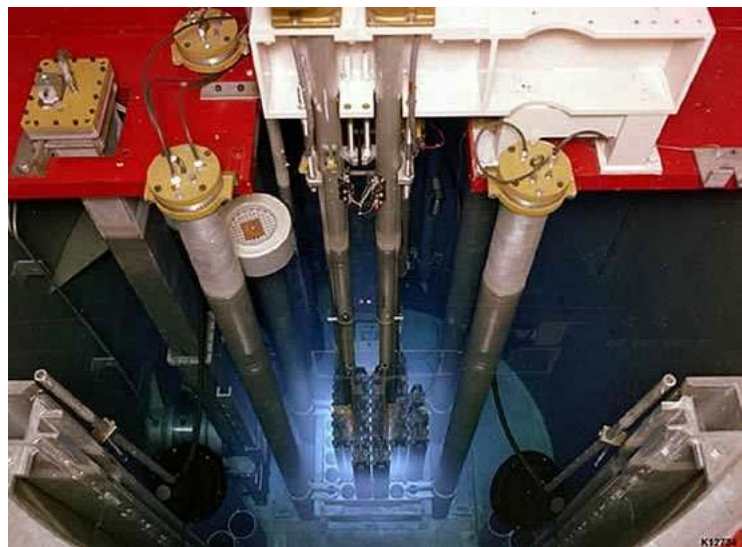
paryskiego laboratorium. Tam, w iście spartańskich warunkach, państwo Maria i Piotr Curie prowadzili badania nad promieniotwórczością zapoczątkowane odkryciem w roku 1896 „promieni uranowych” przez Henri Bequerela. Uczni rozdzielili smółkę uranową na frakcje i skoncentrowali badania na promieniotwórczych osadach zawierających rad i polon. Roztworem pozostałym po oddzieleniu osadów zajął się natomiast ich przyjaciel – młody francuski chemik **André-Louis Debierne**. Radioaktywny składnik wytrącał się z roztworu wraz z dodawanymi związkami lantanu, które służyły jako nośnik. Procedura taka jest często stosowana do wydzielania śladowych ilości substancji, która tworzy wspólne połączenia ze związkami innych pierwiastków o podobnych właściwościach. Debierne dowiódł, że jest to nowy pierwiastek i nadał mu nazwę **aktyn** (gr. *aktinos* = promień) w nawiązaniu do pochodzącej z łaciny nazwy radu. Pierwszą dostrzegalną porcję aktynu otrzymano dopiero w połowie ubiegłego wieku.

1918. Kolejny aktynowiec odkrywano kilka razy. W roku 1913 **Kazimierz Fajans** i **Otto Göhring** zidentyfikowali w produktach rozpadu naturalnego uranu jego krótko żyjący izotop o liczbie masowej wynoszącej 234 i nadali mu nazwę brevium (łac. *brevis* = krótki). W roku 1918 dwie grupy uczonych (**Lisa Meitner** i **Otto Hahn** w Niemczech oraz **Frederick Soddy** i **John Cranston** w Wielkiej Brytanii) odkryły znacznie dłuży żyjący izotop o liczbie masowej 231. Hahn dla nowego pierwiastka zaproponował nazwę protoaktyn (co z łaciny znaczy „przed aktynem”, ponieważ aktyn tworzy się w wyniku jego rozpadu). Mimo stwierdzenia chemicznej identyczności z wcześniej odkrytym brevium, przyjęła się skrócona nazwa **protaktyn**.

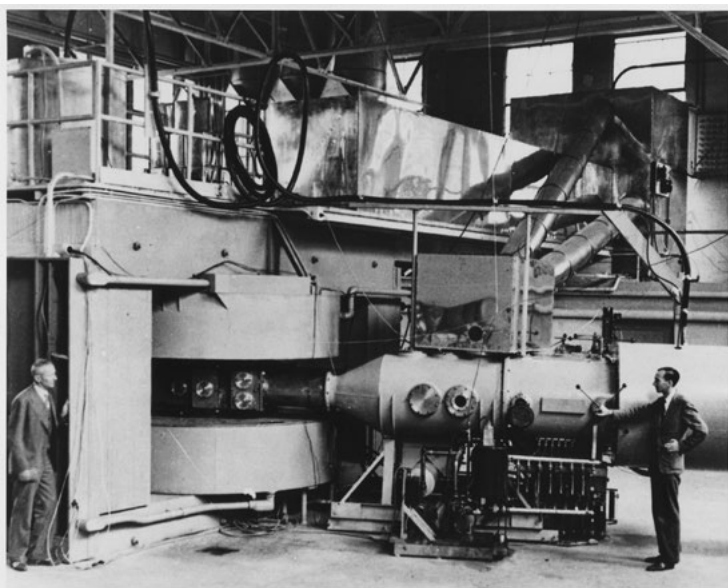
Z klasyfikacją nowych pierwiastków nie było kłopotów. Aktyn od początku wykazywał powinowactwo do związków lantanu, natomiast protaktyn osiągał wartościowość wynoszącą V. Metale trafiły zatem do grupy skandowców (aktyn) i wanadowców (protaktyn).

Kolejna przerwa w historii odkrywania pierwiastków potrwa tylko nieco ponad 20 lat. Na podstawie wyników doświadczenia Moseleya dowiedziano, że uran z 92 protonami w jądrze jest najcięższym istniejącym pierwiastkiem. Nastąpił rozwój techniki badawczej – skonstruowano akceleratory do przyspieszania cząstek. Po odkryciu sztucznej promieniotwórczości (Irène i Frédéric Joliot-Curie, 1932) włoski fizyk Enrico Fermi postanowił wytworzyć nowe izotopy promieniotwórcze przez naświetlanie próbek naturalnych pierwiastków neutronami. Prace uhonorowane Nagrodą Nobla w roku 1938, zakończyły się sukcesem, ale zagadkę stanowił uran. W wyniku jego napromieniowania powstawał cały szereg izotopów. Fermi sądził, że fakt ten oznacza wytworzenie pierwiastków o większej liczbie atomowej, lecz nie umiał dowieść swojego odkrycia. W latach 1938-39 wyjaśniono zaobserwowane fakty rozszczepieniem jąder uranu (Otto Hahn, Fritz Straßmann, Lise Meitner, Otto Frisch). Przed wybuchem II wojny światowej wiedziano już, że wynik przemiany zależy od energii pocisku oraz rodzaju jądra. Lżejszy izotop U-235 ulegał rozpadowi pod wpływem neutronów (najwydajniej przy użyciu cząstek spowolnionych, o energii kinetycznej porównywalnej z energią ruchu cząsteczek gazów w temperaturze pokojowej), natomiast cięższy izotop U-238 zwykle je pochłaniał (rozszczepienie tego nuklidu jest możliwe pod wpływem neutronów szybkich). Pierwsza przemiana niosła za sobą możliwość wykorzystania energii tkwiącej w jądrze atomu, natomiast drugi izotop zdawał się rzeczywiście przekształcać w kolejny pierwiastek. Jak jednak zidentyfikować jego promieniotwórczość wśród lawiny cząstek emitowanych przez pękające na kawałki jądra uranu-235?

1940. W odkryciu pierwiastka 93 pomógł przypadek. **Edwin McMillan** i **Philip Abelson** pracowali w Ra-



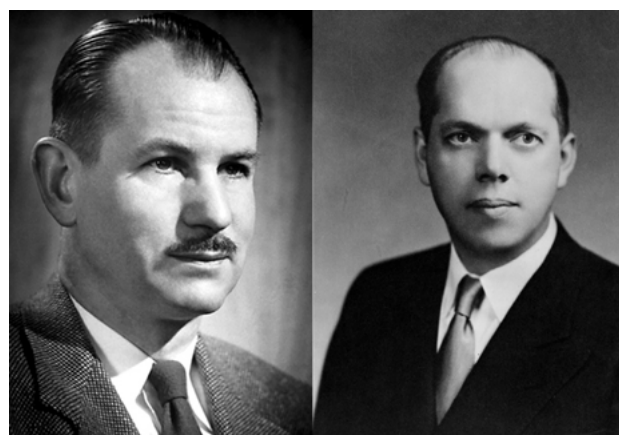
Fot. 3. Rdzeń reaktora jądrowego. Licencja Wikimedia Commons.



Fot. 4. Historyczny cyklotron, w którym dokonano syntezy kilku pierwszych pierwiastków transuranowych (University of California Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, sierpień 1939). Licencja Wikimedia Commons.

diation Laboratory na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley. Fizycy chcieli zmierzyć zasięg fragmentów rozpadających się jąder. W tym celu użyli pakietu bibulek papierosowych i na pierwszą kartkę nanieśli warstwę dwutlenku uranu. Po zakończeniu naświetlania próbki neutronami badali poszczególne bibulki, na których zatrzymywały się wylatujące odłamki (te o większej energii przenikały głębiej). Na drugiej kartce stwierdzili nieoczekiwaną radioaktywność, którą wytłumaczono następująco: izotop uranu-238 pochłania neutron i zwiększa liczbę masową do 239, a następnie w wyniku rozpadu beta minus tworzy się izotop pierwiastka 93. Był to pierwszy krok w świat **pierwiastków transuranowych**, czyli leżących w tablicy Mendelejewa za uranem, Laboratorium Radiacji stało się zaś miejscem „narodzin” również wielu następnych (obecnie nosi nazwę **Lawrence Berkeley National Laboratory**). Nowy pierwiastek otrzymał nazwę **neptun**, przez analogię do kolejnej za Uranem planety Układu Słonecznego.

1941. Otrzymany izotop neptunu ulegał przemianie beta minus, co oznaczało, że i tym razem powstaje nowy pierwiastek. **Pluton** (nazwa pochodzi od następnej za Neptunem planety, obecnie zdegradowanej do roli planety karłowatej) został zidentyfikowany przez **Glena Seaborga wraz z zespołem badawczym** (oprócz Seaborga, najbardziej znanym członkiem grupy był **Albert Ghiorso**, współodkrywca aż 12 pierwiastków cięższych od uranu). Po stwierdzeniu, że izotop plutonu-239 również jest materiałem rozszczepialnym, przystąpiono do prac nad otrzymaniem większej jego ilości. Badania zostały objęte tajemnicą i świat dowiedział się o plutonie dopiero po zakończeniu II wojny światowej. Realizowany w ramach Projektu Manhattan *Plutonium Project* zakończył się skonstruowaniem bomby zrzuconej na Nagasaki. Pluton, jako materiał rozszczepialny, posiada wielką przewagę nad uranem – zamiast mozolnego rozdzielania izotopów U-235 i U-238 metodami wykorzystującymi drobną różnicę mas ich sześćfluorków, nowy pierwiastek można oddzielić od uranu i neptunu na drodze reakcji chemicznych (w odpowiednio prowadzonej przemianie jądrowej powstaje tylko izotop Pu-239).



Fot. 5. Odkrywcy neptunu: z lewej Edwin Mattison McMillan (1907-91), z prawej Philip Hauge Abelson (1913-2004). Licencja Wikimedia Commons.

1944. Podczas badań nad pierwiastkami 93 i 94 stwierdzono odstępstwa od prawa okresowości – neptun i pluton nie wykazywały cech, które musiałyby posiadać jako metale z grup 7 i 8, natomiast były podobne do uranu. Zespół Seaborga, nazwanego później „ojcem transuranowców”, wyprodukował dwa kolejne pierwiastki naświetlając uran i pluton cząstkami alfa przyspieszonymi w cyklotronie. I one również nie zachowywały się jak członkowie grup 9 i 10, do których formalnie należały, chemicy nie mogli więc ich wydzielić. Dopiero sugestia Seaborga, że pierwiastki poczynając od aktynu tworzą analogiczny do lantanowców szereg, rozwiązała problem. Zastosowanie jako nośników związków lantanowców pozwoliło na wydzielenie najpierw porcji pierwiastka 96, a potem 95. Pierwszy z nich otrzymał nazwę **kiur** dla uczczenia małżonków Curie (jako analog lantanowca gadolinu, nazwanego na cześć odkrywcy pierwszego pierwiastka ziem rzadkich – Johana Gadolina). Nazwa drugiego – **ameryk** – nawiązuje z kolei do położonego nad nim europu. O obu pierwiastkach świat także dowiedział się dopiero po zakończeniu wojny.

1949-50. Zespół Seaborga perfekcyjnie opanował technikę operowania mikrogramowymi ilościami substancji, konstruując do pracy sprzęt laboratoryjny, którym posługiwano się pod mikroskopem (np. próbówki o pojemności tysięcznej części milimetra sześciennego). Chromatografia jonowymienna, przystosowana do rozdzielania lantanowców, została udoskonalona w takim stopniu, że stała się możliwa identyfikacja pojedynczych atomów. Czas po odkryciu ameryku i kiuru przeznaczono na syntezę większych porcji nowych pierwiastków tak, aby użyć ich w roli tarczy. Technologia bombardowania cząstkami alfa była już opracowana i sukcesy pojawiły się planowo. W końcu roku 1949 wyprodukowano pierwiastek 97, a na początku 1950 – 98. Pierwszy z nich otrzymał nazwę **berkel** (od lokalizacji laboratorium), drugi – **kaliforn** (od nazwy stanu). Podczas wyboru nazw ponownie odwołano się do pokrewieństwa z lantanowcami. Nad berkelem leży terb, którego nazwa pochodzi od kopalni Ytterby, miejsca znalezienia minerałów, w których odkryto liczne lantanowce



Fot. 6. Rok 1946, same sławy w laboratorium w Berkeley. Od lewej: Ernest Lawrence (wynalazca cyklotronu), Glenn Seaborg („ojciec transuranowców”) i Robert Oppenheimer (dyrektor Projektu Manhattan). Licencja Wikimedia Commons.

(w Berkeley zaś wyprodukowano transuranowce), natomiast nazwą kaliforn fizycy chcieli pokazać, że trudy otrzymania nowego pierwiastka były tak wielkie, jak zmagania XIX-wiecznych osadników w drodze do Kalifornii (nazwa odpowiadającego lantanowca – dysproz – oznacza z greckiego „trudny do otrzymania”).

Szczególnie wielkim osiągnięciem była identyfikacja kalifornu, do której wystarczyło zaledwie około 5000 atomów. Jednak fakt ten oznaczał, że w najbliższym czasie nie będzie wystarczającej ilości materiału do produkcji następnych transuranowców.

1952. W próbkach pyłów zebranych po teście bomby termojądrowej Ivy Mike na atolu Eniwetok stwierdzono obecność nieznanych jeszcze, bardzo ciężkich izotopów plutonu. Okazało się, że w gigantycznym strumieniu neutronów generowanych podczas wybuchu (porównywalnym z tym, który występuje przy eksplozjach gwiazd) uran od razu pochłania wiele tych cząstek, a późniejsza sekwencja rozpadów beta minus prowadzi do powstania jąder o coraz większych liczbach atomowych. Zachęcony rezultatami analiz, zespół Seaborga (we współpracy z grupami badawczymi z Narodowego Laboratorium Argonne i Laboratorium Naukowego w Los Alamos) przerobił tony stopionej rafy koralowej, w efekcie czego wykryto wszystkie dotychczas otrzymane transuranowce oraz dwa kolejne. Nowe pierwiastki zidentyfikowano na podstawie analizy około 200 atomów, czyli liczby znacznie mniejszej niż w przypadku kalifornu. Pierwiastek 99 otrzymał nazwę **einstein** (w roku 1955, po śmierci Alberta Einsteina), a 100 – **ferm** (na cześć zmarłego w roku 1954 Enrico Fermiego).

1955. Po kilku latach fizycy dysponowali około miliardem atomów einsteinu wytworzonego już w pokojowy sposób. Cały zapas naniesiono na złotą folię, którą poddano naświetlaniu cząstkami alfa. Trafione jądra wylatywały z tarczy i zatrzymywały się na drugiej folii. Następnie przy pomocy chromatografii jonowymiennej wyodrębnia-

no powstałe atomy produktów reakcji i identyfikowano je na podstawie aktywności promieniotwórczej. W kilku pierwszych eksperymentach otrzymano łącznie 17 atomów pierwiastka 101. W dalszych doświadczeniach zbadano niektóre własności chemiczne **mendelegu** (nazwę nadano na cześć twórcy układu okresowego) dysponując zaledwie setką jego atomów.

1958. Atomy pierwiastka 101 liczono na sztuki, więc możliwości dotychczasowej metody syntezy najcięższych pierwiastków ostatecznie się wyczerpały. Rozwiązaniem okazało się zwiększenie masy pocisków. Dzięki temu zamiast tarczy z praktycznie nieistniejących najcięższych transuranowców, można było użyć pierwiastków lżejszych (dostępnych w dużych ilościach i mających długi czas życia lub nawet trwałych, niepromieniotwórczych), a protony „dokładać” do jądra od razu w większej liczbie. Przystosowano więc akceleratory oraz sposoby wykrywania produktów i wypróbowano nową metodę, najpierw do syntezy już znanych pierwiastków.

Do tej pory transuranowce powstawały w Berkeley. W roku 1957 wszystkich zaskoczył więc komunikat międzynarodowego zespołu o syntezie pierwiastka 102 w Instytucie Nobla w Sztokholmie. **Nobel** miał powstać w wyniku bombardowania kiuru-244 jądrami węgla-13. Grupa Seaborga oraz radzieckie laboratorium Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej nie potwierdziły doniesienia i wkrótce z nobla zostało – jak żartowano – tylko *no*. Rywalizujące zespoły próbowały otrzymać pierwiastek 102 stosując różne kombinacje tarcz i pocisków. Ostatecznie przyjęto rok 1958 jako datę powstania nobla (zachowano nazwę), a miejscem narodzin ponownie stało się laboratorium w Berkeley (choć pierwsza nie budząca wątpliwości synteza pierwiastka 102 została wykonana w roku 1966 w Dubnej).

1961. W Berkeley został także wyprodukowany ostatni aktywnowiec. Pierwiastek 103 powstał w wyniku bombardowania kalifornu jądrami boru (różne kombinacje izotopów). Nowy pierwiastek otrzymał nazwę **lorens** (po polsku, w innych językach jest to lawrencjum) na cześć Ernesta Lawrence’a, konstruktora cyklotronu. Synteza ostatniego aktywnowca to jednak dopiero początek rozwoju **technologii ciężkich jonów**, która obecnie z powodzeniem jest stosowana do produkcji najcięższych pierwiastków.

Zasoby, produkcja, zastosowania i zagrożenia

Pośród aktywnowców jedynie tor i uran znajdują się w powierzchniowej warstwie Ziemi w ilościach porównywalnych z innymi pierwiastkami, odpowiednio: tor – $7 \cdot 10^{-4}\%$ i 38. miejsce na liście rozpowszechnienia (2 razy mniej niż ołowiu), uran – 55. miejsce i $2 \cdot 10^{-4}\%$ (zawartość zbliżona do bromu i argonu). [6]. Aktyn i protaktyn są członkami naturalnych szeregów promieniotwórczych wywodzących się z długożyciowych izotopów Th-232, U-238 i U-235. Ich zawartość określa równowaga promieniotwórcza ustalająca się w ciągu milionów lat w szeregach. W tonie rudy uranu, najbogatszym źródle aktywnowców, znajduje

się jedynie około 0,2 g protaktynu i tylko 0,2 mg aktynu. W roku 1942 odkryto, że także neptun i pluton występują w śladowych ilościach w rudach uranu. Ich obecność jest efektem reakcji pochłaniania neutronów (pochodzących z nielicznych, samorzutnych rozszczepień jąder uranu, promieniowania kosmicznego lub wydzielanych przez lekkie pierwiastki w wyniku bombardowania cząstkami alfa) przez jądra izotopu U-238 i następujące po nich rozpady beta minus. W rejonach prób z bronią jądrową stwierdzono również obecność kilku następnych transuranowców. [5]

Na skalę przemysłową wydobywane są rudy toru i uranu. Głównym źródłem pierwszego z nich jest **piasek monacytowy** zawierający także liczne lantanowce. Oprócz **blendy smolistej** (inna nazwa **smółka uranowa**), która odegrała tak ważną rolę w rozwoju nauki o budowie materii, pozostałe eksploatowane minerały uranu to **uraninit** i **karnotyt**. Do lat 40-tych XX wieku rudy uranu wydobywano prawie wyłącznie w celu otrzymania z nich radu (używanego do leczenia nowotworów) oraz uzyskiwania barwnika do szkła i ceramiki, sam zaś uran stanowił jedynie produkt uboczny. Obecnie eksploatowane są nawet bardzo ubogie złoża, ale zwykle kryteria ekonomiczne nie stosują się do tak ważnego strategicznego surowca. Polskie kopalnie uranu w Sudetach (czynne do lat 70-tych ubiegłego wieku) zapisały ciemną kartę w naszej historii – w latach 40-tych więźniowie polityczni i przymusowi robotnicy wydobywali w nich rudę, której użyto do produkcji sowieckich bomb atomowych.

Główni producenci uranu to Kazachstan, Kanada, Namibia i Australia, a toru – Indie. Poziom produkcji koncentratów uranu sięga 50-60 tys. ton, natomiast toru – kilku

tysięcy. [6, 7] Metaliczny tor i uran otrzymuje się w wyniku elektrolizy stopionych kompleksowych fluorków lub też przez redukcję tlenków wapniem albo magnezem. Rozdzielenie izotopów uranu to proces tak wymagający pod względem wyposażenia i *know how*, że tylko nieliczne państwa są go w stanie przeprowadzić. Wykorzystuje się w nim niewielkie różnice właściwości fizycznych sześciofluorku uranu UF_6 tworzonego przez izotopy U-238 i U-235. Otrzymywanie aktynu i protaktynu z rudy jest nieopłacalne ekonomicznie, na cele badań naukowych potrzebne ilości wytwarza się przez naświetlanie neutronami radu i toru w reaktorze jądrowym. Pozostałe aktynowce są uzyskiwane w wyniku przeróbki zużytego paliwa jądrowego z reaktorów. Lżejsze transuranowce produkuje się w ilościach kilogramowych, natomiast ostatnim pierwiastkiem, dla którego dostępne są dostrzegalne próbki o miligramowej masie jest einstein (pojawiają się również doniesienia o produkcji mikrogramowych ilości fermu). Z transuranowców w największych ilościach otrzymywany jest pluton będący materiałem rozszczepialnym (izotopy Pu-239 i Pu-241) – szacuje się, że w ilościach nawet kilku ton rocznie, a zasoby wynoszą około kilkunastu ton.

Główne zastosowanie uranu to energetyka i broń jądrowa. Zubożony uran (po oddzieleniu rozszczepialnego izotopu U-235) jest słabo promieniotwórczym metalem o dużej gęstości i w takiej postaci używany jako zamiennik ołowiu do konstrukcji pojemników na substancje radioaktywne i jako rdzenie pocisków przeciwpancernych. Tor stosuje się jako dodatek stopowy, ale i on stanowi przyszłościowe źródło energii (reaktory powielające, w których z naturalnego Th-232 tworzy się rozszczepialny izotop



Fot. 7. Eksplozja bomby wodorowej Ivy Mike o mocy 10 Mt (1 listopada 1952, atol Eniwetok). W pozostałościach po wybuchu wykryto m.in. einstein i ferm. Licencja Wikimedia Commons.



Fot. 8. Albert Ghiorso wraz z zespołem uzupełniają układ okresowy pierwiastków o najcięższy aktynowiec (Berkeley, 1961). Licencja Wikimedia Commons.

U-233). Dwutlenek toru ThO_2 to wysokotopliwy materiał ceramiczny. Oprócz izotopów plutonu stosowanych jako materiał rozszczepialny, pozostałe transuranowce używane są w czujnikach dymu (Am-241), licznikach przepływu, grubościomierzach, ogniwach o długim czasie życia (np. do zasilania rozruszników serca i sond kosmicznych – Cm-242, Pu-238) oraz jako źródła promieniowania, w tym neutronowego (Cf-252). [9]

Głównym zagrożeniem, jakie niesie kontakt z aktynowcami jest wydzielane przez nie promieniowanie jonizujące. Z tego względu wyeliminowano z naszego otoczenia związki uranu (np. szkło uranowe) i toru, choć oba z nich są materiałami słabo promieniotwórczymi. Aktynowce, a zwłaszcza transuranowce, szczególnie łatwo wbudowują się w tkankę płuc i kości, wywołując nowotwory tych narządów. Pluton zaliczany jest do substancji o największej toksyczności – dawka ułamka miligrama jest śmiertelna. Oprócz zagrożeń związanych z promieniowaniem, aktynowce, podobnie do innych metali ciężkich, wykazują ogólne szkodliwe działanie na organizmy żywe.

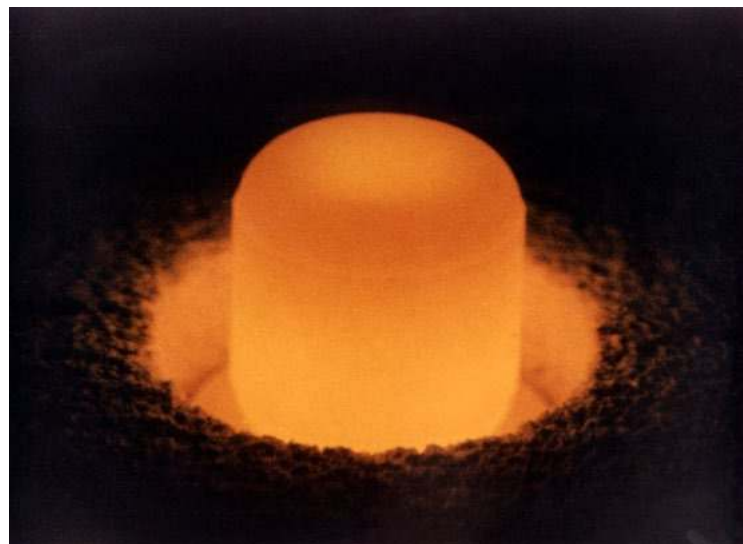
Właściwości fizykochemiczne

Ze względu na emitowane promieniowanie, dogodniej jest eksperymentować z mili- lub mikrogramowymi próbkami aktynowców, nawet gdy są dostępne większe ilości danego pierwiastka. W przypadku najcięższych aktynowców ich atomy nadal jeszcze liczy się na sztuki i warunki doświadczeń muszą być dostosowane do takich ilości substratów. Dzięki badaniom współstrącaniu, łączenia się z innymi pierwiastkami, adsorpcji na powierzchniach oraz wbudowywania atomów w sieci krystaliczne pokrewnych związków, uczeni poznają właściwości pierwiastków, których nikt jeszcze nie widział (i raczej nieprędko zobaczy). W jeszcze większym stopniu dotyczy to **transaktynowców**, czyli pierwiastków o liczbach atomowych 104-118.

Reakcje uranu i toru, pierwiastków znanych od około 200 lat, nie kryją już większych tajemnic. Ich właściwości dość dobrze pasują do grup 4 i 6, choć są bardziej reaktywne i łatwiej topliwe niż lżejsze metale z tych rodzin. Dotyczy to zwłaszcza uranu, który w podwyższonej temperaturze zapala się w powietrzu, reaguje z azotem i rozkłada parę wodną z wydzielaniem wodoru. Rozdrobniony uran jest bardzo aktywny chemicznie nawet w temperaturze pokojowej. Reaktywność metalicznego uranu jest powodem tego, że w prętach paliwowych używa się zwykle jego związków, np. dwutlenku UO_2 lub węgla UC , nie zaś wolnego pierwiastka. Spośród transuranowców najlepiej poznano właściwości plutonu, chemicy i fizycy wiedzą o nim więcej, niż o wielu od dawna znanych pierwiastkach, które jednak nie znalazły jak dotąd szerszych zastosowań i w konsekwencji nie są szczegółowo badane. [5, 9, 10, 11]

Omawiając własności fizykochemiczne aktynowców należy pamiętać, że przytaczane w literaturze dane są wiarygodne dla metali, dla których otrzymano mierzalne wagowo próbki i można było oznaczyć np. temperaturę topnienia czy strukturę sieci krystalicznej. Właściwości niektórych związków najcięższych pierwiastków oszacowano porównując ich zachowanie z zachowaniem analogicznych połączeń lżejszych pierwiastków z tej samej grupy, np. badając adsorpcję na powierzchniach.

Wygląd aktynowców nie odbiega od wizerunku przeciętnego metalu: mają srebrzysty połysk, są dość twarde i kowalne. Najwyższe temperatury topnienia posiadają tor (1750°C) i protaktyn (1550°C), najniższe zanotowano dla neptunu i plutonu (640°C). Gęstości aktynowców są większe niż lantanowców (przekraczają 10 g/cm^3), uran, neptun i pluton należą do metali o największych gęstościach w układzie okresowym (ponad 19 g/cm^3). Charakterystyczną cechą większości aktynowców jest występowanie w kilku odmianach alotropowych pomiędzy temperaturą pokojową a temperaturą topnienia, np. pluton posiada ich



Fot. 9. Próбка dwutlenku plutonu (izotop Pu-238) świeci w ciemności rozgrzana własnym promieniowaniem. Licencja Wikimedia Commons.



Fot. 10. Barwne związki neptunu i plutonu. Licencja Wikimedia Commons.

aż sześć. Elektroujemności metali od aktynu do plutonu zawierają się w przedziale 1,2-11,4, jedynie dla uranu wynosi ona 1,7. Wartości dla lżejszych aktynowców nie odbiegają zatem od wartości elektroujemności dla lantanowców (1,1-1,2). Najtrwalsze wartościowości aktynowców regularnie rosną od aktynu (III) do uranu (VI), a następnie również regularnie maleją do wartościowości wynoszącej III (patrz: Tabela 1). Szczególnie pierwiastki od uranu do ameryku występują na kilku stopniach utlenienia. Dla niższych stopni utlenienia stwierdzono istnienie w roztworach wodnych prostych kationów aktynowców (w środowisku o odczynie silnie kwasowym nawet Th^{4+}), dla wyższych – jonów złożonych, np. uranylowego UO_2^{2+} (analogiczne drobinę tworzą neptun, pluton i ameryk).

Krewniacy czy też nie?

W artykule [1] rozważaliśmy, który z lantanowców – lantan czy lutet – lepiej pasuje do grupy skandowców (czy jego właściwości odpowiadają leżącym nad nim skandowi i itrowi oraz czy zachowane są tendencje dające się zaobserwować w grupach i okresach układu okresowego pierwiastków). Wybór jednego z nich równocześnie określa przynależność do grupy skandowców aktynu albo lorensu, choć dla tego ostatniego nie posiadamy jeszcze zbyt wielu danych doświadczalnych. „Lepszym” skandowcem wydaje się lutet, co oznacza, że pod nim powinien znaleźć się lorens. Niżej przytoczymy argumenty świadczące o tym,

że lantanowce i aktynowce są rzeczywiście spokrewnione ze sobą oraz te, które dowodzą ich odrębności.

Konfiguracja elektronowa. W Tabeli 1. przedstawiliśmy konfiguracje elektronowe lantanowców i aktynowców. W przypadku tych ostatnich należy pamiętać, że dla najcięższych brak jest danych doświadczalnych (spektroskopowych i magnetycznych) potwierdzających zapisaną konfigurację, a ona sama została wyliczona. Różnica energii poziomów 5f i 6d aktynowców jest mniejsza niż poziomów 4f i 5d lantanowców – porównywalna z energią wiązań chemicznych. Kolejność obsadzenia może zatem być odmienna nawet w różnych związkach chemicznych i dla różnych stopni utlenienia. Ponadto elektrony 5f są słabiej ekranowane niż elektrony 4f lantanowców i w rezultacie bardziej podatne na wpływ czynników zewnętrznych, o czym świadczą liczne wartościowości przyjmowane szczególnie przez lżejsze aktynowce.

Konfiguracje elektronowe aktynowców wykazują analogię z konfiguracjami lantanowców, zwłaszcza dla pierwiastków od plutonu do lorensu. Zbieżność konfiguracji jest widoczna również dla lantanu i aktynu. Tor posiada taką samą konfigurację, jak pierwiastki grupy 4., do której był zaliczany w XIX wieku (wraz z cerem). Największe różnice występują dla protaktynu, uranu i neptunu, które to pierwiastki – w przeciwieństwie do odpowiadających im lantanowców – zachowują elektron na orbitalu d. Porównanie konfiguracji elektronowych świadczy jednak o pokrewieństwie obu grup.

Wartościowości i właściwości chemiczne. Podstawowa wartościowość lantanowców wynosi III, jedynie kilka z nich przyjmuje również inne (IV dla ceru i terbu oraz II dla europu i iterbu, fakt ten jest spowodowany dążeniem do osiągnięcia trwałych konfiguracji elektronowych). Analiza wartościowości osiąganych przez aktynowce nie potwierdza dużego pokrewieństwa obu rodzin, zwłaszcza w przypadku lżejszych pierwiastków. Ze względu na właściwości chemiczne aktynowce można podzielić na trzy grupy:

1. Pierwiastki od aktynu do uranu. Trwałe wartościowości monotonicznie rosnące od III do VI uzasadniają ich przydzielenie do grup 3, 4, 5 i 6 we wczesnych wersjach tablicy Mendelejewa. Aktyn, tor, protaktyn i uran mają więcej wspólnych cech z odpowiadającymi im skandowcami, tytanowcami, wanadowcami i chromowcami (zwłaszcza leżącymi w okresie 6.) niż z pozostałymi aktynowcami.

2. Pierwiastki od neptunu do ameryku – **uranowce**. Trzy pierwsze transuranowce są bardziej podobne do uranu niż do metali z grup 7., 8. i 9. i do pozostałych aktynowców.

3. Pierwiastki od kiuru do lorensu – **kiurowce**. Malejące trwałe wartościowości od uranu (VI) do ameryku (III) powodują, że od kiuru zarysowuje się podobieństwo do leżących w okresie 6 lantanowców. Kiurowce wykazują wiele cech wspólnych ze sobą oraz położonych nad nimi cięższymi lantanowcami z grupy itru (itr oraz pierwiastki od gadolinu do lutetu wykrywane są wspólnie w toku analizy). Wśród dominującej dla kiurowców wartościowości wynoszącej III, wyróżnia się nobel z wartościowością równą II, co jest jednak spowodowane dążeniem do osiągnięcia

Tabela 1. Konfiguracje elektronowe lantanowców (oznaczenie Ln) i aktynowców (oznaczenie An) oraz wartościowości aktynowców (pogrubioną czcionką odznaczono najtrwalsze wartościowości).

Konfiguracja atomu Ln	Konfiguracja atomu An	Wartościowość An
$_{57}\text{La}$: $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$_{89}\text{Ac}$: $[\text{Rn}]6d^1 7s^2$	III
$_{58}\text{Ce}$: $[\text{Xe}]4f^2 6s^2$ lub $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ (według [10])	$_{90}\text{Th}$: $[\text{Rn}]6d^2 7s^2$	III, IV
$_{59}\text{Pr}$: $[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$_{91}\text{Pa}$: $[\text{Rn}]5f^2 6d^1 7s^2$	IV, V
$_{60}\text{Nd}$: $[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$_{92}\text{U}$: $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$	III, IV, V, VI
$_{61}\text{Pm}$: $[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$_{93}\text{Np}$: $[\text{Rn}]5f^4 6d^1 7s^2$	III, IV, V, VI, VII
$_{62}\text{Sm}$: $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$_{94}\text{Pu}$: $[\text{Rn}]5f^6 7s^2$	III, IV , V, VI, VII
$_{63}\text{Eu}$: $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$_{95}\text{Am}$: $[\text{Rn}]5f^7 7s^2$	III , IV, V, VI, VII
$_{64}\text{Gd}$: $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$_{96}\text{Cm}$: $[\text{Rn}]5f^7 6d^1 7s^2$	III , IV
$_{65}\text{Tb}$: $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$_{97}\text{Bk}$: $[\text{Rn}]5f^9 7s^2$	III , IV
$_{66}\text{Dy}$: $[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$_{98}\text{Cf}$: $[\text{Rn}]5f^{10} 7s^2$	II, III , IV
$_{67}\text{Ho}$: $[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$_{99}\text{Es}$: $[\text{Rn}]5f^{11} 7s^2$	II, III
$_{68}\text{Er}$: $[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$_{100}\text{Es}$: $[\text{Rn}]5f^{12} 7s^2$	II, III
$_{69}\text{Tm}$: $[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$_{101}\text{Md}$: $[\text{Rn}]5f^{13} 7s^2$	II, III
$_{70}\text{Yb}$: $[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$_{102}\text{No}$: $[\text{Rn}]5f^{14} 7s^2$	II , III
$_{71}\text{Lu}$: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$_{103}\text{Lr}$: $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^1 7s^2$	III

trwałej konfiguracji elektronowej jonu No^{2+} ($[\text{Rn}]5f^{14}$), podobnie jak dla leżącego wyżej iterbu (Yb^{2+} : $[\text{Xe}]4f^{14}$). Właściwości nobla wydają się ponadto bardziej zbliżone do właściwości wapniowców niż do pozostałych kiurów.

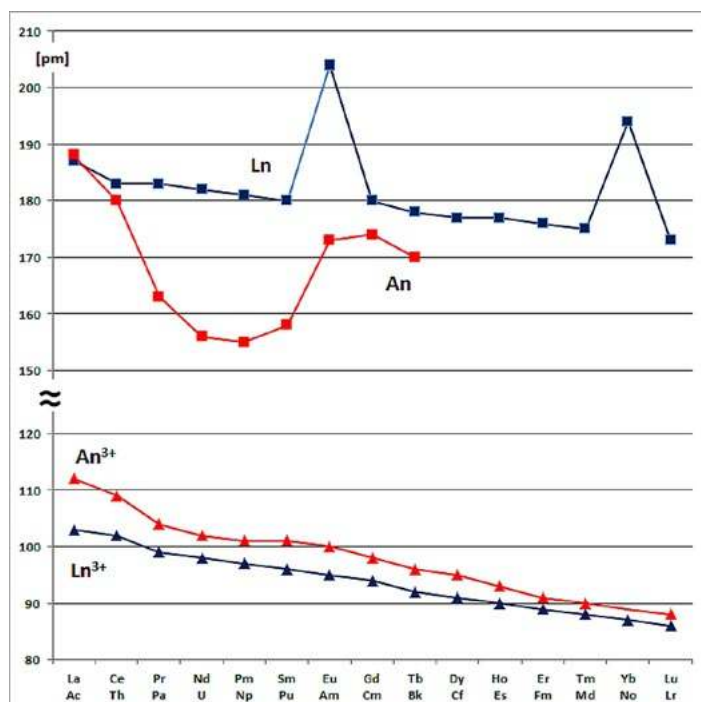
Rosnące pokrewieństwo w szeregach aktynowców i lantanowców umożliwiło zastosowanie tych ostatnich jako nośników do wydzielenia otrzymanych transuranowców (patrz historia odkrycia ameryku i kiuru). Jednak różnicowanie przyjmowanych wartościowości i właściwości chemicznych aktynowców powodują ich względnie łatwą separację (np. podczas przeróbki zużytego paliwa jądrowego), w przeciwieństwie do znanych problemów z rozdzielaniem mieszanin związków lantanowców. Aktynowce łatwiej niż lantanowce tworzą związki kompleksowe, co wiąże się z mniejszym ekranowaniem elektronów podpowłoki 5f w porównaniu z 4f lantanowców i ich większą dostępnością dla ligandów.

Właściwości spektroskopowe i magnetyczne. Elektrony z podpowłok 4f i 5f odpowiadają za charakterystyczne cechy widm optycznych i własności magnetyczne lantanowców i aktynowców. Podobnie jak w przypadku lantanowców, związki aktynowców są barwne (z wyjątkiem tych jonów, które posiadają powłoki elektronowe o konfiguracji $5f^0$, $5f^7$ i $5f^{14}$). W przypadku lantanowców zabarwienie jest praktycznie niezależne do rodzaju anionu soli oraz obecności ligandów. Pochłanianie światła wiąże się z przejściami w podpowłocę 4f, głęboko ukrytej wewnątrz

jonu i izolowanej od wpływu pola ligandów znacznie lepiej niż elektrony podpowłoki d jonów metali zewnątrzprzejściowych. Elektrony podpowłoki 5f aktynowców są słabiej ekranowane i łatwiej dostępne, ale barwy także ich związków praktycznie zależą tylko od rodzaju kationu. Podobnie do lantanowców, aktynowce również wykazują własności paramagnetyczne (oprócz atomów i jonów z zamkniętą podpowłoką f).

Kontrakcja i własności fizyczne. Charakterystyczną cechą lantanowców jest **kontrakcja lantanowcowa**, czyli stopniowe zmniejszanie rozmiarów atomów i jonów wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka. Powodem wystąpienia efektu jest brak rozbudowy nowej powłoki przez przybywające elektrony (podpowłoka 4f jest dopiero trzecia od zewnątrz). Wzrastający ładunek jądra powoduje za to coraz silniejsze przyciąganie elektronów (prawo Coulomba) i – jako konsekwencję – kurczenie się atomów.

Na krzywej (patrz: Rysunek 1.) łączącej wartości kolejnych promieni atomowych lantanowców (określonych jako odległość pomiędzy jądrami atomów w sieci krystalicznej) znajdują się dwa maksima – dla europu i iterbu. Powodem jest tworzenie przez te pierwiastki luźniejszej struktury krystalicznej (regularnej przestrzennie centrowanej) niż przez inne lantanowce (przeważnie heksagonalnej). Porównanie z konfiguracjami elektronowymi pozwala zauważyć, że maksima odpowiadają konfiguracjom walencyjnym $4f^7 6s^2$ i $4f^{14} 6s^2$, czyli połowicznie i całkowicie

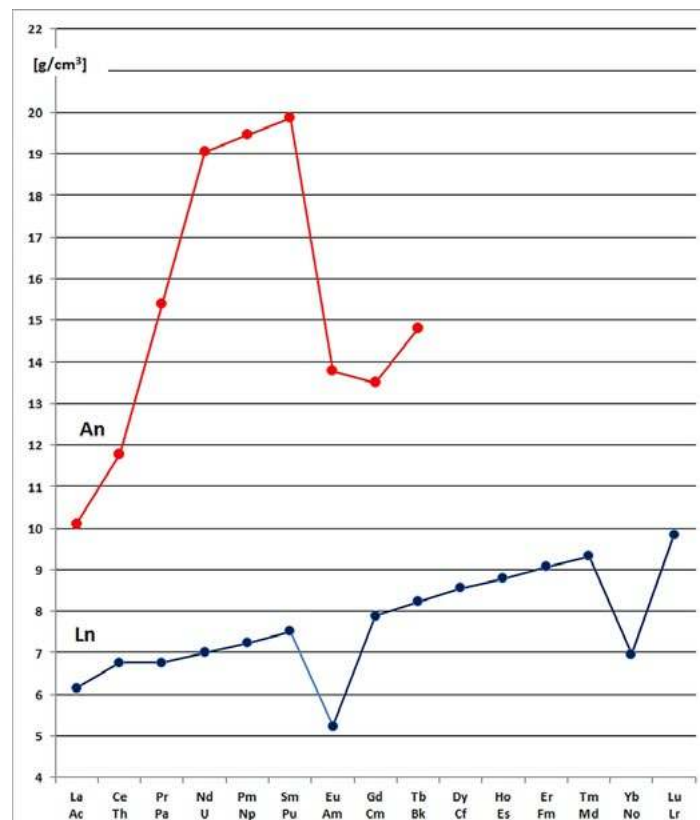


Rys. 1. Promienie atomowe i jonowe lantanowców (Ln) i aktynowców (An).

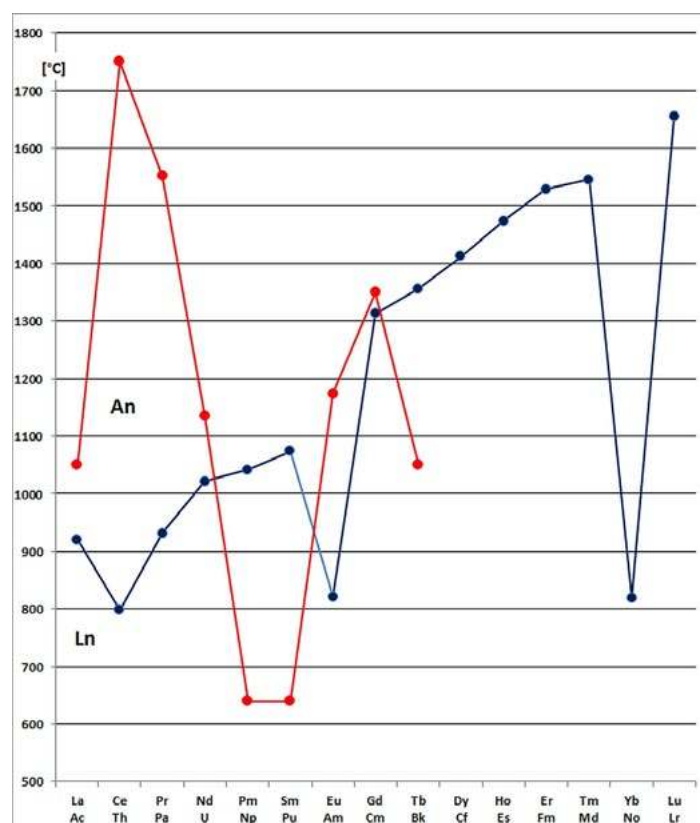
zapełnionej podpowłoczki 4f oraz brakowi elektronów 5d. W przypadku jonów trójdodatnich na odpowiadającej im krzywej nie ma ekstremów, co jeszcze raz potwierdza wpływ odmiennej budowy sieci krystalicznej dla europu i iterbu. W przypadku aktynowców krzywa łącząca wartości ich promieni atomowych nie pozwala na wyraźne określenie tendencji, ale krzywa dla promieni ich jonów trójdodatnich (nie uwzględniono wartości dla nobla, ponieważ metal ten tworzy trwale jony dwudodatnie) jest analogiczna jak w przypadku lantanowców. Paradoksalnym może wydawać się brak danych dotyczących wartości promieni atomowych aktynowców, podczas gdy znane są rozmiary promieni jonowych. Do określenia promieni atomowych metali potrzeba jednak mierzalnych wagowo próbek o ustalonej sieci krystalicznej, natomiast promienie jonowe można oszacować porównując zachowanie jonów danego pierwiastka z innymi jonami o znanych rozmiarach.

Zbliżone promienie jonowe w przypadku cięższych pierwiastków obu rodzin umożliwiły wspomniane wyżej zastosowanie lantanowców jako nośników dla wydzielania odpowiadających im aktynowców (tworzą się związki izomorficzne). W przypadku jonów można zatem mówić o zjawisku **kontrakcji aktynowcowej**.

Kontrakcja w przypadku lantanowców ma wpływ również na inne właściwości fizykochemiczne, np. wraz ze wzrostem liczby atomowej rośnie elektroujemność oraz potencjały standardowe (czyli maleje skłonność do oddawania elektronów). Zmianom ulegają także właściwości fizyczne metali: rosną ich gęstości (patrz: Rysunek 2.) i temperatury topnienia (patrz: Rysunek 3.). W obu przypadkach obserwuje się minima dla europu i iterbu związane z inną strukturą sieci krystalicznej niż u pozostałych



Rys. 2. Gęstości lantanowców (Ln) i aktynowców (An)



Rys. 3. Temperatury topnienia lantanowców (Ln) i aktynowców (An).

lantanowców. O ile w przypadku gęstości aktynowców można dopatrzeć się początkowego wzrostu (zmiany są jednak mniej regularne niż w przypadku lantanowców) i załamania w okolicach ameryku (połowicznie zapelniona podpowłoka 5f), o tyle krzywa łącząca ich temperatury topnienia nie wykazuje żadnych regularności. Pełną analizę utrudnia jednak brak danych dla cięższych pierwiastków. Nieregularność zmian jest być może spowodowana również destrukcyjnym wpływem emitowanego promieniowania na strukturę sieci krystalicznej.

Podsumowanie

Pora udzielić odpowiedzi na pytanie zawarte w tytule artykułu. Według nas nie można jednoznacznie stwierdzić, że obie grupy są „chemicznymi kuzynami”. O pokrewieństwie bez wątpienia świadczy chociażby porównanie konfiguracji elektronowych (zwłaszcza jonów), własności optyczne i magnetyczne, a szczególnie zjawisko kontrakcji aktynowcowej jonów trójdomatnich, analogiczne do kontrakcji lantanowcowej. Jednak właściwości chemiczne (zwłaszcza lżejszych metali) oraz fizyczne zdają się sugerować, że aktynowce to zupełnie odrębna rodzina pierwiastków. A jakie jest Państwa zdanie?

Powodem zaobserwowanych odrębności lantanowców i aktynowców jest, o czym wspominaliśmy w artykule [12] (w którym również zarysowany został tytułowy problem), fakt tym gorszego spełniania prawa okresowości, im bardziej oddalamy się od początku układu okresowego. Prawo okresowości, jak inne prawa przyrody, nie jest ścisłym twierdzeniem matematycznym, lecz prawem empirycznym, uogólniającym wyniki obserwacji i doświadczeń. „Niechęć” natury do dostosowania się do ludzkich regu-

lacji oraz jej nieprzewidywalność jest – naszym zdaniem – jednym z najbardziej atrakcyjnych aspektów poznawania świata, w tym i w zakresie chemii. Można przypuszczać, że **superaktynowce**, kolejna rodzina pierwiastków f-elektronowych z okresu 8, będzie jeszcze mniej podobna do lantanowców i bardziej zróżnicowana niż aktynowce. Prawdopodobnie przed nimi pojawi się grupa 18 pierwiastków g-elektronowych, z którymi naukowcy nie mieli jeszcze do czynienia. Otrzymanie pierwiastków z obu rodzin, nie mówiąc już o ich zbadaniu, to jednak raczej odległa przyszłość fizyki i chemii jądrowej.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] Orlińska I., Orliński K., *Lantanowce – pierwiastki bez stałego miejsca zameldowania*, Chemia w Szkole, 3/2017, s. 45-51.
- [2] Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, wydanie II, Państwowe Wydawnictwo Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, s. 430-477.
- [3] Kusch W., *W laboratoriach współczesnej alchemii*, Państwowe Wydawnictwo „Wiedza Powszechna”, Warszawa, 1977.
- [4] Knorre H., *Podróż w świat transuranowców*, Państwowe Wydawnictwo „Wiedza Powszechna”, Warszawa, 1978.
- [5] Czerwiński A., *Energia jądrowa i promieniotwórczość*, Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1998.
- [6] Soloniewicz R., *Pierwiastki chemiczne grup głównych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989, s. 56.
- [7] .S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2023*, s. 180-181 (tor). Dostęp online (plik PDF do pobrania): <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2023>
- [8] Dostęp online: <https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>
- [9] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, wydanie V zaktualizowane, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2008.
- [10] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 1032-1042.
- [11] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, wyd. 2, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996.
- [12] Orlińska I., Orliński K., *Układ okresowy – znany czy niezany?*, Chemia w Szkole, 2/2021, s. 12-19.

Biodegradowalne stenty

Biodegradowalne polimery, przy użyciu których można otrzymać implanty sercowo-naczyniowe w formie stentów pokrytych lekiem – nad takim rozwiązaniem pracują naukowcy z jednostki PAN w Zabrze.

Implanty powstają w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (Śląskie) – w Pracowni Polimerowych Materiałów Biomedycznych, kierowanej przez prof. Janusza Kasperczyka.

Stent to implant medyczny, stosowany do utrzymania prawidłowego kształtu tętnic, które zostały dotknięte miażdżycą oraz do zapobiegania ich ponownego zwężenia. Wygląda jak walec o średnicy wynoszącej ok. 3-8 mm i strukturze cienkiej siateczki o grubości 150-200 mikronów.

Obecnie stenty wykonuje się z różnych materiałów, najczęściej z metalu. Zespół z Zabrze proponuje więc polimerowe stenty z materiału ulegającego biodegradacji – czyli takiego, który po wprowadzeniu do naczynia krwionośnego i spełnieniu swojej funkcji utrzymania jego kształtu, zostanie wchłonięty i wydany przez organizm.

Rozwiązanie zaproponowane przez zespół prof. Kasperczyka jest innowacyjne z kilku powodów.

Pierwszym jest rodzaj materiału – terpolimer, czyli polimer składający się z trzech rodzajów jednostek podstawowych – tzw. merów. „Za ich pomocą możemy sterować właściwościami całego materiału, aby spełniał on wszystkie wymogi polimerów biomedycznych: brak toksyczności, degradowalność w warunkach biologicznych, ale też odpowiednia wy-



trzymałość mechaniczna. Dodatkowo nasz materiał jest w dużej mierze amorficzny, czyli bezpostaciowy, jak np. szkło, co ułatwia równomierną degradację” – twierdzi Włodarczyk.

Drugą innowacją jest sposób otrzymywania stentów – za pomocą technologii mikrowtrysku.

Plusem jest też szybkość procesu – sam stent wytwarzany tą metodą powstaje obecnie w około 3 minuty.

Źródło: PAP – Nauka w Polsce

Bilansowanie równań reakcji redoks z wykorzystaniem wzorów sumarycznych

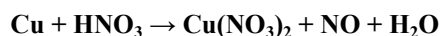
Bilansowanie równań redoks doczekało się licznych omówień, zarówno w publikacjach poświęconych dydaktyce chemii [1-3], jak i na portalach internetowych [4-6].

Określanie współczynników stechiometrycznych równań reakcji, zapisanych z uwzględnieniem wzorów sumarycznych, a także zawierających reagenty, w których trudno jest ustalić stopień utlenienia pierwiastków, może stworzyć problemy trudne do rozwiązania preferowanymi w szkole metodami: bilansu elektronowego i bilansu jonowo-elektronowego. Równania wielu reakcji, które uczeń powinien zbilansować, zapisywane są zazwyczaj w postaci jonowej, rzadziej zaś w formie wzorów sumarycznych.

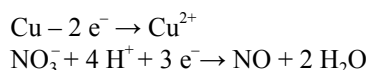
Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Czy można zatem efektywnie bilansować równania reakcji redoks zapisanych z wykorzystaniem jedynie wzorów sumarycznych (tj. „w formie cząsteczkowej”, nazywanej tak zwyczajowo w wielu podręcznikach) metodą niewykorzystującą stopni utlenienia, inną niż prosta metoda intuicyjna lub mało popularna w szkole (choć uniwersalna) metoda algebraiczna?

Przyjrzyjmy się reakcji metalicznej miedzi z rozcieńczonym kwasem azotowym(V). Produktami powstającymi w tej reakcji są azotan(V) miedzi(II) oraz tlenek azotu(II):



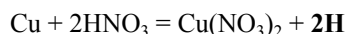
Bilansowanie tego równania metodą zmian stopni utlenienia (bilansu elektronowego) oraz metodą materiałowo-ładunkową (jonowo-elektronową) zostało szczegółowo opisane w podręczniku chemii Krzysztofa Pazdro [7]. Metoda materiałowo-ładunkowa dzieli równanie wyjściowe na dwa równania połówkowe (1):



Analizując sposób bilansowania równania wyjściowego można łatwo zauważyć, że brakujące po którejś ze stron równania połówkowego liczby atomów tlenu uzupełniane są cząsteczkami wody, a brakujące atomy wodoru - jonami wodorowymi H^+ , których ładunek elektryczny wyrównywany jest odpowiednią liczbą elektronów e^- , tak aby obie strony równania połówkowego zapewniały przestrzeganie prawa zachowania ładunku. Można więc założyć, że przy bilansowaniu równań redoks zapisanych z użyciem wzorów sumarycznych liczba jonów wodorowych będzie równa liczbie elektronów przekazywanych akceptorowi (utleniacz) przez donora (reduktor). Spróbujmy zatem zbilansować reakcję miedzi z kwasem azotowym(V) pomijając w zapisie jony H^+ , NO_3^- i elektrony jako osobno występujące indywidua. Równanie wyjściowe zapisane z użyciem

wzorów sumarycznych podzielmy na dwa równania cząstkowe, uwzględniające reagenty reakcji ulegające przekształceniom. Azotan(V) miedzi(II) mógł powstać tylko w reakcji tego metalu z kwasem azotowym(V). Równanie cząstkowe ma zatem postać (pamiętajmy, że symbole H reprezentują tu atomy wodoru w znaczeniu formalnym, tj. jako pomocnicze indywidua, niezbędne na etapie bilansowania liczby atomów w równaniu cząstkowym):

równanie cząstkowe 1

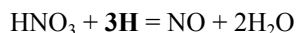


Tlenek azotu(II) mógł powstać tylko z kwasu azotowego(V), co prowadzi do odpowiedniego równania cząstkowego:

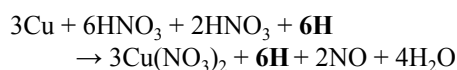
równanie cząstkowe 2



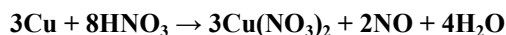
Brakujące po prawej stronie dwa atomy tlenu uzupełnione zostają dwiema cząsteczkami wody. Po lewej stronie tego równania występuje tylko jeden atom wodoru, po prawej mamy cztery atomy tego pierwiastka. Aby wyrównać liczbę atomów wodoru po obu stronach równania, po stronie lewej zapisujemy trzy atomy wodoru:



Dla wyrównania liczby atomów wodoru, pierwsze równanie mnożymy przez 3, drugie przez 2. Po wymnożeniu, zsumowaniu stronami obu równań i uporządkowaniu otrzymanego równania, otrzymujemy końcową postać równania wyjściowego:



Po odjęciu indywiduów **H** od obu stron równania otrzymamy ostatecznie:



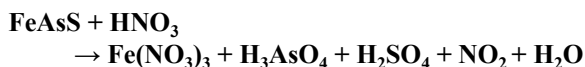
Przedstawiony sposób bilansowania tego, w zasadzie prostego, równania reakcji stworzył przesłankę do prób

zastosowania tej metody do bilansowania bardziej rozbudowanych równań reakcji chemicznych, w których występuje większa liczba reagentów.

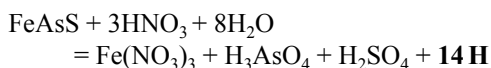
Reakcje z udziałem związków nieorganicznych

Przykład 1

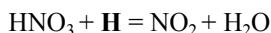
Reakcją mogącą wywołać u uczniów trudności z poprawnym i szybkim zbilansowaniem jest równanie przedstawiające działanie kwasu azotowego(V) na arsenopiryt FeAsS ([8], s. 8). Produktami tej reakcji są azotan(V) żelaza(III), kwas ortoarsenowy(V), kwas siarkowy(VI) oraz tlenek azotu(IV):



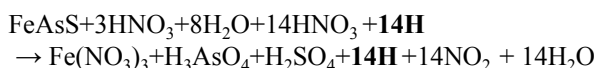
Na podstawie zapisu równania wiemy, że arsenopiryt w reakcji z kwasem azotowym(V) utworzył związki chemiczne zawierające trzy pierwiastki tj. żelazo w postaci azotanu(V) żelaza(III), arsen jako kwas arsenowy(V) i siarkę w postaci kwasu siarkowego(VI). Nie są znane natomiast stopnie utlenienia siarki, żelaza i arsenu w arsenopirycie. Z zapisu równania wyjściowego można wywnioskować postać pierwszego równania cząstkowego:



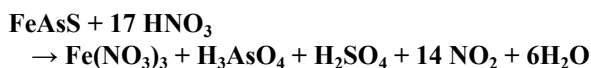
Jedynym związkiem chemicznym mogącym przekształcić się w tlenek azotu(IV) jest kwas azotowy(V). Równanie cząstkowe uwzględniające ten proces ma postać:



Celem wyrównania liczby atomów wodoru w obu równaniach drugie równanie należy pomnożyć przez 14, a następnie oba równania zsumować stronami:

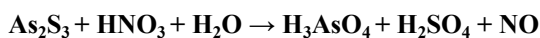


Po ostatecznym uporządkowaniu otrzymujemy:

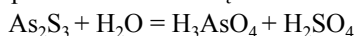


Przykład 2

Równania reakcji na pozór łatwe do zbilansowania mogą stwarzać w rzeczywistości trudności w doborze współczynników stechiometrycznych. Przyjrzyjmy się zatem równaniu reakcji siarczku arsenu As_2S_3 z kwasem azotowym(V) [9]:



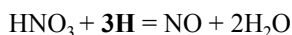
W tej reakcji równania cząstkowe można określić intuicyjnie. Siarczek arsenu(III) w reakcji z kwasem azotowym(V) może utworzyć tylko dwa związki zawierające arsen i siarkę. Zapis pierwszego równania cząstkowego posiada zatem formę:



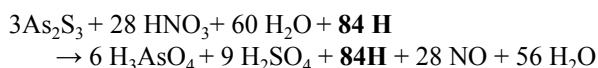
Wyrównujemy liczby atomów arsenu i atomów siarki, następnie po obu stronach równania wyrównujemy liczby atomów tlenu i wodoru. Równanie cząstkowe po zbilansowaniu ma postać:



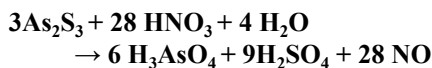
Jednym z produktów reakcji przytoczonej reakcji wyjściowej jest tlenek azotu(II). Związek ten może powstać tylko z kwasu azotowego(V). Drugie równanie cząstkowe posiada zatem prostą formułę:



Wyrównujemy liczby atomów wodoru w obu równaniach cząstkowych, mnożąc pierwsze równanie przez 3 a drugie przez 28. Sumujemy stronami oba równania:



Po uporządkowaniu, zbilansowane równanie przyjmuje postać:

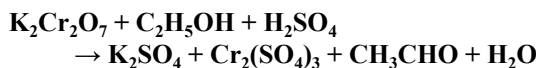


Na pierwszy rzut oka równanie to wydawało się łatwe do rozwiązania. W rzeczywistości jego zbilansowanie wymagało wyliczenia dużych wartości współczynników stechiometrycznych.

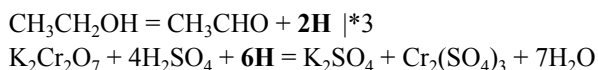
Reakcje z udziałem związków organicznych

Przykład 3

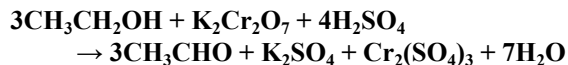
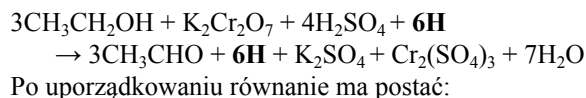
Jedno z zadań postawionych uczniom w podręczniku chemii „To jest chemia 2” ([4], s.164) dotyczyło otrzymania etanal w reakcji etanolu z dichromianem(VI) potasu w środowisku kwasu siarkowego(VI). Produktami reakcji są także siarczan(VI) potasu, siarczan(VI) chromu(III) i woda. Zadaniem uczniów było dokonać bilansu tego równania metodą bilansu elektronowego.



Przyjrzyjmy się możliwości zbilansowania tego równania bez posługiwania się zapisem transferu elektronów pomiędzy pierwiastkami. Analizując zapis reakcji chemicznej można zauważyć, że dichromian(VI) potasu w reakcji z kwasem siarkowym(VI) przekształca się w siarczan(VI) chromu(III) i siarczan(VI) potasu. Etanol natomiast przekształca się w wyniku reakcji w etanal (aldehid octowy). Wykorzystując założenia prezentowanej metody problem bilansowania równania sprowadzić można do dwóch równań cząstkowych:

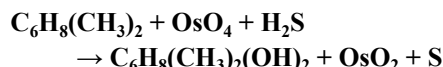


Po wyrównaniu liczb atomów tlenu i wodoru oraz zsumowaniu obu równań stronami otrzymujemy:

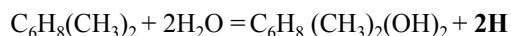


Przykład 4

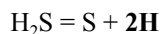
1,2-dimetylocykloheksen w reakcji z tlenkiem osmu(VIII) i siarkowodorem tworzy 1,2-dimetylocykloheksan-1,2-diol [10]. W tej reakcji tlenek osmu(VIII) ulega redukcji do $\text{OsO}_2(\text{IV})$, natomiast siarka z siarkowodoru ulega utlenieniu do wolnego pierwiastka:



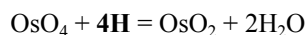
Pierwsze równanie cząstkowe to przekształcenie 1,2-dimetylocykloheksenu w 1,2-dimetylocykloheksan-1,2-diol:



Drugie równanie cząstkowe to utrata dwóch atomów wodoru przez siarkowodor



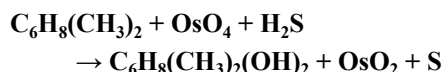
Trzecie równanie to przekształcenie tlenku osmu(VIII) w tlenek osmu(IV)



Reakcja wyjściowa jest o tyle ciekawa, że dla zbilansowania równania wymagane jest uwzględnienie indywiduów H występujących w trzech równaniach cząstkowych. W pierwszym równaniu cząstkowym po prawej stronie znajdują się dwa atomy wodoru. Taka sama liczba atomów wodoru znajduje się po prawej stronie drugiego równania cząstkowego. W trzecim równaniu cząstkowym po jego lewej stronie zostały zapisane cztery atomy wodoru.

Aby ustalić łączną liczbę atomów wodoru występujących po lewej stronie, musimy wiedzieć jak otrzymać poprawną kombinację liniową równania pierwszego i drugiego, w tym upewnić się, czy narzucające się ich mechaniczne zsumowanie jest jedynym rozwiązaniem (w ogólności nie musi tak być, por. [3]). W tym przypadku odpowiedzi dostarczają nam rozważania stechiometryczne, z których wynika, iż przyłączenie 2 grup $-\text{OH}$ do wiązania podwójnego w cząsteczce 1,2-dimetylocykloheksenu jest równoznaczne z dostarczeniem 2 atomów tlenu z OsO_4 oraz 2 atomów wodoru z H_2S . Oba te związki, jako wyłączone źródła odpowiednio: tlenu i wodoru, są powiązane jednoznacznie relacją stechiometryczną 1:1. Relacja ta zostanie zachowana jedynie w przypadku zsumowania równania pierwszego i drugiego wziętych z identycznymi współczynnikami liczbowymi, tj. również jak 1 do 1. W przeciwnym razie na etapie koniecznego wyrównania liczby atomów wodoru po stronie produktów i substratów nie udałoby się uzgodnić liczby atomów poszczególnych pierwiastków w równaniu wyjściowej reakcji.

Po prawidłowym zsumowaniu tych trzech równań cząstkowych, usunięciu z obu stron identycznych liczb atomów wodoru i cząsteczek wody, otrzymamy ostateczną postać równania wyjściowego:



Uwagi końcowe

Prezentowany w tym materiale sposób bilansowania równań reakcji redoks wykorzystuje podział równania wyjściowego na równania cząstkowe, w których wykorzystuje się wyłącznie wzory sumaryczne reagentów. Równania te, tak samo jak fikcyjne równania połówkowe, mogą nie odzwierciedlać rzeczywistych reakcji chemicznych, ale są wygodnym sposobem bilansowania, uwzględniającym powiązane ze sobą reagenty. Stąd dla odróżnienia zapisów reakcji cząstkowych od reakcji rzeczywistych w równaniach opisujących przemiany zastosowano znak „=”.

Znak „=” stosowany jest w zapisie równań określających rzeczywiste reakcje chemiczne. Przykłady przytoczone w materiale są tylko częścią szeregu równań reakcji chemicznych wykorzystanych do oceny skuteczności prezentowanej metody. Trzeba jednak zaznaczyć, że jak każda metoda bilansowania równań reakcji chemicznych, tak i ta posiada ograniczenia w jej stosowaniu.

Widzimy, iż prawa zachowania materii oraz ładunku elektrycznego są podstawą wszystkich metod bilansowania równań reakcji chemicznych. Poprawność matematyczna jest niewątpliwie kryterium koniecznym prawidłowego bilansu, jednak nie należy nigdy tracić z oczu wiedzy empirycznej o budowie reagentów i o chemicznej istocie opisywanych przekształceń substancji. Wiedza ta pozostaje niezbędna podczas interpretacji fizycznej otrzymanych rozwiązań i pozwala odróżnić pewne umowne, pomocnicze pojęcia (np. stopień utlenienia) i zapisy (np. równania cząstkowe), będące wyrazem przyjętych konwencji, od obserwowalnych, tj. dostępnych eksperymentalnie, właściwości materii (np. ładunek jonu, skład pierwiastkowy związku chemicznego) i jej przemian.

dr Mariusz Łukaszewski
mgr Leonard Nowakowski

Literatura i materiały źródłowe

- [1] Łukaszewski M., Paleska I., Bilansowanie równań reakcji redoks, „Chemia w Szkole”, 2018, 334(3), 40-46.
- [2] Łukaszewski M., Paleska I., Bilansowanie równań reakcji redoks-część 2, „Chemia w Szkole”, 2018, 336(5), 32-39.
- [3] Łukaszewski M., Paleska I., Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej, „Chemia w Szkole”, 2022, 360(5), 36-45.
- [4] http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/Rownania_ReakcjiChemicznych_1.html
- [5] http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/Rownania_ReakcjiChemicznych_2.html
- [6] http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/Rownania_ReakcjiChemicznych_3.html
- [7] Krzysztof M. Pazdro, Chemia fundamenty, Podręcznik do liceów i techników, Zakres rozszerzony, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2015 s.
- [8] http://www.kchm.pg.gda.pl/didactics/skrypt_cw/rozdzial4.pdf
- [9] Chmurzyński L., Gleich E., Myszcza H., Nesterowicz M., Smietacz K., Widernik T., Obliczenia z chemii ogólnej, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2015 s. 88.
- [10] Jurowski K., Jurowska A., Krzeczowska, M. Stopień utlenienia atomów (C, N, S, O i P) w związkach organicznych oraz reakcje utleniania-redukcji w chemii organicznej i biochemii, Wydawnictwo Scientae et Didactics, Kraków, 2015 s. 228



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne. Cz. I

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Kwiatkowski
Piotr Guńka

Stałe fizyczne i równania

Stałe

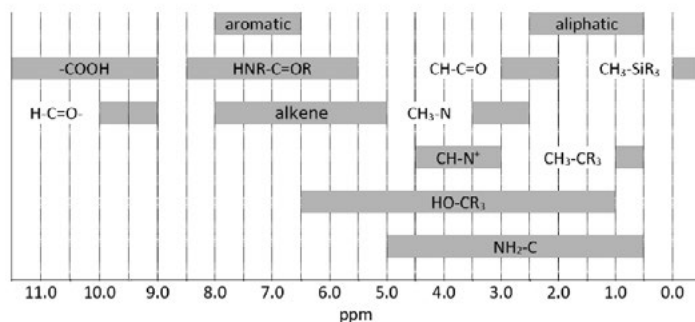
Stała Plancka	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Stała Boltzmanna	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Ładunek elementarny	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Liczba Avogadra	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Stała Faradaya	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
Ciśnienie standardowe	$p_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
SHE:	Standardowa elektroda wodorowa ($p = 1 \text{ bar}$)
Elektronowolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Ładunek i prąd elektryczny	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
Zero absolutne	$0 \text{ K} = -273.15^\circ \text{C}$
Angstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
piko (p)	10^{-12}
nano (n)	10^{-9}
mikro (μ)	10^{-6}
milli (m)	10^{-3}
centy (c)	10^{-2}
decy (d)	10^{-1}
kilo (k)	10^3
mega (M)	10^6
giga (G)	10^9
tera (T)	10^{12}
Pi (π)	$\pi = 3.141592 \dots$
Liczba Eulera	$e = 2.718281 \dots$

Równania

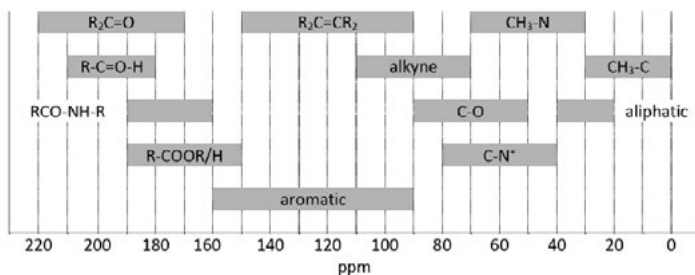
Prawo stanu gazu doskonałego	$pV = nRT = Nk_B T$
Entalpia swobodna	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -nF E^\circ_{\text{red}}$ gdzie n jest liczbą elektronów $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Iloraz reakcji Q dla reakcji: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Równanie Nernsta	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Prąd elektryczny	$I = Q/t$
Równanie Faradaya	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Energia ładunku q w polu elektrycznym	$E = k \frac{q_1 q_2}{d}$
Prawo Arrheniusa	$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Równanie Hendersona-Hasselbacha	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energia fotonu	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Skalkowane równanie kinetyczne dla reakcji...	
... zerowego rzędu	$[A] = [A]_0 - kt$
... pierwszego rzędu	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... drugiego rzędu	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Czas połowkowy dla reakcji pierwszego rzędu	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Czas połowkowy dla reakcji drugiego rzędu	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Radioaktywność	$A = k \cdot N$
Pole powierzchni kuli o promieniu R	$A = 4\pi R^2$
Objętość kuli o promieniu R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Tabela przesunięć chemicznych w widmach NMR

Przesunięcia chemiczne ^1H NMR



^{13}C NMR przesunięcia chemiczne



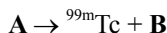
Stałe sprzężenia ^1H NMR

Typ wodoru	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_2H_b$	4-20
$R_2CH_2-CH_2H_b$	2-12
$R_2CH_2-CH_2-CH_2H_b$	Jeśli rotacja jest swobodna: < 0.1 W przeciwnym razie (zahamowana): 1-8
$RH_2C=CRH_b$	cis: 7-12 trans: 12-18
$R_2C=CH_2H_b$	0.5-3
$RH_2C=CR-CH_2H_b$	0.5-2.5

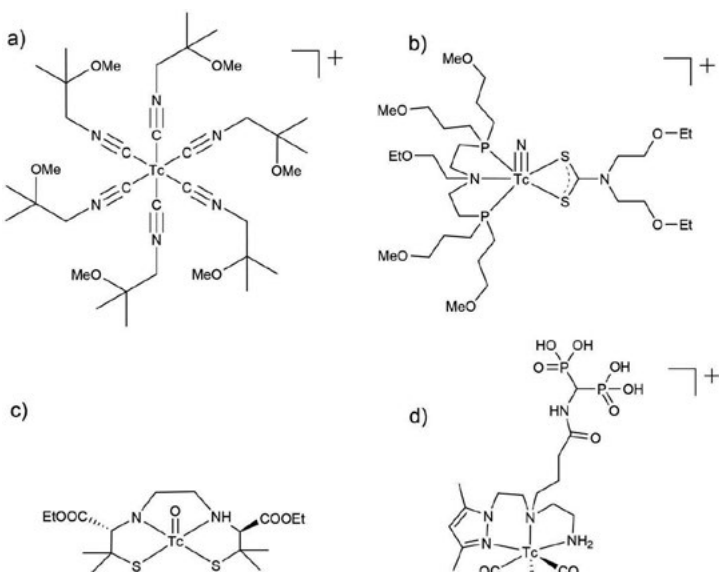
Zadanie 1. Obrazowanie molekularne

Obrazowanie molekularne jest potężnym narzędziem w diagnostyce medycznej. Izomer jądrowy ^{99m}Tc (m = metastabilny) izotopu ^{99g}Tc (g = stan podstawowy) ma właściwości radiacyjne znakomicie nadające się do radio-obrazowania. (emiter γ , $\tau_{1/2} = 6,015 \text{ h}$). ^{99m}Tc jest otrzymywany na drodze rozpadu β^- nuklidu macierzystego w tzw. generatorze technetu jako ^{99m}Tc -nadtechnecjan $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$.

1.1 Zidentyfikuj nuklid macierzysty (A) jądra ^{99m}Tc oraz emitowaną cząstkę (B).

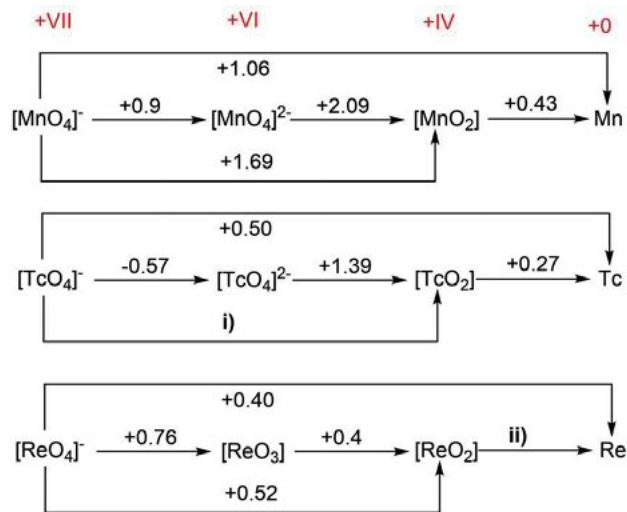


1.2 W arkuszu odpowiedzi podaj stopnie utlenienia radiometalu w następujących sondach ^{99m}Tc .



Rysunek 1. a) obrazowanie serca ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardiolite), b) obrazowanie serca ^{99m}Tc -DBODC5, c) obrazowanie mózgu Neurolite® d) obrazowanie kości

Potencjały redoks metali grupy siódmej – manganu (Mn), technetu (Tc) i renu (Re) – zmieniają się zgodnie z ogólnym trendem w układzie okresowym (Rysunek 2).



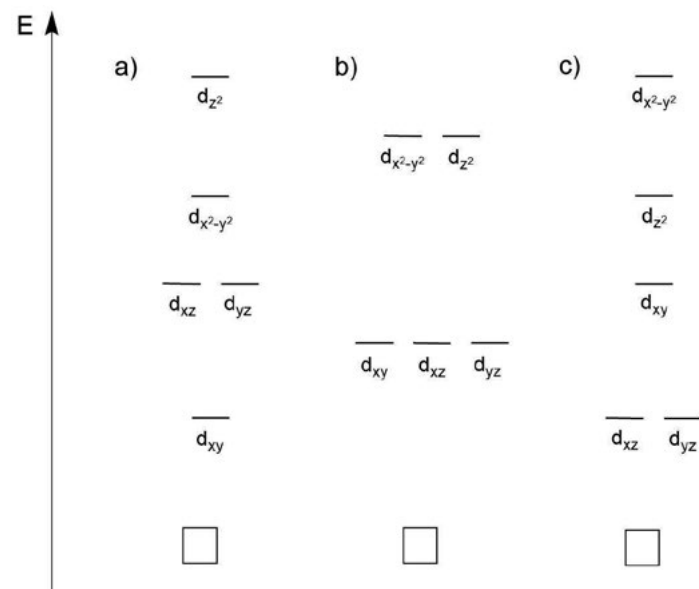
Rysunek 2. Diagram Latimera triady manganowej w warunkach kwasowych względem standardowej elektrody wodorowej (SHE), potencjały podane w voltach.

1.3 Oblicz wartości dwóch brakujących potencjałów redoks i) i ii).

1.4 Porównaj $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ i $[\text{ReO}_4]^-$. Wybierz najsilniejszy utleniacz i zaznacz swoją odpowiedź w arkuszu odpowiedzi.

1.5 Na podstawie wartości podanych na Rysunku 2 określ, czy TcO_2 dysproporcjonuje do Tc i TcO_4^{2-} w środowisku kwasowym

Kompleksy Tc i Re na stopniu utlenienia +V (układy d^2), które zawierają terminalny ligand tlenowy ($\text{O}=\text{O}$) lub azotkowy ($\text{N}=\text{N}$) są diamagnetyczne. Poniższy schemat przedstawia trzy możliwe diagramy energii orbitali molekularnych.



1.6 Wybierz diagram energii orbitali, który wyjaśnia zaobserwowany diamagnetyzm i zaznacz swoją odpowiedź. Narysuj odpowiednią konfigurację elektronową na właściwym diagramie w arkuszu odpowiedzi.

$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99g}\text{TcO}_4]$ jest bezbarwnym proszkiem. Pod wpływem dodatku stężonego HCl ten powszechny związek wyjściowy dla chemii ^{99g}Tc jest przekształcany w zielony kompleks $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99g}\text{TcOCl}_4]$.

1.7 Zapisz reakcje połówkowe utleniania i redukcji, używając wzorów jonów lub cząsteczek oraz pełne równanie reakcji redoks.

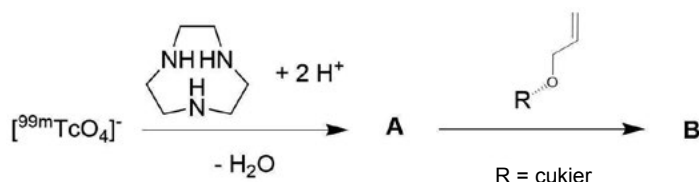
Wszystkie radioznaczniki ^{99m}Tc w klinikach są przygotowywane w reakcjach „jednogarnkowych”, przy użyciu skomercjalizowanych zestawów ($^{99m}\text{Tc}_{1/2} = 6,015 \text{ h}$). Zazwyczaj eluat z generatora ^{99m}Tc wykazuje aktywność 12,5 GBq (GBq = gigabekerel = 109 rozpadów na sekundę).

1.8 Oblicz, ile moli ^{99m}Tc znajduje się w takich próbkach

W przypadku standardowego obrazowania pacjentowi podaje się około 200 MBq ^{99m}Tc .

1.9 Przyjmij, że żadna aktywność nie jest tracona przez wydalanie. Oblicz, ile godzin pacjent musi odczekać, aby wstrzyknięta aktywność spadła poniżej 1% aktywności początkowej.

Biokoniugacja radiometali jest dla chemii wyzwaniem. Niedawnym przykładem jest (3+2) cykloadycja $[^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) ($\text{tacn} = 1,4,7\text{-triazacyklononan}$) z alkenami. W tym kontekście (3 + 2) odnosi się do liczby biorących udział w reakcji atomów, a nie do liczby elektronów. Poniższy schemat przedstawia przykład tej reakcji poprzez oznaczenie zabezpieczonego węglowodanu.



1.10 Narysuj wzory strukturalne związków **A** i **B** w arkuszu odpowiedzi. Ponadto **określ** stopień utlenienia technetu w tych związkach.

Zadanie 2. Elektrochemiczna redukcja CO_2

W ostatnich latach elektrochemiczna konwersja CO_2 do produktów o wyższej wartości została uznana za obiecujący i technologicznie wykonalny sposób łagodzenia negatywnych skutków klimatycznych spowodowanych jego rosnącym stężeniem w atmosferze. Dla osiągnięcia tego celu, opracowano kilka technologii. Wśród nich redukcja CO_2 na drodze elektrochemicznej (CO_2RR) zasługuje na szczególną uwagę ze względu na możliwość zasilania energią odnawialną w celu przekształcenia szkodliwego dla środowiska CO_2 w chemikalia platformowe.

Elektrokatalizatory są niezbędne nie tylko do przyspieszenia z natury powolnej reakcji CO_2RR , ale także do ukierunkowania reakcji elektrolizy na pożądane produkty reakcji (selektywność produktu). W tym kontekście nie tylko chemiczna natura samego katalizatora reguluje wynikowy rozkład produktów CO_2RR , ale także jego właściwości morfologiczne w różnych skalach długości. Nowa koncepcja projektowania katalizatorów CO_2RR opiera się na elektroosadzaniu materiałów typu piankowego, które mają dużą powierzchnię dostępną dla reagentów (np. H_2O , H_2 i CO_2). Materiały na bazie miedzi są jedynymi znanymi metalicznymi katalizatorami CO_2RR , które mogą wytwarzać węglowodory i alkohole w znacznych ilościach w wyniku elektrolizy CO_2 . Poniżej podano dane termodynamiczne wybranych substancji:

Tabela 1. Standardowa entalpia tworzenia $\Delta_{\text{tw}}H^\circ$ i standardowa entropia S° niektórych substancji w warunkach standardowych ($p = 1 \text{ bar}$) dla temp. $T = 298,15 \text{ K}$.

	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O (c)}$	-285,83	69,95
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	0	205,15
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	0	130,68
$\text{CO}_2 \text{ (g)}$	-393,52	213,79
etanol (c)	-276,00	159,86
<i>n</i> -propanol (c)	-302,54	192,80

Tabela 2. Wybrane reakcje półkowe i odpowiadające im standardowe potencjały w standardowych warunkach ($p = 1 \text{ bar}$), dla temp. 298,15 K.

Reakcja półkowa	$E, \text{ V vs. SHE}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00

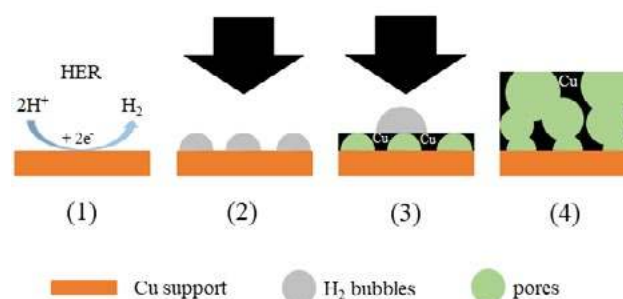
2.1 Napisz i zbilansuj równania chemicznych reakcji zachodzących w półogniwach dla następujących procesów redukcji elektrochemicznej w środowisku kwaśnym: (i) CO_2 do etanolu; (ii) CO_2 do *n*-propanolu.

2.2 Połącz półogniwo procesu redukcji z półogniwem $\text{H}_2/2\text{H}^+$, w którym ten ostatni działa jako anoda. **Oblicz** wartość standardowego potencjału ogniwa (=potencjału katody), w którym zachodzi redukcja CO_2 do **etanolu**.

Procesy elektroosadzania pianki Cu (p. Rysunek 1) przeprowadzono w wodnym 1,5 M roztworze kwasu siarkowego(VI), zawierającym 0,2 M siarczan miedzi (CuSO_4) jako źródło miedzi. Dysk Cu (1 cm^2) i folia Pt służyły odpowiednio jako katoda i anoda.

2.3 Napisz wszystkie półkowe reakcje redukcji i utleniania zachodzące odpowiednio na katodzie i anodzie.

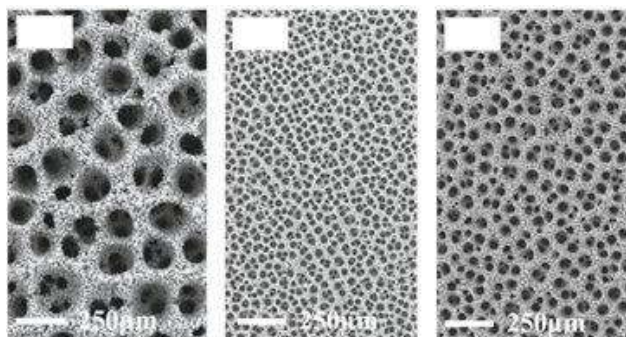
Rysunek 1 przedstawia zasadę dynamicznego osadzania metalu templatanego za pomocą pęcherzyków wodoru.



Rysunek 1. Ilustracja procesu elektroosadzania materiałów piankowych. Podczas procesu elektrochemicznego osadzania metalu (czarne strzałki) dla wysokich gęstości prądu w środowisku wodnym następuje reakcja wydzielania wodoru (HER, ang. Hydrogen Evolution Reaction) na podłożu (support) metalicznym (Cu) (1). Powierzchnia zostaje więc częściowo pokryta bąbelkami H_2 (2). Bąbelki H_2 służą jako szablon do osadzania metalu (3). W rezultacie powstaje wysoce porowata pianka metaliczna (4).

Rysunek 2 przedstawia obrazy widziane z góry (ang. top-down) wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) trzech różnych pianek Cu uzyskanych po przerwaniu osadzania metalu po różnym czasie: 5 s, 20 s i 80 s

2.4 Biorąc pod uwagę ten mechanizm, przypisz w arkuszu odpowiedzi (w białych polach w górnych lewych rogach) prawidłowy czas osadzania pianek Cu pokazanych na **Rysunku 2**.



Rysunek 2. Pianki Cu otrzymane przez galwanostatyczne osadzanie Cu przy gęstości prądu $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$. Osadzanie zostało w każdym przypadku przerwane po upływie określonego czasu: 5s, 20 s i 80 s. We wszystkich panelach słupki podające skalę są takie same.

Bimetaliczne układy CuAg są doskonałymi katalizatorami do elektrosyntezy alkoholi z CO_2 . 5,4 mg bimetalicznego katalizatora piankowego Cu-Ag (90 mas.% Cu, $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g mol}^{-1}$; 10 mas.% Ag, $M_{\text{Ag}} = 107,868 \text{ g mol}^{-1}$) osadzono galwanostatycznie na folii Cu (1 cm^2) przy gęstości prądu $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ zastosowanej przez 20 s (znak minus odpowiada procesom redukcji/katodowym)

2.5 Oblicz wydajność faradajowską (FE w %) procesu osadzania metalu. FE jest zdefiniowana jako $Q_{\text{produkt}}/Q_{\text{całkowity}} \cdot 100\%$; Q oznacza ładunek.

Rozważamy eksperyment elektrolizy CO_2 przeprowadzony nad bimetalicznym katalizatorem piankowym Cu-Ag (90 mas.% Cu; 10 mas.% Ag) używając 35 cm^3 0,5 M roztworu elektrolitu KHCO_3 nasyconego CO_2 . Elektrolizę CO_2 przeprowadzono przy stałej (całkowitej) gęstości prądu $j_{\text{całk}} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ przez 3600 s (należy zauważyć, że gęstość prądu jest znormalizowana do geometrycznego pola powierzchni 1 cm^2 ; znak minus uwzględnia proces redukcji/katodowy). Analiza produktów przeprowadzona po elektrolizie wykazała stężenia masowe $41,3 \text{ mg l}^{-1}$ i $7,4 \text{ mg l}^{-1}$ odpowiednio dla etanolu i *n*-propanolu.

Oba alkohole są ciekłymi produktami reakcji i gromadzą się w elektrolicie w trakcie procesu elektrolizy. Zakładamy, że gazowy wodór (H_2) powstaje jako jedyny produkt uboczny tego procesu.

2.6 Oblicz gęstości prądu wymagane do utworzenia (a) etanolu ($M_{\text{etanol}} = 46,08 \text{ g mol}^{-1}$) i (b) *n*-propanolu ($M_{\text{propanol}} = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$), przy założeniu, że gęstości prądu nie zmieniają się w czasie elektrolizy.

2.7 Oblicz objętość powstałego wodoru na 1 cm^2 powierzchni katalizatora dla 298,15 K i 1 bar, przy założeniu idealnego zachowania powstałego wodoru i jego całkowitego uwolnienia do fazy gazowej.

Jeśli nie uzyskałeś wyniku w **Poleceniu 2.5**, użyj do obliczeń $FE_{(\text{H}_2)} = 50,1\%$, $FE_{(\text{EtOH})} = 45,1\%$ oraz $FE_{(\text{PrOH})} = 4,8\%$.

Zadanie 3. Sztuczna fotosynteza

Badania nad sztuczną fotosyntezą mają na celu magazynowanie energii słonecznej w wiązaniach chemicznych. Fotony są absorbowane przez wzbudzone sensybilizatory, tworząc w ten sposób stan o rozdzielonych ładunkach. Wzbudzony elektron jest przenoszony do katalizatora (katalizator wydzielania wodoru, HER), który jest redukowany dwukrotnie i wtedy wytwarza H_2 . Fotouczulaczem lub pochłaniaczem światła jest często $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipyrydyna), a związkami HER są często kompleksy kobaltu.

Energetyka rozszczepiania wody

3.1 Oblicz entalpię reakcji $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Entalpia solwatacji protonu: $\Delta H_{\text{aq}}(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$
 Energia jonizacji wodoru: $IE_1 = 13,6 \text{ eV}$
 Entalpia dysocjacji H_2 : $\Delta H_{\text{dys}}(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$

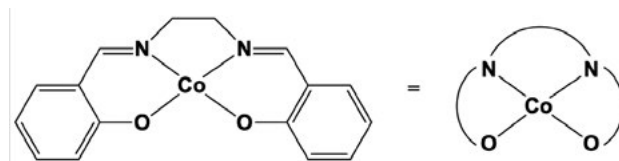
W idealnym przypadku elektrochemiczne rozszczepianie wody na O_2 i H_2 przebiega przy 1,23 V i 25°C. Ze względu na to, że $T\Delta S$ dla tego procesu > 0 , potrzebne jest ciepło z otoczenia. Jeśli dodatkowe napięcie wytwarza ciepło wymagane do skompensowania spadku temperatury, proces ten nazywany jest **termoneutralnym**.

Entalpia tworzenia $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ dla 25°C, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, wynosi -285 kJ mol⁻¹

3.2 Oblicz (a) entropię reakcji rozszczepienia 1 mola H_2O . $\Delta S^\circ_{\text{R}}$ dla 25°C oraz (b) napięcie, przy którym rozszczepienie wody jest termoneutralne.

Katalizatory

Kompleksy typu takiego jak salenowe kompleksy kobaltu (salkominy) są potencjalnymi katalizatorami tworzenia H_2 z protonów i elektronów. Struktura salkominy jest podana poniżej:



Rys. 1 Struktura salkominy

3.3

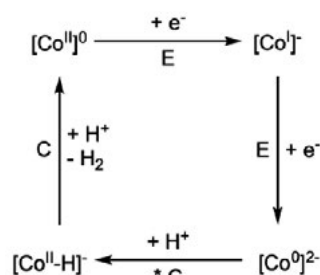
- **Określ** stopień utlenienia atomu kobaltu w salkominie.
- **Określ** strukturę geometryczną wokół centrum kobaltowego w salkominie, wybierając spośród trzech możliwości: tetraedryczną, płaską kwadratową lub oktaedryczną. **Wypełnij** odpowiednie pole wyboru w **arkuszu odpowiedzi**.

W roztworze salkomin może wiązać O_2 , który łączy dwa ugrupowania salkominy poprzez koordynację do dwóch centrów Co. Stopień utlenienia obu centrów Co wynosi wtedy +III.

3.4 Narysuj powstającą strukturę.

Tworzenie H_2 zachodzi wyłącznie na centrum kobaltowym. Reakcja jest opisana przez 4-stopniowy cykl katalityczny rozpoczynający się od Co^{2+} z wykorzystaniem $2 H^+$ i 2 elektronów. Podczas jednego z etapów powstaje wodorek w wyniku wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia elektronu.

3.5 Zapisz dwa możliwe warianty cyklu katalitycznego z ładunkami kompleksu i stopniami utlenienia centrum Co. Stopień utlenienia centrum Co nie powinien być większy niż +III. **Zaznacz** gwiazdką etap tworzenia wodorku i **oznacz** pobranie H^+ symbolem C (reakcja chemiczna), a pobranie elektronu symbolem E (reakcja elektrochemiczna), patrz przykładowy cykl na **Rysunku 2**.



Rysunek 2. Przykładowy cykl do zadania 3.5.

Potencjały redoks

3.6

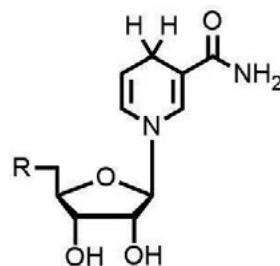
- Używając wartości potencjałów redoks różnych kompleksów kobaltu podanych w **Tabeli 1** podaj, który kompleks jest odpowiedni do **a)** utleniania wody przy neutralnym pH, a który do **b)** redukcji wody przy neutralnym pH.
- Zapisz** równanie odpowiedniej całkowitej reakcji (tylko dla kompleksów zdolnych do wzięcia w niej udziału) i **oblicz** potencjały ogniw przy neutralnym pH.
- Potencjał półogniwa dla redukcji protonu przy pH = 7, $T = 298 K$ wynosi $-0,41 V$.

Tabela 1. Możliwe pary redoks dla **zadania 3.6**. $[C_2O_4]^{2-}$ = szczawian, en = 1,2-etylenodiamina

Para redoks Co(III/II)	E^0 vs. SHE
$[Co(H_2O)_6]^{3+/2+}$	+1,92 V
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-/4-}$	+0,55V
$[Co(EDTA)]^{1-/2-}$	+0,38V
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	+0,06V
$[Co(en)_3]^{3+/2+}$	-0,18V
$[Co(CN)_5]^{2-/3-}$	-0,6 V

Rzut oka na naturalny proces

Naturalnym magazynem biologicznych odpowiedników H_2 jest NADPH, który powstaje z $NADP^+$ poprzez addycję jonu wodorkowego. Strukturę NADPH przedstawiono na **Rysunku 3**.



Rysunek 3. Struktura NADPH.

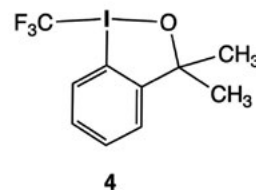
3.7 Narysuj strukturę $NADP^+$.

Chlorofil ma współczynnik absorpcji wynoszący około $\epsilon = 8 \cdot 10^4 M^{-1} cm^{-1}$ dla 680 nm.

3.8 Zakładając wydajność procesu (foton do atomu wodoru H) $\phi = 20\%$ dla 680 nm i dla strumienia fotonów $100 nE s^{-1} cm^{-2}$ ($1E = 1 mol$ fotonów), **oblicz** a) liczbę fotonów na sekundę oraz b) stężenie chlorofilu w naczynku o wymiarach $1 \times 1 \times 1 cm$ potrzebne do uzyskania częstotliwości obrotów 1 nmol H_2 na sekundę.

Zadanie 4. Związki fluorowane i hiperwalencyjne

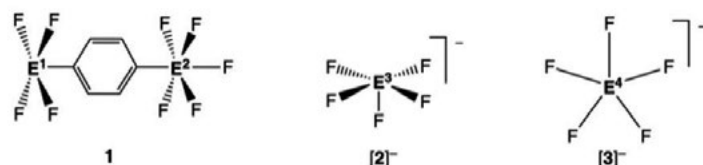
Wprowadzenie. Fluor tworzy stabilne i izolowalne związki z praktycznie wszystkimi pierwiastkami, w tym z gazami szlachetnymi Kr i Xe. Cząsteczki zawierające fluor często charakteryzują się nietypowymi strukturami. W związku z tym fluor jest często zaangażowany w tworzenie związków z pierwiastkami z grup 14-18, które są określane jako hiperwalencyjne. Synteza fluorowanych związków organicznych jest obecnie w dużej mierze oparta na dostępności specjalnie zaprojektowanych odczynników, czego przykładem jest związek 4.



Podpowiedź: Dowolny pierwiastek E w szeregu E^I-E^8 może być reprezentowany więcej niż jeden raz.

I. Geometria cząsteczek

4.1 Zidentyfikuj pierwiastki E^1 , E^2 , E^3 , i E^4 w trzech drobinach: **1**, **[2]** i **[3]**. **Zapisz** odpowiedź w odpowiednim polu w swoim arkuszu odpowiedzi.



- 1:** neutralna cząsteczka niebędąca jonem obojnaczym, E^1 , w kształcie piramidy o podstawie kwadratu; E^2 , oktaedryczny, średnie $d(E^1-F)=1,91 \text{ \AA}$; średnie $d(E^2-F)=1,58 \text{ \AA}$
[2]: anion, piramida o podstawie kwadratu średnie $d(E^3-F)=1,96 \text{ \AA}$
[3]: anion, płaski pięciokątny, średnie $d(E^4-F)=1,98 \text{ \AA}$

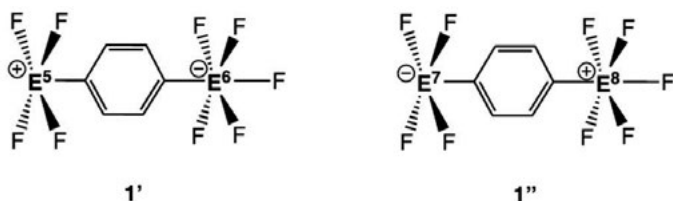
Tabela 1. Typowe zakresy długości wiązań E–F dla wybranych pierwiastków z grup 15–18

15	16	17	18
$d(\text{P-F})$, 1,50–1,68 Å	$d(\text{S-F})$, 1,52–1,60 Å	$d(\text{Cl-F})$, 1,63–1,85 Å	
$d(\text{As-F})$, 1,68–1,72 Å	$d(\text{Se-F})$, 1,75–1,80 Å	$d(\text{Br-F})$, 1,77–1,97 Å	$d(\text{Kr-F})$, 1,77–1,89 Å
$d(\text{Sb-F})$, 1,85–2,05 Å	$d(\text{Te-F})$, 1,80–2,00 Å	$d(\text{I-F})$, 1,90–2,00 Å	$d(\text{Xe-F})$, 1,77–2,00 Å

Wskazówki:

1. Podane struktury cząsteczek odnoszą się do układu atomów związanych z E^1-E^4
2. Analiza elementarna związku **1** daje zawartość węgla 17,75 % mas.

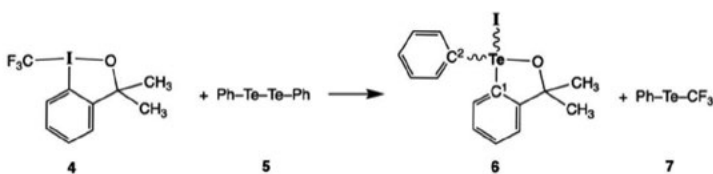
Założmy, że cząsteczka **1** jest jonem obojnaczym, z pojedynczymi ładunkami formalnymi zarówno na E^1 jak i E^2 , co prowadzi do hipotetycznych cząsteczek **1'** i **1''**, pokazanych poniżej.



4.2 Wybierz, które pierwiastki, odpowiednio E^5/E^6 i E^7/E^8 , wykazywałyby podaną geometrię molekularną, w tym odległości wiązań E–F zbliżone do tych w związku **1** (patrz tabela 1). **Napisz** odpowiedź w kratkach w swoim arkuszu odpowiedzi.

II. Reaktywność i struktura

Rozważ reakcję przedstawioną poniżej:



4.3 Określ idealną geometryczną strukturę związku **6** pod względem rozmieszczenia domen par elektronów walencyjnych wokół atomu Te. **Zaznacz** właściwe pole w arkuszu odpowiedzi.

Podaj oczekiwane idealne kąty między wiązaniami $C^1\text{-Te-I}$, $C^2\text{-Te-I}$, I-Te-O i $C^1\text{-Te-C}^2$. **Napisz** odpowiedź w swoim arkuszu odpowiedzi w odpowiednim polu.

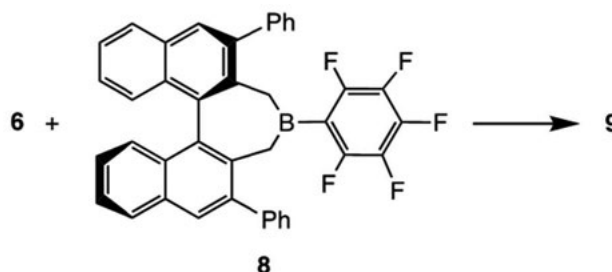
- | | |
|---|--|
| ☐ płaski kwadrat | ☐ bipiramida trygonalna |
| ☐ tetraedr | ☐ piramida tetragonalna |
| ☐ oktaedr | |

4.4 Podaj w swoim arkuszu odpowiedzi liczbę sygnałów $^1\text{H-NMR}$, których się spodziewasz dla dwóch grup metylowych w związkach **4** i **6**.

4.5 Związek 6 reaguje kolejno z AgF i $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCF}_3$ (TMSCF_3). **Określ** produkt pośredni **A**, zawierający Te i produkt końcowy **B**, uwzględniając ich prawidłową strukturę przestrzenną, jak również produkty uboczne **C** i **D**. **Narysuj A i B** oraz **zapisz** produkty uboczne **C** i **D** w swoim arkuszu odpowiedzi.

*Podpowiedź: Masa molowa związku **D** wynosi 92,08 g/mol*

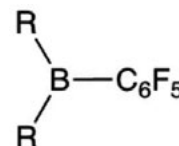
Założmy, że związek **6** reaguje ze sterycznie zatłoczonym, chiralnym, enancjomerycznie czystym kwasem Lewisa, takim jak znana pochodna boru **8**, pokazana poniżej. Reakcja ta powinna prowadzić do powstania nowego produktu **9**, którego skład odpowiada sumie **6** i **8**. Założmy ponadto, że związek **9** jest solą, w której kation pochodzi z substratu **6**, a anion z **8**.



4.6 Narysuj strukturę kationu zawierającego Te i anionu zawierającego bor oraz **zaznacz** pole odpowiadające idealnej strukturze kationu pod względem rozmieszczenia domen par elektronów walencyjnych wokół atomu Te. **Wykonaj rysunek** w arkuszu odpowiedzi.

- | | |
|--|--|
| ☐ płaski kwadrat | ☐ płaski trójkąt |
| ☐ tetraedr | ☐ piramida trygonalna |
| ☐ bipiramida trygonalna | |

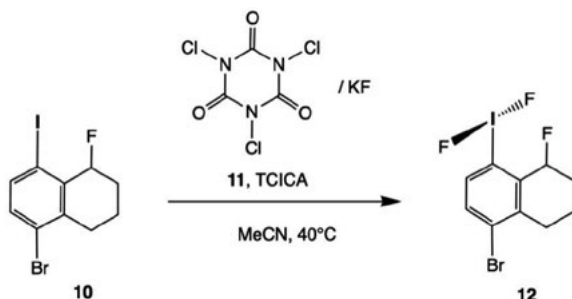
*Wskazówka: Użyj dla związku **8** (chiralnego, enancjomerycznie czystego) następującej ogólnej reprezentacji schematycznej:*



4.7 Napisz w swoim arkuszu odpowiedzi liczbę możliwych stereochemicznie różnych soli **9**.

III. Synteza λ^3 -difluorodotanu i rotacja wokół pojedynczego wiązania

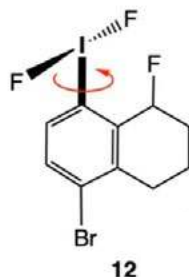
Związek **12** otrzymuje się z materiału wyjściowego **10** przez utlenianie kwasem trichloroizocyjanurowym (TCICA , **11**) w obecności nadmiaru KF w suchym acetonitrylu, jak pokazano poniżej.



4.8 Podaj uzgodnione równanie reakcji połówkowych i zbilansowanej reakcji sumarycznej tego procesu.

Wskazówka: Zastosuj skróty: 10 jako R-I, 12 jako R-IF₂, a TCICA jako C₃Cl₃N₃O₃. Sześciocząłowy pierścień TCICA pozostaje nienaruszony w czasie redukcji.

Grupa IF₂ w związku 12 może obracać się wokół wiązania I-C (wyobraź sobie molekularne śmigło). Odpowiednia bariera rotacji została wyznaczona eksperymentalnie: $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ponadto stała szybkości rotacji wynosi $k = 2500 \text{ s}^{-1}$ w 228 K.



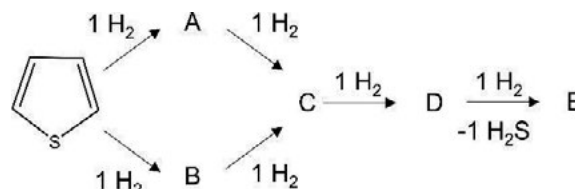
4.9 Określ, jak szybko grupa IF₂ może w zasadzie rotować w temperaturze pokojowej (298 K). Potraktuj ten proces jak reakcję chemiczną, dla której wyznaczasz stałą szybkości. **Napisz** swoją odpowiedź w arkuszu odpowiedzi. Stała powinna być podana w s⁻¹.

Zadanie 5. Hydroodsiarczanie

Produkcja paliw bezsiarkowych stanowi ogólny trend w kierunku obniżenia emisji związków zawierających siarkę,

które są toksyczne dla środowiska. Aby usunąć siarkę, w rafineriach stosuje się proces hydroodsiarczania wspomagany wodorem.

5.1 Narysuj wzory strukturalne produktów A do E hydroodsiarczania tiofenu, wiedząc, że A i B są regioizomerami cyklicznymi, a C jest cykliczny.



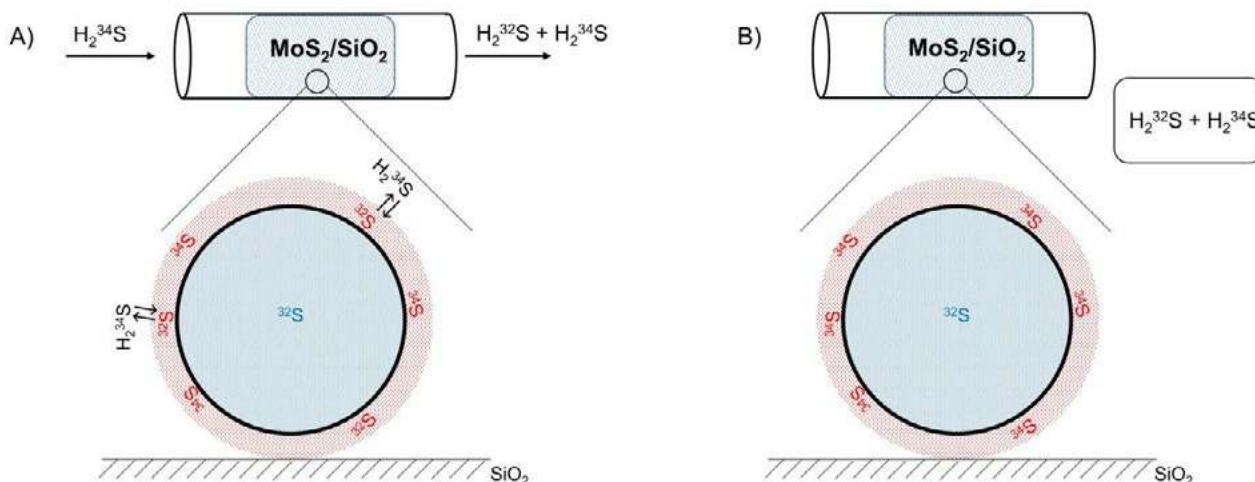
Rysunek 1. Proces hydroodsiarczania tiofenu.

Siarka ma dwa najczęściej występujące naturalnie stabilne izotopy, ³²S i ³⁴S, o względnym molowym rozpowszechnieniu odpowiednio $\chi(^{32}\text{S}) = 94,8\%$ i $\chi(^{34}\text{S}) = 4,37\%$. W przypadku wodoru, stabilne naturalne izotopy to ¹H i ²H(D), o względnym molowym rozpowszechnieniu, odpowiednio $\chi(^1\text{H}) = 99,986\%$ i $\chi(^2\text{H}) = 0,014\%$

5.2 Biorąc pod uwagę tylko izotopy wymienione powyżej, **podaj** wszystkie izotopologię H₂S.

5.3 Biorąc pod uwagę tylko izotopy wymienione powyżej, **podaj** wszystkie izotopologię H₂S zawierające jednocześnie jądra D i ³⁴S. Dla każdego z nich **oblicz** odpowiednie względne molowe rozpowszechnienie w %.

Odsiarczanie jest procesem katalitycznym zwykle przeprowadzanym na katalizatorze MoS₂ osadzonym na SiO₂ (MoS₂/SiO₂). Do badania powierzchni katalizatora można zastosować metody wymiany izotopowej. Reakcja wymiany izotopowej zachodzi na granicy faz gaz-ciało stałe, powodując wymianę wyłącznie atomów powierzchniowych. W pierwszym przybliżeniu, atomy w głębi fazy nie uczestniczą w tej wymianie (**Rysunek 2**).



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie eksperymentu w trakcie (A) i na końcowym etapie (B) reakcji. Atomy siarki na powierzchni są pokazane na czerwono, atomy siarki w głębi fazy są pokazane na niebiesko. Atomy molibdenu nie są pokazane.

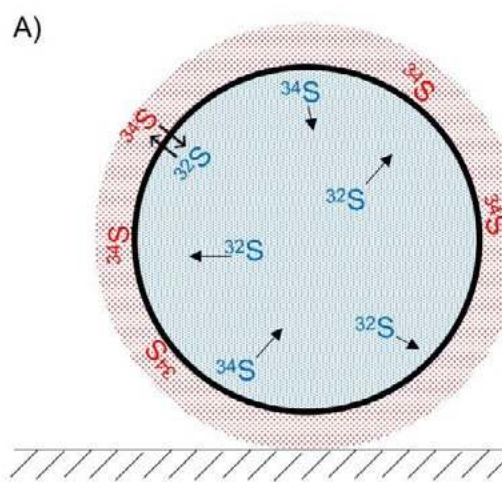
W eksperymencie badano wymianę izotopową między katalizatorem $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (ułamek masowy Mo, $w_{\text{Mo}} = 4,280$ mas. %, początkowo zawierający tylko ^{32}S) i gazowym izotopowo znakowanym H_2^{34}S w reaktorze przepływowym (**Rysunek 2**). Katalizator $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ($m_{\text{cat}} = 1,2350$ g) utrzymywano w przepływie ($p = 1,00$ bar, $v = 20,0$ ml min^{-1} , $T = 23,0^\circ\text{C}$) mieszaniny gazów zawierającej H_2^{34}S zrównoważonej przez Ar (ułamek objętościowy $\phi(\text{H}_2^{34}\text{S}) = 1,00$ % obj. H_2^{34}S , czystość izotopowa ^{34}S $\alpha = 99,95$ mol %).

Czas trwania eksperymentu wynosił $t = 10,0$ min, a gaz z wylotu był zbierany podczas trwania całego eksperymentu. Zmierzona frakcja izotopu ^{34}S wśród atomów siarki (γ) w zebranej fazie gazowej wynosiła $\gamma = 87,3$ mol.%. Załóżmy, że gaz zachowuje się jak gaz doskonały, a skład pierwiastkowy (nie izotopowy!) MoS_2 na powierzchni i w fazie objętościowej jest identyczny, a po zakończeniu eksperymentu wszystkie atomy siarki z powierzchni ulegają wymianie z fazą gazową.

5.4 Oblicz liczbę wymienionych atomów siarki $n(S)_{\text{surface}}$. Odpowiedź podaj w molach.

Jeśli nie udało Ci się obliczyć liczby wszystkich wymienionych atomów siarki, użyj wartości $1,53 \cdot 10^{-5}$ mol we wszystkich poniższych obliczeniach..

Założmy, że faza MoS_2 składa się z jednolitych kulistych cząstek, a po zakończeniu eksperymentu wszystkie atomy siarki ułożone na powierzchni zostały wymienione, podczas gdy atomy w głębi fazy nie uczestniczyły w reakcji wymiany. Gęstość MoS_2 wynosi $\rho = 5,06$ g cm^{-3} , średnie pola powierzchni zajmowanej przez atomy S i Mo na powierzchni są równe, odpowiednio $A_S = 3,00 \cdot 10^{-19}$ m^2 i $A_{\text{Mo}} = 5,00 \cdot 10^{-19}$ m^2 . Powierzchnię kuli o promieniu R można obliczyć jako $S = 4\pi R^2$, a jej objętość jako $V = (4/3)\pi R^3$. Załóż, że skład izotopowy nie wpływa na gęstość MoS_2 .



5.5 Oblicz promień R cząstki MoS_2 , odpowiedź podaj w nm.

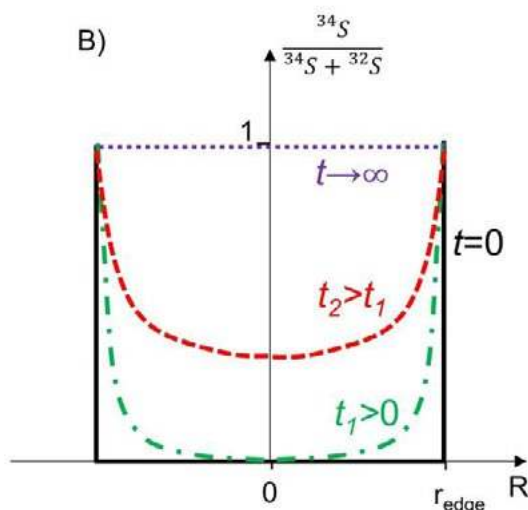
W rzeczywistości znakowane izotopowo atomy z powierzchni dyfundują do głębi fazy, a nieznakowane atomy z głębi fazy przemieszczają się ku powierzchni, ulegając stopniowej wymianie (**Rysunek 3A**). Dlatego w danym czasie ułamek znakowanych atomów wewnątrz cząstki zmniejsza się na odległości od powierzchni cząstki do jej środka. Jednocześnie, wraz z rosnącym czasem wymiany, wzrasta zaangażowanie atomów w głębi fazy w reakcję wymiany, jak pokazano schematycznie na **Rysunku 3B**.

Po zakończeniu eksperymentu atomy na powierzchni ulegają całkowitej wymianie, a ponadto ułamek fazy objętościowej jest wymieniany z powodu dyfuzji. Ułamek F wymienionych atomów objętościowych ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$ w stosunku do całkowitej ilości atomów objętościowych siarki ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$) można obliczyć w następujący sposób:

$$F = \frac{n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}}{n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}} = 1 - e^{-\frac{Dt}{R^2}}$$

gdzie t to czas eksperymentu wymiany (opisanego powyżej), R to rozmiar cząstki (czyli promień cząstki o kształcie kulistym), D to współczynnik dyfuzji. Opisany powyżej katalizator został niezależnie zbadany za pomocą mikroskopii elektronowej, która wykazała, że cząstki MoS_2 są równomiernie rozłożonymi kulami o promieniu 35,0 nm.

5.6 Używając wartości $R = 35,0$ nm jako promienia i danych z opisanego powyżej eksperymentu wymiany, **oblicz** współczynnik dyfuzji D dla dyfuzji atomów siarki w MoS_2 ; podaj swoją odpowiedź w $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. W obliczeniach użyj następującego przybliżenia: $e^x \approx 1 + x$ dla $x \ll 1$.



Rysunek 3. A) Schematyczne przedstawienie dyfuzji izotopów siarki z powierzchni do głębi cząstki MoS_2 . Atomy siarki na powierzchni są pokazane na czerwono, atomy siarki w głębi są pokazane na niebiesko. Atomy molibdenu nie są pokazane. **B)** Frakcja atomów ^{34}S w głębi cząstki w funkcji czasu i odległości od środka cząstki. r_{edge} odpowiada promieniowi cząstki MoS_2 .

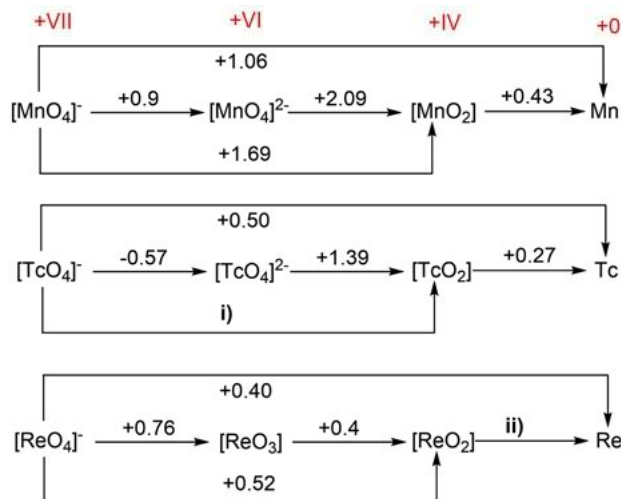
Rozwiązania zadań teoretycznych. Cz. I

Rozwiązanie zadania 1

1.1

Rozpad β^- : $[^{99}\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow [^{99\text{m}}\text{TcO}_4]^- + e^- + \bar{\nu}$, a zatem $A = ^{99}\text{Mo}$ i $B = e^-$.

1.2 a) +I; b) +V; c) +V; d) +I

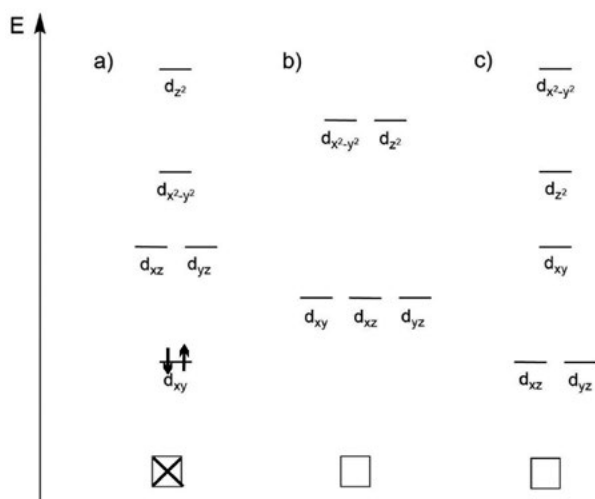


1.3 i) +0,74 V; ii) +0,31 V

1.4 $[\text{MnO}_4]^-$

1.5 Reakcja dysproporcjonowania **nie** zachodzi

1.6



1.7

Red: $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99\text{g}}\text{TcO}_4] + 2e^- + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- \rightarrow ((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99\text{g}}\text{TcOCl}_4] + 3\text{H}_2\text{O}$

Ox: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

1.8 $A = \lambda N$; $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$

$t_{1/2} = 6 \text{ h} = 21600 \text{ s}$

$\lambda = \ln 2 / 21600 \text{ s} = 3,209 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$N = A / \lambda$

$N = (12,5 \cdot 10^9 \text{ rozpadów/s}) / 3,209 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$N = 3,895 \cdot 10^{14} \text{ atomów}$

liczba moli = $3,895 \cdot 10^{14} \text{ atomów} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomów/mol}$
= 0,647 nmol

1.9

1% z 200 MBq = 2 MBq

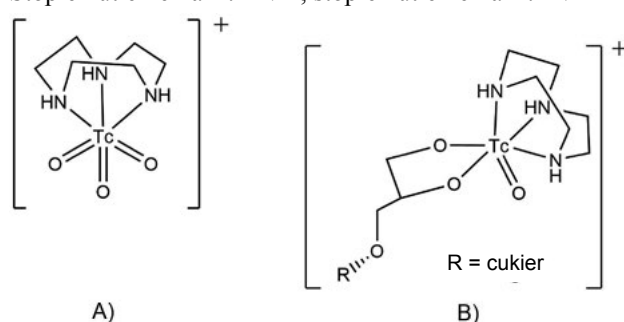
$t = -\ln(A/A_0) / \lambda$

$t = -\ln(2 \text{ MBq} / 200 \text{ MBq}) / 3,209 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$t = 143507,95 \text{ s} = 39,86 \text{ h}$

1.10

Stopień utlenienia A: + VII; stopień utlenienia B: +V



Rozwiązanie zadania 2

2.1 (i) Etanol: $2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$

(ii) Propanol: $3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18e^- = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$

2.2

Proces a)

$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ (R1) katoda

$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$ | x 6 (R2) anoda

Połączenie dwóch równań reakcji półokowych prowadzi do:

$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ (R3)

$\Delta H_{R3} = -276 - (3 \cdot 285,83) - 2(-393,52) = -346,45 \text{ kJ/mol}$

$\Delta S_{R3} = 3S_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - 2S_{\text{CO}_2} - 6S_{\text{H}_2} = -0,842 \text{ kJ/(K mol)}$

$\Delta G_{R3} = \Delta H_{R3} - T\Delta S_{R3} = -346,45 \text{ kJ/mol} - 298,15 \cdot (-0,842 \text{ kJ/(K mol)}) = -95,53 \text{ kJ/mol}$

$\Delta E_{R3} = -\Delta G_{R3} / n_{R3}F = 95530 \text{ J/mol} : (12 \cdot 96485 \text{ C/mol}) = \mathbf{0,0825 \text{ V}}$

$\Delta E_{R3} = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}}$

$E_{\text{katody}} = \Delta E(R3) + E_{\text{anody}} = 0,0825 \text{ V} + 0,00 \text{ V} = \mathbf{0,0825 \text{ V}}$

2.3

Reakcja anodowa – reakcja utleniania wody z wydzielaniem tlenu (OER):

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

Reakcja katodowa – redukcja protonów z wydzielaniem wodoru (HER):

$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ (redukcja protonu)

$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (rozkład wody)

Osadzanie metalu/ redukcja jonów Cu(II):

$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$

2.4 Sekwencja obrazów odpowiada kolejno czasom: 80 s, 5 s, 20 s.

2.5

$$m(\text{Cu-Ag}) = 0,0054 \text{ g} \rightarrow m(\text{Cu}) = 0,00486 \text{ g}; m(\text{Ag}) = 0,00054 \text{ g}$$

$$n = m/M \rightarrow n(\text{Cu}) = 7,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol}; n(\text{Ag}) = 5,004 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$Q(\text{Cu}) = 2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 7,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 14,7 \text{ C}$$

$$Q(\text{Ag}) = 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 5,004 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = 0,48 \text{ C}$$

$$Q(\text{Cu-Ag}) = 14,7 \text{ C} + 0,48 \text{ C} = 15,18 \text{ C};$$

$$Q_{\text{tot}} = 20 \text{ s} \cdot 3 \text{ A} = 60 \text{ A} \cdot \text{s} = 60 \text{ C}$$

$$FE(\text{Cu-Ag}) = (Q_{\text{Cu-Ag}}/Q_{\text{tot}}) \cdot 100\% = (15,18 \text{ C} / 60 \text{ C}) \cdot 100\% = 25,3\%$$

2.6

$$Q_{\text{Area}} = 0,03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 3600 \text{ s} = 108 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ (przy założeniu geometrycznego pola powierzchni)}$$

$$1 \text{ cm}^{-2} \text{ (p. X.4)} \rightarrow Q_{\text{tot}} = 108 \text{ C}$$

$$c(\text{EtOH}) = 41,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} = 41,3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \rightarrow m(\text{EtOH}) = 41,3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$35 \text{ ml} = 1445,5 \text{ } \mu\text{g} = 1,446 \text{ mg}$$

$$n(\text{EtOH}) = 1,4455 \text{ mg} / 46 \text{ g mol}^{-1} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$Q(\text{EtOH}) = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 12 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} = 36,355 \text{ C}$$

$$FE(\text{EtOH}) = 36,355 \text{ C} / 108 \text{ C} \cdot 100\% = 33,6\%$$

$$j(\text{EtOH}) = 0,336 \cdot (-30 \text{ mA cm}^{-2}) = -10,09 \text{ mA cm}^{-2}$$

$$FE(\text{EtOH}) = 36,355 \text{ C} / 108 \text{ C} \cdot 100\% = 33,6\%$$

$$c(\text{PrOH}) = 7,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} = 7,4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \rightarrow m(\text{EtOH}) = 7,4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot 35 \text{ ml} = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$n(\text{PrOH}) = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ g} / 60 \text{ g mol}^{-1} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$Q(\text{PrOH}) = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 18 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} = 7,468 \text{ C}$$

$$FE(\text{PrOH}) = 7,468 \text{ C} / 108 \text{ C} \cdot 100\% = 6,9\%$$

$$j(\text{PrOH}) = 0,069 \cdot (-30 \text{ mA cm}^{-2}) = -2,07 \text{ mA cm}^{-2}$$

(należy pamiętać, że gęstości prądów są znormalizowane do geometrycznego pola powierzchni 1 cm^2)

2.7

$$FE(\text{H}_2) = 100\% - (33,6\% + 6,9\%) = 59,5\%$$

$$n(\text{H}_2) = (1/zF) \cdot Q_{\text{H}_2} = (1/zF) \cdot Q_{\text{tot}} \cdot 0,595 = (1/zF) \cdot t \cdot 0,595$$

(należy zauważyć, że I odpowiada prądowi przepływającemu przez geometryczne pole powierzchni 1 cm^2)

$$n(\text{H}_2) = (0,03 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} \cdot 0,595 \cdot \text{mol}) / (2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s}) = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Dla wodoru jako gazu doskonałego: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $V = (n \cdot R \cdot T) / p$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{3,3310^{-4} \text{ mol} \cdot 0,314 \text{ kg m}^3 \cdot 298,15 \text{ K m}^3 \text{ s}^2}{10^5 \text{ kg s}^2 \text{ mol K}} = 8,25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 8,25 \text{ cm}^3 = 8,25 \text{ ml}$$

Rozwiązanie zadania 3

Energetyka rozszczepienia wody

3.1. $\Delta H_f^\circ = + 676 \text{ kJ mol}^{-1}$

3.2.

$$-1,23 \text{ V} = +237 \text{ kJ mol}^{-1} (\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}))$$

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$-T\Delta S^\circ$ oznacza ilość utraconego ciepła, które musi zostać skompensowane

$$-T\Delta S^\circ = (237 - 285) \text{ kJ mol}^{-1} = -48 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ i } \Delta S^\circ = 161 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{-48000 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}} = 0,25 \text{ V}$$

Aby proces był termoneutralny, przyłożone napięcie musi być równe $1,23 \text{ V} + 0,25 \text{ V} = 1,48 \text{ V}$, co odpowiada ΔH_R° .

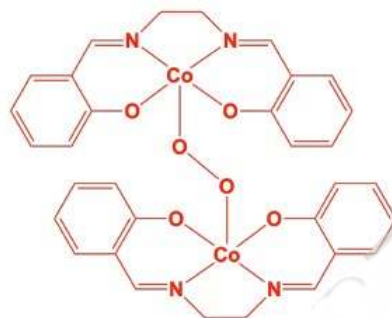
Katalizatory

3.3

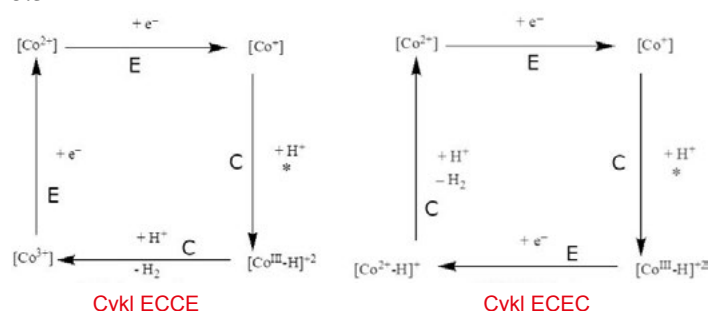
Stopień utlenienia: +II

Struktura przestrzenna: płaska kwadratowa (ligand jest układem sprzężonym)

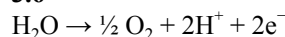
3.4



3.5



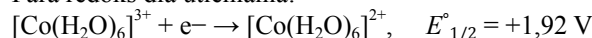
3.6

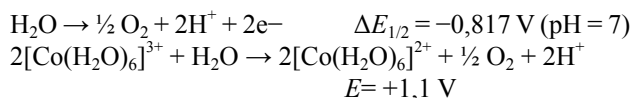


$$\Delta E_{1/2}^\circ = 1,23 \text{ V (warunki standardowe)}$$

Potencjał ten zależy od pH. Zgodnie z równaniem Nernsta, potencjał redukcji $E_{1/2}$ dla pH = 7 wynosi $1,23 \text{ V} - 0,41 \text{ V} = +0,817 \text{ V}$, a dla powyższej reakcji $-0,817 \text{ V}$. Aby możliwe było utlenianie wody, potencjał redukcji musi być większy od $+0,817 \text{ V}$ dla pH = 7, co oznacza, że jedynie para redoks $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/^{2+}$ jest zdolna do przeprowadzenia tej reakcji.

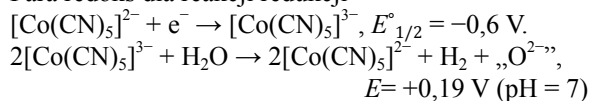
Para redoks dla utleniania:



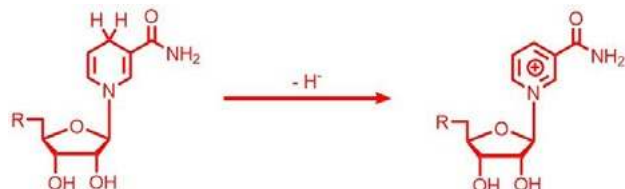


Potencjał redukcji dla redukcji wody, dla pH = 7 wynosi -0,41 V. $E^\circ_{1/2}$ pary redoks musi być mniejsze od -0,41 V.

Para redoks dla reakcji redukcji



3.7



3.8

1 nmol H_2 na sekundę odpowiada 2 nmol atomów H na sekundę. Odpowiada to $1,2 \cdot 10^{15}$ atomów H na sekundę, co wymaga $6 \cdot 10^{15}$ fotonów na sekundę. Na podstawie prawa Lamberta-Beera $E_\lambda = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot c \cdot d$, dla $I_0 = 6 \cdot 10^{16}$ fotonów/s i $I_1 = 6 \cdot 10^{16} - 6 \cdot 10^{15}$ fotonów/s:

$$\varepsilon \cdot c \cdot d = 0,045 \text{ oraz } c = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Rozwiązanie zadania 4

4.1. $E^1 = \text{I}$, $E^2 = \text{S}$, $E^3 = \text{Te}$, $E^4 = \text{Xe}$

4.2 $E^5 = \text{Xe}$, $E^6 = \text{P}$, $E^7 = \text{Te}$, $E^8 = \text{Cl}$

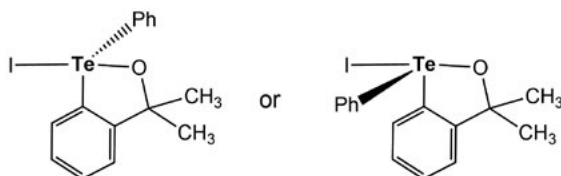
4.3 Prawidłowa geometria: bipiramida trygonalna

$\text{C}^1\text{-Te-I} = 90^\circ$

$\text{C}^2\text{-Te-I} = 90^\circ$

$\text{I-Te-O} = 180^\circ$

$\text{C}^1\text{-Te-C}^2 = 120^\circ$

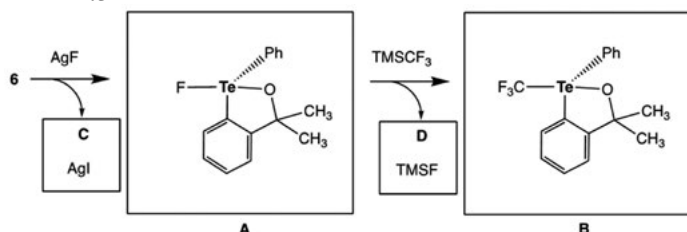


4.4

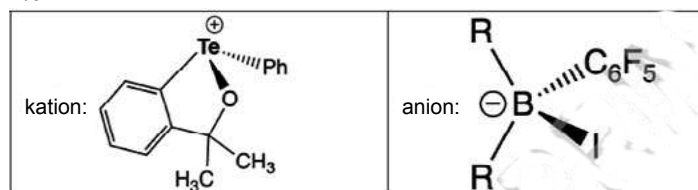
Związek 4: 1 sygnał

Związek 6: 2 sygnały

4.5



4.6



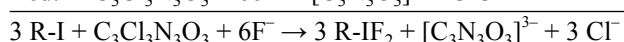
Prawidłowa struktura przestrzenna: tetraedryczna

4.7. Dwie diastereoizomeryczne sole

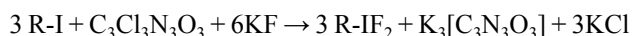
4.8

Ox: $\{ \text{R-I} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{R-IF}_2 + 2\text{e}^- \} \times 3$

Red: $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 6\text{e}^- \rightarrow [\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3]^{3-} + 3 \text{Cl}^-$



lub



4.9

$\ln k_1 = -E_o/RT_1 + \ln A$ oraz $\ln k_2 = -E_o/RT_2 + \ln A$

$\ln k_1 - \ln k_2 = E_o/R(1/T_2 - 1/T_1)$

$\ln k_2 = \ln k_1 - E_o/R(1/T_2 - 1/T_1)$

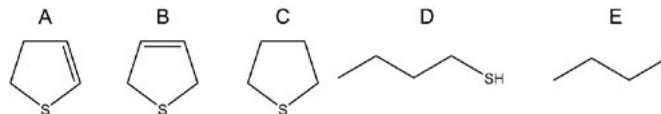
Dla $k_1 = 2500 \text{ s}^{-1}$, $T_1 = 228 \text{ K}$, $T_2 = 298 \text{ K}$ oraz

$E_o = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$k_2 = 1,03 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

Rozwiązanie zadania 5

5.1.



5.2.

$^1\text{H}_2^{32}\text{S}$, $^1\text{H}_2^{34}\text{S}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{32}\text{S}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{34}\text{S}$, $^2\text{H}_2^{32}\text{S}$, $^2\text{H}_2^{34}\text{S}$

5.3.

$\chi(\text{D}_2^{34}\text{S}) = (0,00014)^2 \cdot 0,0437 = 8,57 \cdot 10^{-10} = 8,57 \cdot 10^{-8}\%$.

$\chi(^1\text{HD}^{34}\text{S}) = 2 \cdot 0,00014 \cdot 0,99986 \cdot 0,0437 = 1,22 \cdot 10^{-5} = 1,22 \cdot 10^{-3}\%$.

5.4.

Wszystkie wymienione atomy siarki to atomy ^{32}S , które początkowo znajdowały się na powierzchni katalizatora, a na końcu eksperymentu pojawiły się w fazie gazowej. Objętość H_2^{32}S można obliczyć jako różnicę między dostarczoną (*supplied*) i zebraną (*collected*) objętością H_2^{34}S . Objętość dostarczonego H_2^{34}S można obliczyć jako:

$$\begin{aligned} V(\text{H}_2^{34}\text{S})_{\text{supplied}} &= vt(\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}})\alpha \\ &= 20,0 \text{ ml min}^{-1} \cdot 10,0 \text{ min} \cdot 0,01 \cdot 0,9995 \\ &= 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Stosując tę samą zależność można wyznaczyć objętość zebranego H_2^{34}S jako:

$$V(\text{H}_2^{34}\text{S})_{\text{collected}} = v t \left(\varnothing_{\text{H}_2^{34}\text{S}} \right) \gamma$$

$$= 20,0 \text{ ml min}^{-1} \cdot 10,0 \text{ min} \cdot 0,01 \cdot 0,873 = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3.$$

Objętość H_2^{32}S z atomami ^{32}S z katalizatora jest różnicą między objętością dostarczonego i zebranego H_2^{34}S :

$$V(\text{H}_2^{32}\text{S}) = V(\text{H}_2^{34}\text{S})_{\text{supplied}} - V(\text{H}_2^{34}\text{S})_{\text{collected}}$$

$$= (2,00 - 1,75) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3.$$

Liczba wymienionych atomów siarki może być obliczona na podstawie równania stanu gazu doskonałego:

$$n(\text{S})_{\text{surface}} = n(\text{H}_2^{32}\text{S}) = \frac{pV}{RT}$$

$$= \frac{1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,50 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 298,15 \text{ K}} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

5.5 Niech N będzie całkowitą liczbą sferycznych cząstek MoS_2 , a R – promieniem każdej kuli. Całkowita objętość wszystkich kul jest równa całkowitej objętości fazy MoS_2 :

$$V(\text{MoS}_2) = N \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{m(\text{MoS}_2)}{\rho(\text{MoS}_2)} = \frac{\frac{m_{\text{cat}} w_{\text{Mo}}}{M(\text{Mo})} \cdot M(\text{MoS}_2)}{\rho(\text{MoS}_2)}$$

$$= \frac{\frac{1,235 \text{ g} \cdot 0,0428}{95,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 160,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{g}}}{5,06 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}$$

$$= 1,74 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$$

Całkowita liczba atomów siarki na powierzchni wszystkich kul jest równa całkowitej liczbie wymienianych atomów siarki. Zatem, całkowitą powierzchnię wszystkich kulek MoS_2 można obliczyć w następujący sposób:

$$A(\text{MoS}_2) = N 4\pi R^2 = n(\text{S})_{\text{surface}} \cdot N_A \cdot \frac{2A_s + A_{\text{Mo}}}{2}$$

$$= 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{(2 \cdot 3,00 + 5,00) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}{2} = 3,38 \text{ m}^2$$

Promień R można obliczyć ze stosunku całkowitej objętości do całkowitego pola powierzchni:

$$\frac{V(\text{MoS}_2)}{A(\text{MoS}_2)} = \frac{R}{3} = \frac{1,74 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3}{3,38 \text{ m}^2} = 5,15 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$R = 3 \cdot 5,15 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 15,5 \text{ nm}$$

5.6 Liczbę N sferycznych cząstek o $R = 35 \text{ nm}$ można obliczyć na podstawie całkowitej objętości fazy MoS_2 , podzielonej przez objętość jednej kulki:

$$N = \frac{V(\text{MoS}_2)}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{1,74 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3}{\frac{4}{3} \pi (3,50 \cdot 10^{-8} \text{ m})^3} = 9,69 \cdot 10^{13}$$

Całkowite pole powierzchni $A(\text{MoS}_2)$ wszystkich kul o promieniu $R = 35,0 \text{ nm}$ wynosi:

$$A(\text{MoS}_2) = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2 = 9,69 \cdot 10^{13} \cdot 4\pi (3,50 \cdot 10^{-8} \text{ m})^2 = 1,49 \text{ m}^2$$

Liczba atomów siarki na powierzchni $n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}$ wszystkich kul:

$$n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})} = \frac{A(\text{MoS}_2)}{(2A_s + A_{\text{Mo}}) N_A} \cdot 2$$

$$= \frac{2 \cdot 1,49 \text{ m}^2}{(2 \cdot 3,00 + 5,00) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 4,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Całkowitą liczbę atomów siarki $n(\text{S})_{\text{total}}$ można obliczyć w następujący sposób:

$$n(\text{S})_{\text{(total)}} = 2n(\text{Mo}) = 2 \cdot \frac{m_{\text{cat}} w_{\text{Mo}}}{M(\text{Mo})} = 2 \cdot \frac{1,235 \text{ g} \cdot 0,0428}{95,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Liczbę atomów siarki w głębi fazy $n(\text{S})_{\text{total bulk}}$ można obliczyć jako różnicę między całkowitą liczbą atomów $n(\text{S})_{\text{total}}$ i liczbą atomów siarki na powierzchni $n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}$:

$$n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}} = n(\text{S})_{\text{total}} - n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}$$

Liczbę atomów siarki z głębi fazy, które uczestniczyły w wymianie $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$ można obliczyć jako różnicę między całkowitą liczbą wymienionych atomów $n(\text{S})_{\text{total}}^{\text{ex}}$ i liczbą atomów siarki na powierzchni $n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}$ (wszystkie atomy na powierzchni uległy wymianie):

$$n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}} = n(\text{S})_{\text{total}}^{\text{ex}} - n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}$$

Ułamek F wymienionych w głębi fazy atomów $n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$ oraz całkowitą liczbę atomów siarki w głębi fazy $n(\text{S})_{\text{bulk}}$ można obliczyć następująco:

$$F = \frac{n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{ex}}}{n(\text{S})_{\text{bulk}}^{\text{total}}} = \frac{n(\text{S})_{\text{total}}^{\text{ex}} - n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}}{n(\text{S})_{\text{total}} - n(\text{S})_{\text{surface}(R=35 \text{ nm})}}$$

$$= \frac{1,03 \cdot 10^{-5} - 4,5 \cdot 10^{-6}}{1,10 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-6}} = 5,26 \cdot 10^{-3}$$

Wartość $F \ll 1$ wskazuje możliwość zastosowania podanego przybliżenia:

$$F = 1 - e^{-D \cdot t} \approx 1 - (1 - D \cdot t / R^2) = Dt / R^2$$

$$D = F \cdot R^2 / t = \frac{5,26 \cdot 10^{-3} \cdot (3,50 \cdot 10^{-8} \text{ m})^2}{600 \text{ s}} = 1,07 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2.$$

Powyższe polskojęzyczne tłumaczenie zadań i opracowanie ich treści zostało dokonane na podstawie oryginalnych anglojęzycznych materiałów 55. IChO.

Prof. dr hab. Marek Orlik

Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik

Dr hab. Piotr Kwiatkowski

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dr hab. inż. Piotr Guńka

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Pomocna dłoń chemii w rękawiczce

Synteza luminolu z odpadów

Marek Ples

Chemia, jako nauka o strukturze, składzie oraz przemianach materii, otwiera przed nami fascynujący świat mikro- i makrokosmosu. To dziedzina, która w sposób niezwykle wpływa na nasze życie codzienne, ponieważ zakres jej zainteresowań jest szczególnie szeroki: od procesów zachodzących w organizmach, aż po takie, które kształtują cały otaczający nas świat. Edukacja w dziedzinie chemii nabiera szczególnego znaczenia poprzez praktyczne eksperymenty, które pozwalają uczniom na samodzielne doświadczanie zjawisk chemicznych.

Dlaczego eksperymenty w nauczaniu są tak kluczowe? Odpowiedź tkwi w naturze samej chemii, która bywa abstrakcyjna i trudna do zrozumienia jedynie na podstawie teorii. Eksperymenty pozwalają uczniom doświadczyć za pomocą własnych zmysłów, jak reakcje chemiczne zachodzą w praktyce, jakie zmiany obserwujemy oraz jakie są ich konsekwencje. To właśnie przez eksperymenty uczniowie mogą zetknąć się z magią chemii i zobaczyć, jakie potężne narzędzie naukowe tkwi w ich rękach.

Jednym z najbardziej pociągających aspektów eksperymentów chemicznych są reakcje chemiluminescencyjne. Te wyjątkowe procesy wydzielają światło w wyniku reakcji chemicznych, tworząc widowiskowe efekty w ciemności. Dla nauczycieli stanowią one niezwykle

narzędzie dydaktyczne, umożliwiające zaintrygowanie uczniów oraz rozbudzenie ich ciekawości. Dla uczniów natomiast, reakcje chemiluminescencyjne to nie tylko fascynujące doświadczenie, ale także doskonała okazja do praktycznego zetknięcia się z abstrakcyjnymi koncepcjami chemicznymi, takimi jak przemiany energii na poziomie molekularnym.

Istnieje wiele substancji o właściwościach chemiluminescencyjnych, takich jak biała odmiana alotropowa fosforu P_4 , lucygenina $C_{28}H_{22}N_4O_6$, lofina $C_{21}H_{16}N_2$, związki magnezo- i krzemooorganiczne oraz wiele innych [1][2][3][4]. Jedną z najbardziej znanych substancji tego typu jest luminol, który jednak nie należy do szczególnie powszechnie spotykanych związków chemicznych [5]. Okazuje się jednak, że tę ciekawą substancję można wytworzyć stosując jako jeden z surowców... zużyte rękawiczki jednorazowe, co opiszę dalej. Opisana synteza jest etapowa, a jej zwińczeniem będzie wytworzenie wspomnianego związku chemiluminescencyjnego.

Zapraszam Szanownego Czytelnika do powtórzenia opisanych doświadczeń. Chcę jednak stanowczo zaznaczyć, że jest przy tym konieczna zdrowa doza ostrożności, ponieważ będziemy pracować z substancjami w różny sposób niebezpiecznymi, zarówno żrącymi i drażniącymi (kwasy, zasady, nadtlenek wodoru), jak i toksycznymi oraz gwałtownie reagującymi. Konieczne są normalnie środki ochrony osobistej. Radzę także przestrzegać wszystkich podanych w tekście wskazówek.



Fot. 1 – Jednorazowa rękawiczka winylowa



Fot. 2 – Pocięte rękawiczki

Etap I – Otrzymywanie bezwodnika ftalowego

Rozpoczynając naszą pracę musimy zgromadzić substancje takie jak:

- rękawiczki jednorazowe winylowe – około 500 g (100 par)
- wodorotlenek sodu – 100 g
- kwas chlorowodorowy stężony $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ – 250 cm^3

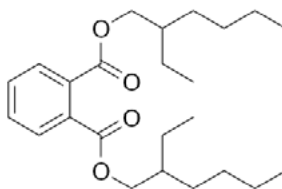
Tak, to nie jest pomyłka. Jednorazowe rękawiczki winylowe (Fot. 1) traktujemy w tym przypadku jako odczynnik, surowiec wyjściowy do produkcji pożądanej przez nas substancji.

Co prawda, potrzebna ilość jest dosyć spora – z powodu niewielkiej zawartości poszukiwanego substratu – ale rękawiczki takie są dosyć tanie. Dodatkowo, nie muszą być to rękawiczki nowe, wprost z opakowania. Opisaną tu procedurę przeprowadziłem z wykorzystaniem rękawiczek zużytych podczas normalnych prac w laboratorium, zbieranych przez dłuższy czas w przeznaczonym do tego pojemniku. Oczywiście, należy przy tym pamiętać, aby wykorzystane rękawiczki nie były zanieczyszczone silnie toksycznymi chemikaliami. Myślę też, że tego typu ponowne wykorzystanie odpadów ma walor edukacyjny w zakresie ekologii. W każdym razie, rękawiczki wypłukano dwukrotnie w wodzie i wysuszono, po czym pocięto na niewielkie fragmenty.

Potrzebna do przetworzenia ilość surowca jest na tyle duża, że warto podzielić ją na mniejsze porcje – ja jednorazowo wykorzystałem około 167 g pociętych rękawiczek, wrzucając je do kolby okrągłodennej i zalewając je około 800 cm^3 alkoholu izopropylowego $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, po czym ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin (Fot. 3). Cały proces powtórzyłem więc trzykrotnie.

Zdaję sobie sprawę, że ilość potrzebnego alkoholu jest dosyć spora, ale po przetworzeniu każdej porcji surowca, rozpuszczalnik może zostać oddestylowany z mieszaniny poreakcyjnej i wykorzystany ponownie.

Tworzywo sztuczne, z którego wykonane są rękawiczki winylowe samo w sobie jest twarde i kruche. Aby nadać



Rys. 1 – Wzór strukturalny ftalanu di(2-etyloheksylu)

mu elastyczność stosuje się dodatki różnorodnych specyficznych substancji, czyli tak zwanych plastyfikatorów. Korzystnie dla nas jedną z częściej wykorzystywanych substancji tego typu jest ester kwasu ftalowego, a dokładniej ftalan di(2-etyloheksylu) $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (Rys.1) [6]. Zaznaczę jednak, że zdarzają się także inne plastyfikatory, w tym bez udziału ftalanów – wtedy należy poszukać innego surowca.

Po upływie wspomnianego czasu należy oziębic mieszaninę i zlać płyn zawierający między innymi plastyfikator, odrzucając stałe pozostałości tworzywa sztucznego. Płyn zadajemy następnie około 33 g wodorotlenku sodu rozpuszczonymi w 800 cm^3 wody destylowanej (w tym czasie często jest zauważalne wyraźne zmętnienie mieszaniny, *vide* Fot. 4), po czym ogrzewamy ponownie do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w czasie jednej godziny.

Na tym etapie ma miejsce hydroliza estru w środowisku zasadowym. Po ochłodzeniu i pozostawieniu mieszaniny w spokoju dochodzi szybko do wyraźnego rozdzielania faz (Fot. 5). Dolna faza wodna zawiera potrzebną substancję, zaś górna alkoholowa – pozostałe produkty reakcji (także izopropanol, który możemy odzyskać do ponownego wykorzystania).

Dolną fazę odzyskujemy w rozdzielaczu i następnie zadajemy 84 cm^3 stężonego kwasu chlorowodorowego oraz schładzamy w lodówce. Działanie tego mocnego kwasu powoduje wytrącenie białych kryształków wolnego kwasu ftalowego $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (Fot. 6, Rys. 2) z jego soli.

Niestety, tak uzyskany kwas ftalowy jest dosyć silnie zanieczyszczony. Możemy go jednak łatwo oczyścić. Wystarczy odsączyć i wysuszyć uzyskaną substancję, a następnie przenieść ją na dno dużej, wysokiej zlewki, którą nakrywamy kolbą okrągłodenną z zimną wodą. Po ogrzaniu kwas ftalowy przekształca się do swojego bezwodnika $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ (Rys. 3).



Fot. 3 – Wrząca mieszanina reakcyjna



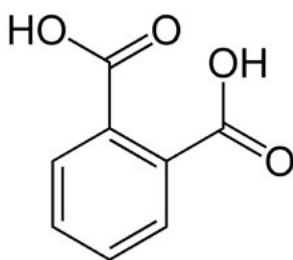
Fot. 4 – Zmętnienie



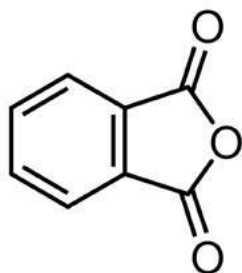
Fot. 5 – Rozdzielona mieszanina



Fot. 6 – Wydzielony kwas ftalowy



Rys. 2 – Kwas ftalowy



Rys. 3 – Wzór strukturalny bezwodnika ftalowego

W podwyższonej temperaturze bezwodnik ftalowy sublimuje, po czym zostaje w kontakcie z zimną powierzchnią kolby. W ten sposób możemy zebrać już bardzo czyste, olśniewająco białe kryształy tego związku w formie delikatnych igiełek (Fot. 7).



Fot. 7 – Czysty kwas ftalowy

Uzyskałem **31,2 g** oczyszczonego bezwodnika ftalowego, który został wykorzystany do dalszej syntezy. Trudno w tym przypadku mówić o rzeczywistej wydajności procesu, ponieważ problematyczne jest uzyskanie informacji o początkowej zawartości plastifikatora w rękawiczkach. Możemy stwierdzić jednak, że uzyskana substancja stanowi około **6,2%** masowych surowca wyjściowego. Jest to oczywiście niewiele, ale biorąc pod uwagę fakt, że związek ten otrzymaliśmy z odpadów, używając do tego dodatkowo tanich i łatwo dostępnych substancji pomocniczych, gra wydaje się być warta świeczki.

Etap II – Od bezwodnika ftalowego do kwasu 3-nitroftalowego

W tym etapie syntezy naszym celem jest wprowadzenie grupy nitrowej $-\text{NO}_2$ do cząsteczki bezwodnika ftalowego, a także uzyskanie odpowiedniego kwasu. W tym celu w kolbie stożkowej umieścimy 30 g suchego bezwodnika ftalowego, po czym – ciągle mieszając, aby uniknąć zbrylenia – dodamy $28,5 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu azotowego(V) HNO_3 . Po dokładnym rozprowadzeniu substancji stałej w cieczy rozpoczynamy powolne wprowadzanie do mieszaniny $28,5 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 – proces ten jest egzotermiczny, trzeba więc zwracać uwagę, by nie doszło do niekontrolowanego wrzenia. Podczas wkrapiania kwasu konieczne jest intensywne mieszanie, ale musimy uważać, aby nie rozpryskiwać żrącego płynu. Początkowo trudno zauważyć jakiegokolwiek oznaki zachodzenia reakcji, ponieważ uzyskujemy po prostu zawiesinę białej substancji krystalicznej w mieszaninie kwasów (Fot. 8).

Przygotowaną mieszaninę wstawiamy do łaźni wodnej o temperaturze bliskiej 100°C . Szczęśliwie dla nas, w tym przypadku reakcja nitrowania przebiega zwykle raczej spokojnie, co jednak nie oznacza, że możemy zaniechać



Fot. 8 – Mieszanina gotowa do reakcji nitrowania



Fot. 9 – Mieszanina podczas procesu nitrowania; sita molekularne w łaźni wodnej jako ewentualne zarodki wrzenia



Fot. 10 – Produkt reakcji

środków ostrożności. Już po chwili ogrzewania staną się widoczne brunatne tlenki azotu wydzielające się z mieszaniny (Fot. 9). Są one silnie toksyczne, więc reakcja musi być prowadzona pod BARDZO wydajnie działającym wyciągiem lub na zewnątrz.

Ogrzewanie musimy prowadzić w czasie 2 godzin, po czym ostudzić mieszaninę i wlać ją powoli (proces egzotermiczny, ciągle mieszać!) do około 70 cm³ wody destylowanej. Na dnie naczynia zbierze się osad produktu (Fot. 10).

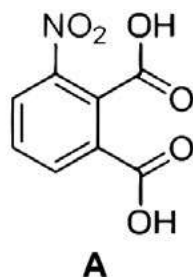
Myszę, że warto tutaj nadmienić, że w czasie nitrowania bezwodnika kwasu fталowego w podanych warunkach dochodzi do powstania dwóch izomerów kwasu nitroftalowego (odpowiednie bezwodniki przyłączają w międzyczasie wodę), a mianowicie 3-nitroftalowego (Rys. 4A) i 4-nitroftalowego (Rys. 4B).

Substancje te dosyć łatwo rozdzielić, ponieważ różnią się wyraźnie rozpuszczalnością: izomer z grupą nitrową przyłączoną w pozycji trzeciej jest dużo słabiej rozpuszczalny niż izomer 4-nitro, a więc to właśnie ten pierwszy wydzielił się z roztworu w postaci osadu. Osad ten wystarczy następnie kilkakrotnie przemyć zimną wodą, a potem przekrystalizować z niej na gorąco i wysuszyć. Otrzymuje się w ten sposób praktycznie czysty kwas 3-nitroftalowy w postaci białego ciała krystalicznego (Fot. 11)

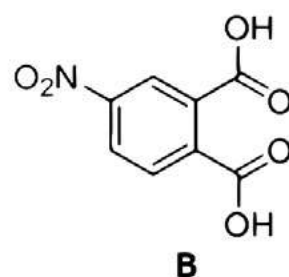
Uzyskałem 13,2 g pożądanego kwasu, co stanowi wydajność około 31% w przeliczeniu na wykorzystany bezwodnik fталowy. Wydajność nie jest wysoka, ale wytłumaczeniem tego jest fakt, że drugim – niewykorzystanym przez nas i nie ujętym w tych obliczeniach – produktem jest kwas 4-nitroftalowy.

Etap IIa – Synteza siarczanu hydrazyny

Aby przekształcić kwas fталowy w jego hydrazyd, musimy dokonać jego kondensacji z hydrazyną N₂H₄. Substan-



A



B

Rys. 4 – Izomery kwasu; A - kwas 3-nitroftalowy, B - kwas 4-nitroftalowy



Fot. 11 – Gotowy kwas 3-nitroftalowy

cja ta, nazywana też diazanem, to nieorganiczny związek chemiczny zbudowany z dwóch połączonych ze sobą wiązaniami N–N grup aminowych. Jest to bardzo silnie trująca, bezbarwna, łatwopalna, żrąca i higroskopijna ciecz, dymiąca na powietrzu. Cząsteczka hydrazyny wykazuje ona duży moment dipolowy, co świadczy o tym, że występuje głównie w konformacji *gauche*, w której obie grupy aminowe są skrócone o ok. 90–95° w stosunku do symetrycznej konformacji naprzeciwległej [7][8].

Toksyczność hydrazyny nie zachęca do pracy z tą substancją i do prowadzenia jej syntezy. Jest jednak inny sposób: zamiast stosować wolną hydrazynę, użyjemy jej soli: siarczanu(VI), czy raczej wodorosiarczanu(VI) hydrazyny N₂H₆SO₄. W temperaturze normalnej jest to białe ciało krystaliczne, którym dużo łatwiej i bezpieczniej manipulować niż czystą hydrazyną.

Aby dokonać syntezy wodorosiarczanu(VI) hydrazyny potrzebujemy:

- chloran(I) sodu (podchloryn sodu) NaClO, roztwór wodny 5% – 500 cm³
- wodorotlenek sodu NaOH – 32 g
- mocznik CH₄N₂O – 22 g
- żelatyna – 0,75 g
- kwas siarkowy(VI), 50% – 100 cm³

Chloran(I) sodu to substancja dostępna dla eksperymentatora i nie ma konieczności jej zakupu w specjalistycznym sklepie chemicznym. Związek ten jest składnikiem wielu środków wybielających (określanych jako chlorowe), które znajdują zastosowanie w domowych gospodarstwach.

Do doświadczenia możemy zastosować praktycznie każdy chlorowy wybielacz o koncentracji chloranu zbliżonej do podanej – najlepsze są te najtańsze, ponieważ nie zawierają one dużej ilości innych dodatków.

Mocznik, znany także jako karbamid, to związek organiczny o fundamentalnym znaczeniu w biologii i chemii. Jest produktem przemiany materii organizmów, zwłaszcza w wyniku metabolizmu białek. Mocznik jest także powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym, rolniczym oraz farmaceutycznym. W rolnictwie, jako nawóz azotowy, ma kluczowe znaczenie dla wzrostu i wydajności roślin. W przemyśle farmaceutycznym wykorzystywany jest m.in. w produkcji leków oraz kosmetyków. Ponadto, w laboratoriach medycznych pełni funkcję wskaźnika funkcjonowania nerek, co sprawia, że jest niezmiernie istotnym elementem w diagnostyce medycznej. W warunkach normalnych ma postać białych kryształów.

Przystępując do syntezy musimy schłodzić w dużym naczyniu 500 cm³ roztworu podchlorynu. Najlepsza w tym celu jest kąpiel lodowa, ponieważ na pierwszym etapie syntezy najbardziej odpowiednie jest utrzymywanie temperatury zbliżonej do 8°C (Fot. 12).

Ważne jest, aby pojemność naczynia była dużo większa niż cieczy, ponieważ w czasie reakcji może dochodzić do silnego pienienia się.

Następnie do ciągle mieszanego roztworu dodajemy powoli, małymi porcjami 32 g wodorotlenku sodu, ciągle utrzymując temperaturę na zadanym poziomie – w żadnym momencie nie powinna ona wyraźnie przekroczyć 10-15°C, ponieważ spowoduje to gwałtowne przyspieszenie rozkładu podchlorynu.

Osobno przygotowujemy roztwory:

- 0,75 g żelatyny w 15-18 cm³ wody destylowanej
- 22 g mocznika w 40 cm³ wody destylowanej

W obu przypadkach dokładne rozpuszczenie substancji może wymagać ogrzania roztworów, które następnie łączymy i delikatnie chłodzimy.

Usuujemy kąpiel lodową i do ochłodzonego do 8°C (ta temperatura jest odpowiednia, nie jest celowe silniejsze

chłodzenie) wlewamy naraz całą objętość roztworu moczniowo-żelatynowego, po czym naczynie przykrywamy – konieczne jest jednak ciągle i bardzo silne mieszanie, więc mieszadło magnetyczne jest w tym przypadku wręcz idealnym rozwiązaniem. Roztwór zmienia w tym czasie barwę na żółtawą oraz mętnieje – powstają przy tym duże ilości ulatniającego się gazu.

W tym czasie w układzie reakcyjnym dochodzi do bardzo interesującego procesu, jakim jest przegrupowanie Hofmanna. Jest to reakcja chemiczna, w której pierwszorzędowe amidy ulegają przekształceniu do pierwszorzędowych amin o łańcuchu węglowym krótszym o jeden atom węgla, przy czym zostaje uwolniony także dwutlenek węgla CO₂ [9][10]. Bardzo ważne jest przykrycie naczynia i prowadzenie reakcji pod wyciągiem lub na zewnątrz, ponieważ dochodzi do uwolnienia niewielkich ilości par hydrazyny.

Warto wspomnieć kilka słów o roli żelatyny, ponieważ jest ona tutaj kluczowa. Przegrupowanie Hofmanna jest procesem bardzo czułym na zanieczyszczenie środowiska reakcji jonami metali. Aby umożliwić reakcję muszą one zostać spulapkowane, do czego wykorzystuje się związki kompleksujące, takie jak kwas etylenodiaminotetraoctowy C₁₀H₁₆N₂O₈ (wersenowy) i jego sole. Podobne właściwości ma jednak żelatyna, która okazała się całkowicie wystarczająca w tym zastosowaniu.

Roztwór mieszamy aż do momentu, kiedy tempo ewakuacji gazu wyraźnie się zmniejszy, a potem ogrzewamy do 85°C w czasie pięciu minut. Z powodu obniżenia rozpuszczalności gazu w podwyższonej temperaturze, z roztworu uchodzi pozostały dwutlenek węgla (Fot. 13).

W dalszej kolejności ciecz pozostawiamy do wystygnięcia i chłodzimy do temperatury 0°C, by potem dodać powoli, kroplami (na początku bardzo delikatnie, potem nieco szybciej) całą objętość kwasu siarkowego(VI). Ostrożność jest konieczna, ponieważ skutkiem jest uwalnianie dużych ilości gazu oraz silne pienienie. Zakwaszenie środowiska początkowo powoduje zobojętnienie wodorotlenku oraz węglanu sodu, a następnie przekształcenie



Fot. 12 – Roztwór podchlorynu chłodzony w łaźni lodowej



Fot. 13 – Pienienie się mieszaniny w wyniku ewakuacji gazu



Fot. 14 – Wykryształizowany wodorosiarczan(VI) hydrazyny

wolnej hydrazyny w jej sól, która po ochłodzeniu wypada z roztworu w postaci białych kryształków (Fot. 14).

Kryształy odsączamy, przemywamy małą ilością lodowatej wody i pozostawiamy do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Produkt jest zanieczyszczony niewielką ilością siarczanu(VI) sodu Na_2SO_4 , ale nie istnieje prosta metoda dalszego oczyszczenia soli hydrazyny z powodu podobnej rozpuszczalności obu substancji w najbardziej popularnych rozpuszczalnikach. Nie przeszkodzi nam to jednak w dalszej syntezie.

Otrzymałem **23 g** soli, co stanowi **47,7%** w przeliczeniu na wykorzystane substraty. Otrzymany produkt należy przechowywać w suchych warunkach, w ciemności.

Etap IIb – Synteza octanu sodu

Następną substancją jakiej potrzebujemy na dalszych etapach syntezy jest octan sodu. Jest to sól kwasu octowego i sodu o wzorze chemicznym CH_3COONa . Jest powszechnie wykorzystywany zarówno w przemyśle, jak i gospodarstwach domowych. Jego właściwości sprawiają, że jest używany jako środek konserwujący oraz regulator pH. W branży spożywczej octan sodu pełni rolę konserwantu, który pomaga utrzymać świeżość i trwałość różnych produktów, takich jak marynaty, konserwy czy przetwory warzywne. Ponadto, jest również stosowany w przemyśle tekstylnym, skórnym i papierniczym. Możemy więc powiedzieć, że octan sodu jest związkami o wszechstronnym zastosowaniu, odgrywając istotną rolę zarówno w produkcji przemysłowej, jak i w codziennym życiu.

Octan sodu jest substancją stosunkowo łatwo dostępną i tanią, ale można go też otrzymać wykorzystując dwie substancje dostępne praktycznie w każdym domu lub możliwe do zakupu w sklepie spożywczym. Są to:

- ocet spirytusowy (kwas octowy CH_3COOH , 6-10%)
- soda oczyszczona (wodorowęglan sodu, NaHCO_3)

Zamiast octu możemy wykorzystać tzw. esencję octową, która jest roztworem kwasu octowego o stężeniu 70-80%, co jest nawet korzystniejsze.

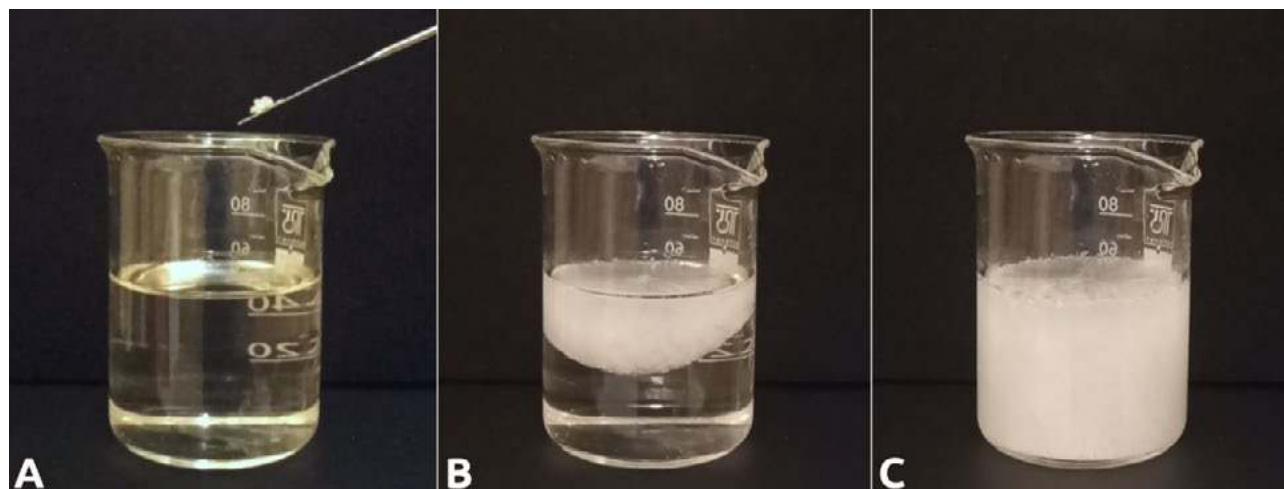


Fot. 15 – Wydzielony surowy octan sodu

W dużym naczyniu (ryzyko pienienia) umieszczamy $0,5 \text{ dm}^3$ octu spirytusowego, a następnie dodajemy do niego sody oczyszczonej, póki powoduje to uwalnianie dużych ilości gazowego dwutlenku węgla. Należy unikać zbyt dużego dodatku wodorowęglanu. W czasie zobojętniania kwasu octowego dochodzi do powstania potrzebnego nam octanu sodu. By go uzyskać, roztwór odparowujemy tak długo, aż zmętnieje i zaczną się wydzielać białe kryształy (Fot. 15).

Teraz w dalszym ciągu ogrzewając dodajemy do naczynia tyle wody, aby po wymieszaniu rozpuścił wydzielone kryształy. W ten sposób uzyskujemy klarowny roztwór, który szybko przesączamy na gorąco do czystego naczynia, nakrywamy i pozostawiamy do wystygnięcia.

Przy okazji dalszych prac warto zaobserwować ciekawe właściwości octanu sodu. Okazuje się, że możemy ochłodzić klarowny, nasycony roztwór tej substancji. Nie ulegnie ona zestaleniu, chociaż octan (hydrat) jest w temperaturze pokojowej ciałem stałym. Powstaje metastabilna ciecz przechłodzona, którą możemy następnie wytrącić z tego stanu np. poprzez wstrząs lub wprowadzenie zarodka krystalizacji w postaci niewielkiego kryształku stałej substancji (Fot. 16A).



Fot. 16 – Szybka krystalizacja przechłodzonego roztworu octanu sodu; A – zarodnikowanie niewielkim kryształkiem octanu (0s), B – początek krystalizacji (2s), C – cała objętość roztworu skrytalizowana (5s)



Fot. 17 – Kryształy octanu sodu

Zaobserwujemy w ten sposób bardzo szybki proces krystalizacji trójwodorotlenku sodu: strefa krystalizacji rozprzestrzenia się wręcz w oczach (Fot. 16B) i w ciągu kilku sekund cała objętość cieczy przekształca się w ciało stałe (Fot. 16C). Proces ten jest bardzo widowiskowy. Jednocześnie do otoczenia zostaje oddane ciepło przemiany fazowej, co bywa wykorzystywane w wielorazowych ogrzewaczach dłoni.

Tak uzyskaną bryłę możemy pokruszyć, kryształy podsuszyć i wykorzystać do dalszych doświadczeń (Fot. 17). Wydajność reakcji w tym wypadku przekracza **90%**.

Etap III – Od kwasu 3-nitroftalowego do hydrazynu 3-nitroftalowego

Na tym etapie przydadzą się nam głównie zsyntetyzowane uprzednio substancje:

- kwas 3-nitroftalowy – 13 g
- wodorosiarczan(VI) hydrazyny – 13 g



Fot. 18 - Zawiesina

- trójwodny octan sodu – 13 g
- gliceryna (glicerol) – 65 cm³

Gliceryna C₃H₈O₃ to organiczny związek chemiczny z grupy cukroli; najprostszy trwały alkohol trójwodorotlenowy (triol). W warunkach normalnych jest syropową bezbarwną cieczą, silnie higroskopijną. Zastosowanie gliceryny jest bardzo szerokie, od syntezy chemicznej, przez wykorzystanie jako rozpuszczalnik, aż do przemysłu spożywczego.

W szklanym naczyniu musimy umieścić wszystkie substancje stałe, po czym zalać je 52 cm³ wody destylowanej. Chemikalia w temperaturze pokojowej nie ulegają w tym wypadku całkowitemu rozpuszczeniu, więc zostaje uformowana biała zawiesina (Fot. 18).

Mieszanie następnie ogrzewamy delikatnie, ciągle mieszając, aż substancje stałe ulegną rozpuszczeniu, na skutek czego powstanie żółtawy klarowny płyn. Wtedy do roztworu wlewamy wskazaną objętość gliceryny (o jak najmniejszej zawartości wody). Lepki żółtawy roztwór (Fot. 19) musimy dobrze wymieszać i rozpocząć jego powolne ogrzewanie, przy ciągłym kontrolowaniu temperatury.

Po co w roztworze gliceryna? Okazuje się, że reakcja kondensacji hydrazyny (wyzwolonej *in situ* ze swojej soli) z kwasem 3-nitroftalowym zachodzi wydajnie dopiero w temperaturach znacząco wyższych od możliwych do uzyskania w roztworze wodnym przy normalnym ciśnieniu. Gliceryna pełni tu więc rolę wysokowrzącego środowiska reakcji. Aby było to jednak możliwe, musimy z układu usunąć prawie całą wodę. Tak więc kontynuując ogrzewanie możemy zauważyć, że w temperaturach z zakresu 100-120°C dochodzi do silnego pienienia się mieszaniny spowodowanego uchodzeniem pary wodnej. Po usunięciu całej wody temperatura zacznie szybko wzrastać – naszym celem jest **utrzymanie jej w granicach 200-220°C w czasie pięciu minut**. Musimy przy tym unikać przegrzania, ponieważ może to spowodować rozkład produktu. W tym czasie dochodzi do wytrącenia dużych ilości brudnożółtego lub nawet pomarańczowego produktu (Fot. 20).



Fot. 19 – Glicerolowo-wodny roztwór reagentów



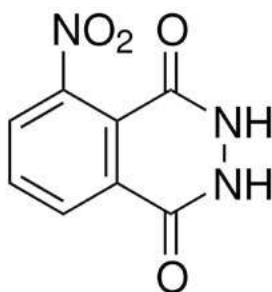
Fot. 20 – Postęp reakcji



Fot. 21 – Hydrazyd 3-nitroftalowy

Po wskazanym czasie przerywamy ogrzewanie, pozwalamy mieszaninie reakcyjnej ochłodzić się do kilkunastu stopni, a potem mieszając zalewamy ją około 200 cm³ wody destylowanej. Stały produkt odsączamy i kilkakrotnie przemywamy zimną wodą celem usunięcia rozpuszczalnych zanieczyszczeń, po czym suszymy. Tak uzyskany hydrazyd 3-nitroftalowy C₈H₅N₃O₄ ma postać brudnożółtego, bezpostaciowego proszku (Fot. 21). Jego wzór strukturalny można zobaczyć na Rys. 5.

Uzyskałem 9,62 g hydrazynu 3-nitroftalowego, co daje wydajność ok. 76% w przeliczeniu na wykorzystany kwas.



Rys. 5 – Wzór strukturalny hydrazynu 3-nitroftalowego

Etap IIIa – Dwutlenek tiomocznika

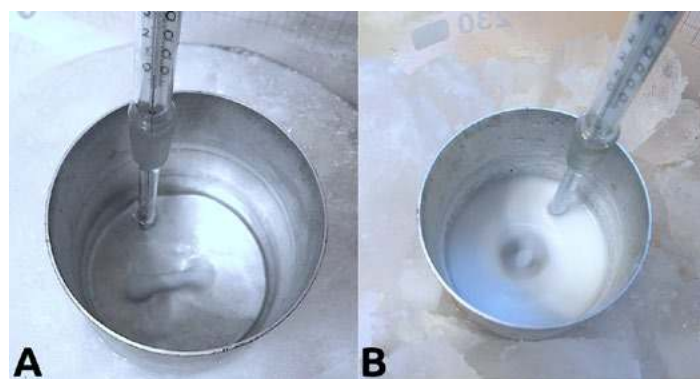
W kolejnym etapie będziemy potrzebowali środka redukującego, który pozwoli przekształcić hydrazyd 3-nitroftalowy do 3-aminoftalowego. Rolę tę może spełnić wiele substancji, takich jak np. chlorek cyny(II) SnCl₂ lub ditionian(III) sodu Na₂S₂O₄. Ja jednak chciałbym zaproponować wykorzystanie innej ciekawej substancji, jaką jest dwutlenek tiomocznika CH₄N₂O₂S. Trzeba przyznać, że jest to nietypowy reduktor, ponieważ otrzymamy go w reakcji utleniania.

W celu wytworzenia dwutlenku tiomocznika potrzebne są:

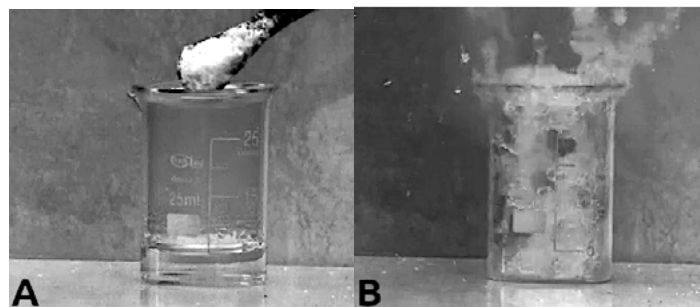
- tiomocznik CH₄N₂O – 20 g
- nadtlenek wodoru H₂O₂ 30% - 67 cm³

Całą objętość nadtlenku wodoru umieszczamy w metalowym, np. aluminiowym naczyniu, które wstawiamy do łaźni zawierającej mieszaninę chłodzącą (lód z chlorkiem sodu), po czym ustawiamy na mieszadle magnetycznym (Fot. 22A).

Następnie rozpoczynamy dodawanie do mieszaniny tiomocznika, ale robimy to bardzo powoli i naprawdę niewielkimi porcjami. **Reakcja ta jest ekstremalnie egzotermiczna, a powyżej 20°C zaczyna zachodzić prawie wybuchowo – dlatego kluczowe jest bardzo wydajne odprowadzanie energii cieplnej z układu reakcyjnego.** Jaki będzie efekt, jeśli zaniechamy tego środka ostrożności? Można się o tym przekonać spoglądając na Fot. 23. Jak widać, przy braku chłodzenia nawet w przypadku małych



Fot. 22 – Synteza dwutlenku tiomocznika; A – schłodzony nadtlenek, B – powstający biały produkt



Fot. 23 – Efekt egzotermiczny reakcji utleniania tiomocznika nadtlenkiem wodoru; A – 5 cm³ nadtlenku wodoru 30% w zlewce, B – po dodaniu tiomocznika, widoczne gwałtowne wrzenie i rozprysk mieszaniny



Fot. 24 – Roztwór hydrazynu 3-nitroftalowego w wodzie amoniakalnej



Fot. 25 – Po redukcji



Fot. 26 – Wytrącający się hydrazyn 3-aminoftalowy

ilości substratów, mieszanina zaczyna bardzo gwałtownie wrzeć natychmiast po kontakcie tiomocznika z utleniaczem, a wokół rozpryskuje się gorąca i silnie żrąca ciecz. Przy intensywnym chłodzeniu ($<20^{\circ}\text{C}$), powolnym dodawaniu tiomocznika i silnym mieszaniu reakcja zachodzi spokojnie [11].

W trakcie dodawania kolejnych porcji pochodnej mocznika możemy zauważyć, że z roztworu zaczyna się wytrącać białe ciało stałe (Fot. 22 B). Po dodaniu całości mieszaniny kontynuujemy jeszcze 30 minut, a następnie osad odsączamy oraz przemywamy niewielką ilością zimnej wody, po czym suszymy i przechowujemy w ciemności.

W opisany sposób otrzymałem **20,4 g** dwutlenku tiomocznika, co stanowi w przybliżeniu **76%** wydajności teoretycznej.

Etap IV – Od hydrazynu 3-nitroftalowego do hydrazynu 3-aminoftalowego (luminolu)

Ostatnim etapem syntezy jest redukcja grupy nitrowej hydrazynu 3-nitroftalowego do aminowej i tym samym uzyskanie luminolu. Przygotujmy więc:

- hydrazyn 3-nitroftalowy – 9,6 g
- dwutlenek tiomocznika – 20,1 g

Hydrazyn 3-nitroftalowy rozpuszczamy w 105 cm^3 wody amoniakalnej $\text{NH}_3(\text{aq})$ o stężeniu 4,5M uzyskując ciemnoczerwony roztwór (Fot. 24).

Do roztworu dodajemy następnie intensywnie mieszając dwutlenek tiomocznika. Ciecz delikatnie się ogrzewa, a jej barwa ulega rozjaśnieniu (Fot. 25). Jednocześnie uwolnieniu ulegają duże ilości gazowego amoniaku, więc proces trzeba prowadzić pod wyciągiem lub na zewnątrz.

Po dodaniu całej ilości reduktora roztwór ogrzewamy do temperatury $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ w czasie 30 minut, po czym chłodzimy. Ma to na celu umożliwienie reagentom jak najbardziej przebieganie.

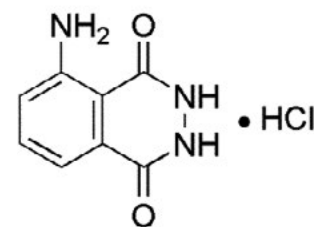
Aby wytrącić powstały produkt musimy zobojętnić, a następnie bardzo delikatnie zakwasić roztwór

kwadem chlorowodorowym. Robimy to powoli, dodając kwas małymi porcjami, ponieważ zbyt obniżenie pH nie jest korzystne. Łatwo zauważymy moment, kiedy z roztworu wytrąci się żółty osad hydrazynu 3-aminoftalowego (Fot. 26).

Osad trzeba odsączyć i kilkakrotnie przepłukać większą ilością wody destylowanej, co nie wprowadza znaczących strat z powodu bardzo małej rozpuszczalności produktu w czystej wodzie. Hydrazyn możemy oczyścić przez rekryształizację, ale nie jest to konieczne, ponieważ jego czystość jest wystarczająca do większości zastosowań. Ma on postać żółtego proszku (Fot. 27).

Otrzymałem **5,4 g** hydrazynu 3-aminoftalowego (luminolu) w postaci chlorowodoru $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ (Rys. 6), co stanowi **54%** w przeliczeniu na wykorzystany hydrazyn 3-nitroftalowy.

Luminol należy przechowywać w ciemności – jego trwałość jest wtedy naprawdę duża.



Rys. 6 – Wzór strukturalny luminolu



Fot. 27 – Finalny produkt: luminol

Chemiluminescencja luminolu

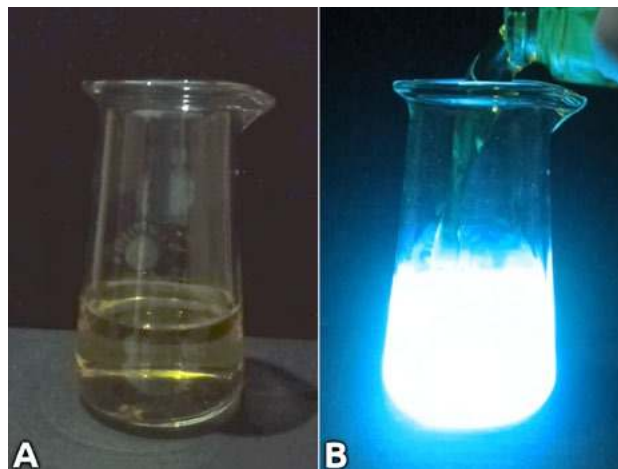
Luminol wykazuje chemiluminescencję zarówno w roztworach wodnych, jak i w wielu rozpuszczalnikach organicznych, takich jak dimetyloformamid C_3H_7NO oraz dimetylosulfotlenek C_2H_6OS . W literaturze możemy znaleźć wiele przepisów na bardzo interesujące reakcje z wykorzystaniem właściwości chemiluminescencyjnych luminolu. Aby wypróbować otrzymaną przez nas substancję proponuję wykorzystać jedną z najprostszych receptur:

- roztwór A – 0,2 g luminolu i 3 g wodorotlenku sodu w 50 cm³ wody destylowanej, tuż przed eksperymentem dodać 5 cm³ nadtlenu wodoru 3% (aptecznej wody utlenionej)
- roztwór B – 0,5 g heksacyjanożelazianu(III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ w 10 cm³ wody destylowanej

Po zmieszaniu obu roztworów jesteśmy świadkiem emisji jasnego niebieskiego światła, co - mimo dosyć szybkiego zaniku efektu - dostarcza szczególnych wrażeń. Na czas oraz intensywność emisji światła ma wpływ zarówno skład roztworów, jak i wykorzystany rozpuszczalnik.

Wyjaśnienie

Reakcja chemiluminescencji w tym przypadku zachodzi etapowo. W zasadowym roztworze luminol dysocjuje do postaci dwuujemnego anionu. Jest to jednak bardziej skomplikowane niż się wydaje, ponieważ ma miejsce tutaj tautomeria keto-enolowa: na drodze dysocjacji omawianego hydrazynu powstają dwie różniące się budową i rozmieszczeniem ładunku ujemnego formy: ketonowa, gdzie ładunek ujemny jest zlokalizowany na atomach azotu, oraz enolowa, w której ładunek ten jest zgromadzony na atomach tlenu. Obie formy istnieją w stanie równowagi dynamicznej, w sposób ciągły przechodząc jedna w drugą, ale dalszym reakcjom ulega forma enolowa, jako mniej stabilna chemicznie. Zostaje ona utleniona przez nadtlenek wodoru H_2O_2 , co jest katalizowane dodatkiem heksacyjanożelazianu(III) potasu. Produktem jest w tym przypadku cykliczny nadtlenek. Z racji istnienia w jego strukturze mostka nadtlenkowego związek ten jest bardzo nietwały. Dochodzi do spontanicznego rozpadu, czego produktem jest cząsteczka azotu oraz 3-aminoftalanu w stanie wzbudzonym, która z punktu widzenia termodynamiki jest niestabilna, a więc dochodzi do spontanicznego przejścia do stanu podstawowego. Zgodnie z zasadą zachowania nadwyżka energii zostaje wypromieniowana do środowiska pod postacią promieniowania elektromagnetycznego,



Fot. 28 – Chemiluminescencja luminolu; A – roztwór chemiluminoforu i utleniacza, B – po zmieszaniu dwóch roztworów, widoczna emisja niebieskiego światła.

w tym przypadku o długości fali odpowiadającej światłu niebieskiemu.

Luminol znajduje zastosowanie także poza dydaktyką, np. w kryminalistyce do wstępnego wykrywania śladów krwi na miejscu zbrodni, ale też m.in. w analizie chemicznej.

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Mgr Marek Ples
Katedra Biomechatroniki,
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Ples M., *Blask w kolbie – synteza i chemiluminescencja lucygeniny*, Chemia w Szkole, 3 (2023), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-50
- [2] Ples M., *Fosfor - alchemiczne światło*, Chemia w Szkole, 2 (2019), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 13-17
- [3] Ples M., *Lofina – wielka synteza*, Chemia w Szkole, 6 (2022), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 43-50
- [4] Ples M., *Co i jak można otrzymać z piasku? Nieznane oblicze krzemu*, Chemia w Szkole, 6 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 38-43
- [5] Haynes W. M. (red.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (wyd. 95), CRC Press, 2014, str. 3-18
- [6] Sheikh I. A., *Stereoselectivity and the potential endocrine disrupting activity of di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) against human progesterone receptor: a computational perspective*, Journal of applied toxicology, 36 (5), 2016, str. 741-747
- [7] Hassa R., Mrzigod J., *Podręczny słownik chemiczny*, Videograf II, Katowice, str. 167 2004
- [8] Greenwood N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, 1984, str. 427-428
- [9] Hofmann A. W., *Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 14, 1881, str. 2725-2736
- [10] Wallis E. S., Lane J. F., *The Hofmann Reaction*, Organic Reactions, 3, 1949, str. 267-306
- [11] Pluciński T., *Synteza luminolu*, dostępne online: <http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/syntezaluminolu.htm> [dostęp 14.10.2023]

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Nagroda Nobla z chemii 2023 r.
- Sacharydy – ciekawe doświadczenia
- Stałe równowagi reakcji z udziałem cieczy i ciał stałych





Nieco inaczej o sacharydach

Joanna Kurek

Cukierki, dropsy, pianki, czekoladki, landrynki, żelki, lizaki, a najlepiej cała ich góra (Fot 1), to słodkości, którym trudno oprzeć się dzieciom, a zapewne i wielu dorosłym.

Podstawowe składniki słodczy - węglowodany (sacharydy), takie jak sacharoza, glukoza czy fruktoza są substancjami głównie pochodzenia roślinnego, których pierwotnym źródłem jest fotosynteza. Szacuje się, iż w ciągu każdego roku na Ziemi, w wyniku procesu biosyntezy prowadzonej głównie przez rośliny, a także m. in. przez bakterie fotosyntetyzujące, glony czy grzyby powstaje około 4×10^{11} ton węglowodanów, przede wszystkim w postaci polisacharydów, odznaczających się ogromną różnorodnością struktur. Ich badania polegają na analizie połączeń poszczególnych ugrupowań monosacharydów, przy czym istnieją tu różne możliwości. Dwie takie same cząsteczki monosacharydu mogą utworzyć aż 11 disacharydów (dla porównania – istnieje tylko jedna możliwość połączenia dwóch cząsteczek tego samego aminokwasu). Cząsteczki 2 różnych monosacharydów można połączyć na 20 różnych sposobów (nie zmieniając wielkości ich pierścieni),

podczas gdy 2 cząsteczki różnych aminokwasów można połączyć na 4 sposoby.

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie sacharydów przede wszystkim w ujęciu spożywczym oraz przedstawienie mniej znanych eksperymentalnych sposobów ich wykrywania, a także jakościowej oraz ilościowej analizy.

Cukry a węglowodany – na czym polega różnica?

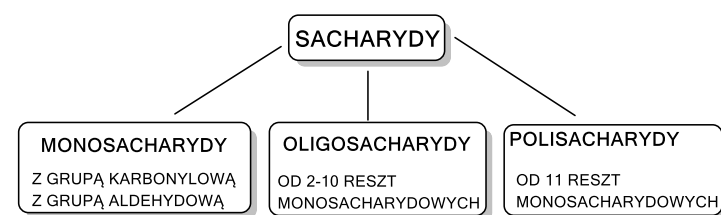
Dla biochemika terminy: „węglowodany” i „sacharydy” to często synonimy. Jednak ze ściśle chemicznego punktu widzenia utożsamianie tych nazw nie jest zalecane z tego względu, iż wzory sumaryczne niektórych sacharydów nie odpowiadają wielokrotności ugrupowania $C(HOH)$, mogąc mieć w swojej budowie np. grupy aminowe $-NH_2$, co ma miejsce w chitynie, a także mogą tworzyć połączenia z peptydami, proteinami czy lipidami. Zatem najbardziej ogólna nazwa, obejmująca różne warianty omawianych tu związków to sacharydy.

Jeden z możliwych podziałów sacharydów, wyróżniający cukry proste (monosacharydy) i złożone (oligosacharydy i polisacharydy), co wynika z ich zdolności do kondensacji (polimeryzacji), pokazany został na Rys 1.

Z kolei w języku potocznym słów takich jak cukry i węglowodany najczęściej używa się zamiennie, choć nie są to, ściśle rzecz biorąc, synonimy. Świadczą o tym choćby



Fot. 1. Słodkości.



Rys. 1. Podział sacharydów.

etykiety produktów spożywczych, podające ich skład w postaci „węglowodany, w tym cukry”. W istocie pojęcie ‘węglowodanów’ jest z kolei szersze niż ‘cukrów’. W tym ujęciu „węglowodany” oznaczają bowiem całkowitą zawartość substancji o charakterze sacharydów, natomiast określenie ‘cukry’ jest używane do ujęcia wyłącznie mono- i disacharydów w żywności. Zdarza się, że w niektórych produktach spożywczych zawartość węglowodanów pokrywa się z zawartością cukrów, tak jak np. w dżemach. Poza tym, w składzie niektórych produktów spożywczych, w obrębie węglowodanów wyszczególnione są też ‘poliole’, czyli alkohole polihydroksylowe odznaczające się słodkim smakiem, takie jak: ksylitol, maltitol czy erytrol (erytrytol) (Fot. 2).

Właściwości fizyczne i chemiczne sacharydów

Sacharydy różnią się m. in. rozpuszczalnością w wodzie i stopniem ich słodkości, co ma istotne znaczenie dla wykorzystania tych związków jako składników żywności. W szczególności monosacharydy są zwykle rozpuszczalne w wodzie i wykazują słodki smak. Polisacharydy natomiast nie wykazują słodkiego smaku, są słabiej lub wręcz praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, odznaczając się przy tym zróżnicowanymi masami cząsteczkowymi.

Szczególnym procesem, jakiemu ulegają monosacharydy w wodnych roztworach jest *mutarotacja*, podczas której następuje naprzemienne, tautomeryczne przekształcanie się *anomeru* α w *anomer* β i odwrotnie, eksperymentalnie obserwowalne przez zmianę wartości skręcalności optycznej roztworu, od czego pochodzi nazwa tego zjawiska. Proces ten zachodzi poprzez formę łańcuchową z udziałem anomerycznego atomu węgla. Specyficzne właściwości monosacharydy zawdzięczają także grupie aldehydowej, która może zostać utleniona lub zredukowana. Produktami redukcji są poliole (np. redukcja D-fruktozy prowadzi do uzyskania D-glucitolu (sorbitolu) i D-mannitolu).



Fot. 2. Etykiety produktów spożywczych opisujące wartości odżywcze z uwzględnieniem węglowodanów i cukrów: dżem, lizak i burger roślinny, jogurt typu islandzkiego Skyr oraz baton proteinowy.

Reakcje redukcji grupy aldehydowej znalazły zastosowanie m.in. w reakcjach wykrywania cukrów za pomocą dobrze znanych prób, np. Tollensa czy Trommera. Z kolei grupy hydroksylowe w sacharydach ulegają różnym reakcjom: estryfikacji, dehydratacji czy też wytworzeniu wiązań *O*-glikozydowych oraz biorą udział w tworzeniu związków kompleksowych z jonami metali, co ma także znaczenie w reakcjach wykrywania cukrów. Estryfikacja sacharydów obejmuje reakcje z organicznymi bezwodnikami kwasowymi, kwasami nieorganicznymi, chlorkami arylowymi. W reakcjach z wyższymi kwasami tłuszczowymi mogą brać udział mono-, di-, oligosacharydy czy nawet alkohole sacharydowe, w wyniku czego powstają związki powierzchniowo czynne, istotne w produkcji żywności.



Fot. 3. Wygląd sacharozy i fruktozy zaraz po wyjęciu z opakowania (u góry) i po tygodniu (u dołu).

Podczas ogrzewania monosacharydów w temperaturze wyższej niż temperatura topnienia zachodzi ich dehydratacja, polegająca początkowo na odwracalnym wydzieleniu cząsteczki wody, ale przy dalszym prowadzeniu tego procesu powstają produkty o wyższym stopniu odwodnienia, stanowiące przejaw karmelizacji sacharydów.

Ciekawym aspektem jest też higroskopijność sacharydów, czego szczególnym przykładem jest zmiana zachodząca w przypadku sacharozy (rozdrobnionej – cukier puder) pod wpływem wilgoci z powietrza, czego nie obserwuje się dla glukozy czy też fruktozy, będących dwoma monosacharydami budującymi disacharyd sacharozę (fot. 3).

Polisacharydy

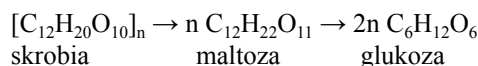
Polimeryzacja monosacharydów następuje w środowisku kwasowym, wówczas ma miejsce połączenie grupy hydroksylowej jednej cząsteczki monosacharydu z anomerycznym atomem węgla drugiej cząsteczki i tak powstają polisacharydy. W konsekwencji do reakcji charakterystycznych dla di-, oligo- oraz polisacharydów należy rozszczepienie wiązania glikozydowego, których prostym przykładem jest rozpad sacharozy w środowisku kwasowym na mieszaninę D-glukozy i D-fruktozy, nazywaną cukrem inwertowanym, produkowanym w ten sposób na skalę przemysłową.

Najlepiej znanym polisacharydem jest skrobia, składająca się z dwóch frakcji: amylozy i amylopektyny, wspólnie tworzących ziarenka (granulki) skrobi, których zewnętrzna warstwa składa się z amylopektyny, a wewnętrzna – z amylozy. Kształty tych granulek są charakterystyczne dla roślin, z których pochodzą, np. ziemniaków, kukurydzy czy manioku. W amylozie, stanowiącej ok. 20% skrobi, poszczególne cząsteczki glukozy (50-300) budują

łańcuch prosty (nierozgałęziony), w którym połączone są one wiązaniami 1,4-glikozydowymi, a przestrzennie są spiralnie zwinięte (postać helisy). Amyloza nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, natomiast w gorącej (jako tzw. skrobia rozpuszczalna) tworzy roztwór koloidalny, w którym najprawdopodobniej część makrocząsteczek amylozy ulega degradacji. Jest to typowe dla polisacharydów zjawisko tworzenia hydrokoloidów.

Z kolei amylopektyna, stanowiąca ok. 80% skrobi, tworzy makrocząsteczki, które mogą być zbudowane z aż 300-5000 jednostek glukozowych, formujących łańcuch w wyniku połączeń 1,4-, przy czym obecne są rozgałęzienia będące efektem połączeń 1,6- przypadających na co piąte połączenie w łańcuchu o wiązaniami 1,4-glikozydowych. Amylopektyna jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie.

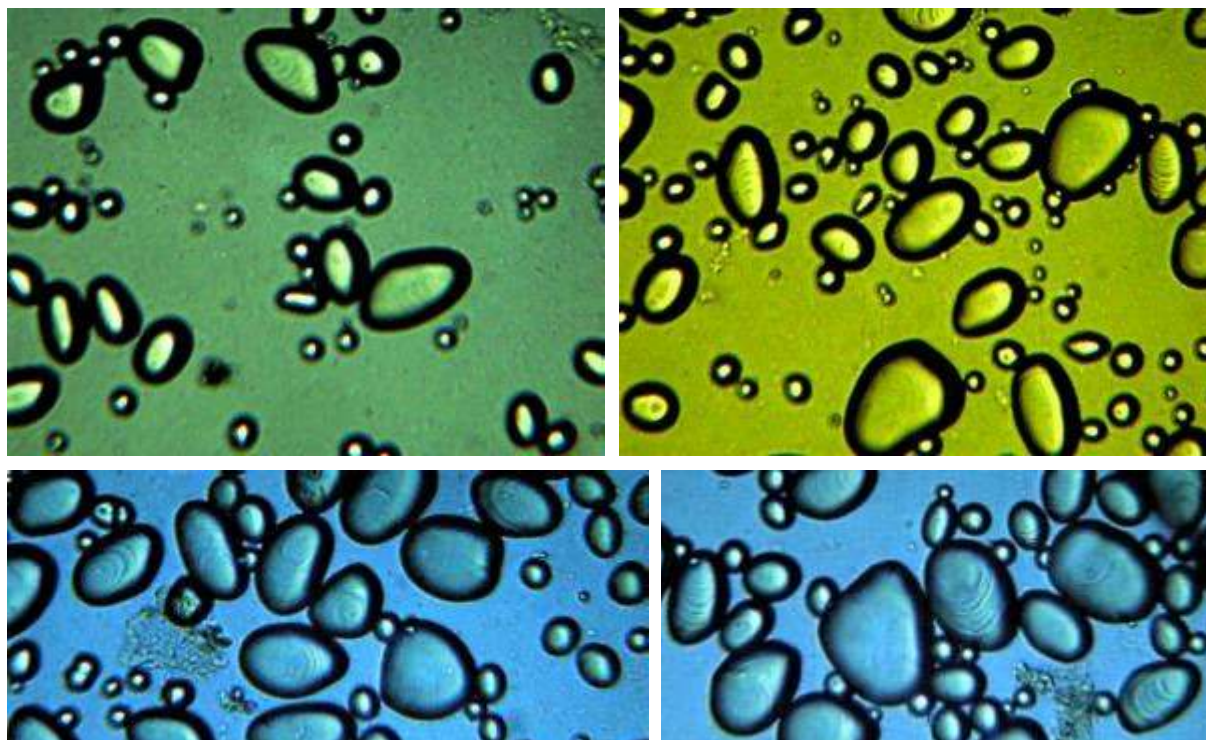
W wyniku częściowej hydrolizy skrobi powstaje maltoza (disacharyd), która ulega dalszemu zhydrolizowaniu do wyłącznie D-glukozy:



Także inne sacharydy formują własną makrostrukturę, co widoczne jest pod postacią żelowania, gęstnienia, delikatnienia masy i zwiększenia odporności na ogrzewanie i wstrząsy oraz starzenie. Zjawiska te wykorzystywane są w teksturuowaniu żywności. Teksturująca rola sacharydów uzależniona jest od ich stężenia, warunków zachodzącej reakcji (temperatury, pH czy składu mieszaniny reakcyjnej), a także zawartości lipidów i białek oraz ich budowy. Czynniki teksturującymi są np. skrobie sieciowane i tak siarczany skrobi (ester kwasu siarkowego(VI) i skrobi) stosowany jest jako zagęszczacz i stabilizator emulsji. Poza tym jako stabilizatory i zagęszczacze dobrze sprawdzają się też tak zwane anionowe polisacharydy: pektyny, kwas alginowy czy karageniny. Co więcej, substancje te świetnie nadają się do wytwarzania tworzyw biodegradowalnych oraz produktów, które odznaczają się wysoką zdolnością wiązania wody, tzw. superabsorbentów. Powstają one w wyniku połączenia polisacharydu (najczęściej skrobi) z białkiem. Do takiej mieszaniny dodawane są emulgatory np. glicerol, laktoza, a także wypełniacze: syntetyczne polimery, hemicelulozy albo sproszkowana celuloza. Skrobia ma też zastosowanie w produkcji biodegradowalnych tworzyw syntetyczno-skrobiowych, takich jak folie polietylenowe (6-15% skrobi), pianki poliuretanowe (20% skrobi), kopolimery etylenu z chlorkiem winylu lub styrenu (do 50% skrobi).

Spożywcze zastosowania polisacharydów

W produktach spożywczych zidentyfikowano dotychczas ponad 100 rodzajów cukrów będących mono-, di-, oligo-, polisacharydami czy też alkoholami sacharydowymi. Za nadawanie słodkiego smaku potrawom odpowiedzialne są mono- i disacharydy oraz alkohole sacharydowe. Poza tymi oczywistymi zastosowaniami mono- i disacharydów jako środków słodzących oraz np. skrobi jako substancji



Fot. 3. Ziarna skrobi z ziemniaków – widoczne są warstewki na ziarnach (obraz mikroskopowy, zdjęcia własne wykonane mikroskopem Bresser Erudit No51-10000 z przystawką do wykonywania zdjęć, powiększenie 400x)

do zagęszczania budyniów, kisieli czy też zup owocowych, sacharydy mają też inne, mniej znane znaczenie w chemii żywności.

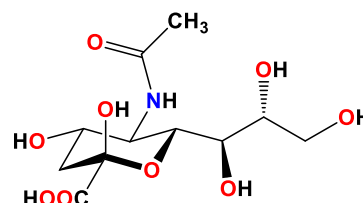
Sacharoza jest także środkiem konserwującym marmolady, konfitury, soki i galaretki. Do wytwarzania wielu dań wykorzystywany jest karmel, będący produktem wspomnianej już wcześniej dehydratacji w podwyższonej temperaturze, czego efektem jest uzyskanie ciągliwej masy o brązowej barwie zastygającej w temperaturze pokojowej, znajdującej zastosowanie zarówno jako barwnik, jak i dodatek smakowy. W szczególności do celów barwiących dehydratacja sacharozy prowadzona jest w temperaturze 130-200°C w obecności amoniaku - powstaje wtedy brunatny karmel amoniakalny. Z chemicznego punktu widzenia istotne jest to, że taki barwnik zawiera niewielkie ilości, ale neurotoksycznego związku - 4(5)-metyloimidazolu, co narzuca ograniczenia na dzienne spożycie produktów barwionych karmelem.

Szeroko rekomendowany jako składnik pożywienia błonnik pokarmowy stanowi mieszaninę substancji o charakterze polisacharydowym: celulozy, hemicelulozy, pektyny, śluzu i gumy oraz niesacharydowym – ligniny.

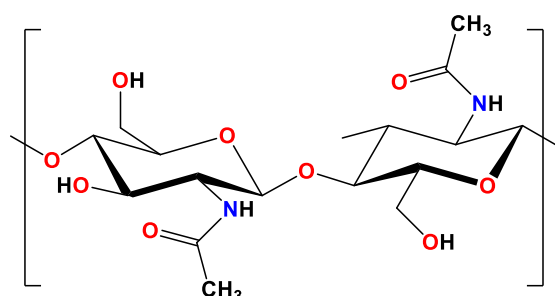
Pochodne sacharydowe

Do grupy sacharydów należą też różnorodne inne związki, mające duże znaczenie dla funkcjonowania organizmu, jak choćby kwasy sjałowe (których głównym reprezentantem jest kwas *N*-acetyloneuraminowy, Rys. 2), uczestniczące w przekazywaniu sygnałów między komórkami i występujące w substancji szarej mózgu.

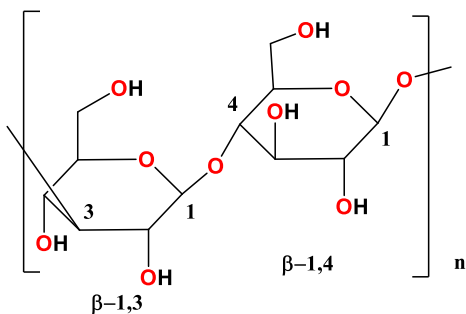
Na uwagę zasługuje też polisacharyd **chityna** ($C_8H_{13}O_5N$)_n (gr. *chiton* - wierzchnia szata) zbudowany z modyfikowanych podjednostek glukozy – są to mery acetyloglukozoaminowe, a dokładnie *N*-acetylo-D-glukozy-2-aminowe. Mery te tworzą długie łańcuchy polimerowe poprzez wiązania β-1,4-amidowe, analogiczne do wiązań acetalowych występujących w celulozie między merami glukozy (Rys. 3). Chemicznie chityna ma podobną strukturę do celulozy.



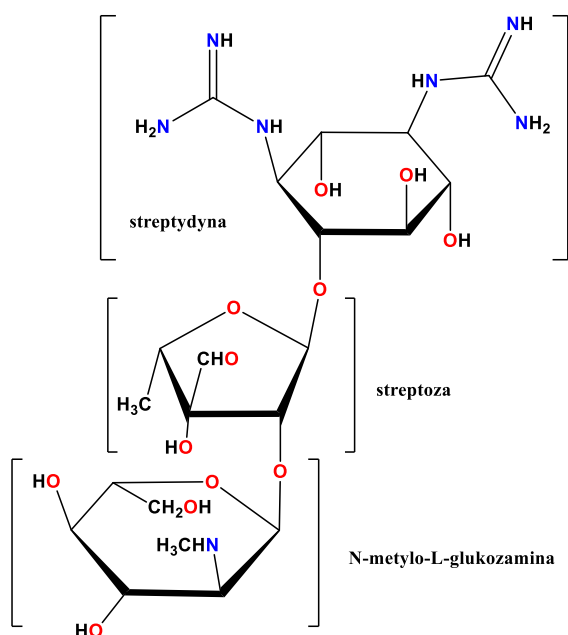
Rys. 2. Wzór strukturalny cząsteczki kwasu *N*-acetyloneuraminowego.



Rys. 3. Budowa chityny.



Rys. 4. Wzór strukturalny licheniny.



Rys. 5. Budowa cząsteczki streptomycyny wraz z poszczególnymi podjednostkami.

Wymiana części atomów tlenu na atomy azotu w strukturze **chityny** w stosunku do struktury **celulozy** powoduje, że w chitynie występują dużo silniejsze międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, co powoduje większą wytrzymałość mechaniczną chityny w stosunku do celulozy. Związek ten jest budulcem szkieletów stawonogów, a zwłaszcza ich pancerzy. Chityna jest wytwarzana przez hypodermę, czyli nabłonkowy oskórek. Substancje bardzo zbliżone do chityny występują również u ramienionogów, mszywiolów i mięczaków, a ponadto w ścianach komórkowych grzybów.

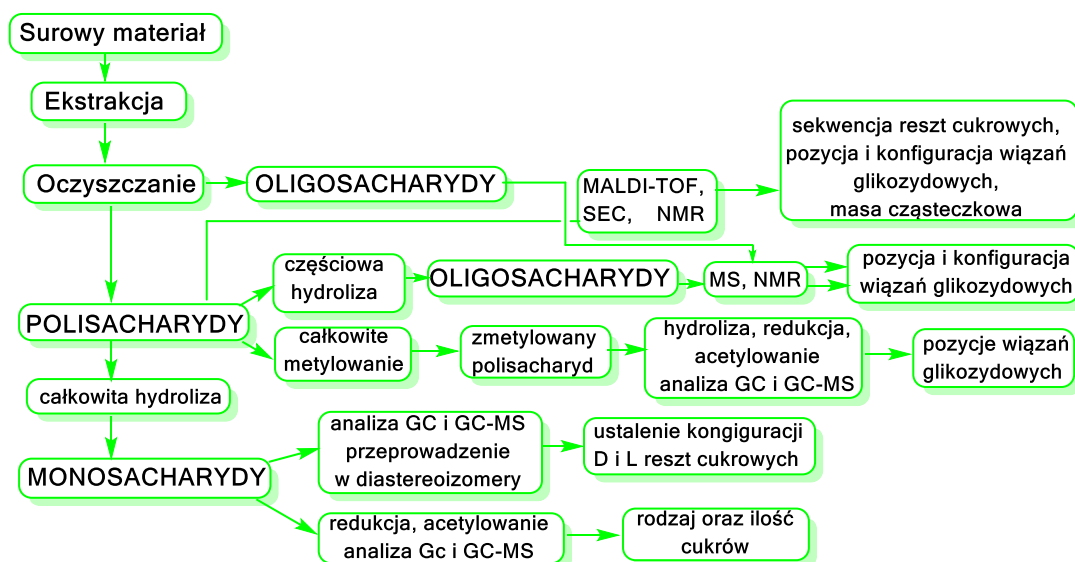
Polisacharydy są też syntetyzowane przez porosty (ekstrakty z nich znajdują się między innymi w syropach przeciwkaszlowych), które wytwarzają **licheninę** i **izolicheninę**. **Lichenina** jest polisacharydem, w którym naprzemiennie połączone są jednostki glukozy wiązaniem β -1,3 i wiązaniem β -1,4 (Rys. 4).

Innym przykładem związków o szkielecie sacharydów są oligosacharydy aminoglikozydowe, będące antybiotykami I generacji (takie jak **streptomycyna** – Rys. 5, **kanamycyna** i **neomycyna**, wytwarzane przez pierścieniowce) oraz antybiotyki II generacji (**gentamycyna**, **tobramycyna** i **amikacyna**). Mechanizm ich działania polega na hamowaniu syntezy białek bakteryjnych i na uszkodzeniu struktury błony cytoplazmatycznej.

Metody wykrywania i oznaczania sacharydów

Sacharydy tworzą bardzo obszerną grupę związków o zróżnicowanej budowie, a zatem ich wykrywanie, identyfikacja i oznaczenia ilościowe są poważnym wyzwaniem. Rys. 6 pokazuje przykładowy schemat postępowania rozpoczynającego się od surowego, zawierającego polisacharydy, materiału.

Jednym z pierwszych elementów tego postępowania jest zachodząca pod wpływem mocnych kwasów nieorganicznych



Rys. 6. Przykładowy sposób postępowania podczas analizy polisacharydów

nych i w podwyższonej temperaturze (metoda Clergeta-Herzfelda) hydroliza polisacharydów z wydzielaniem oligo-, a następnie monosacharydów. Dalsze badania obejmują różne techniki analityczne, w tym: chromatograficzne, densytometryczne, polarymetryczne i specyficzne reakcje chemiczne. W szczególności metody chemiczne opierają się na redukcyjnych właściwościach sacharydów. Sacharydy pozbawione właściwości redukcyjnych, czyli mające zablokowane grupy karbonylowe, zostają zatem poddane hydrolizie (inwersji) do monosacharydów. Warto przy tym zaznaczyć, że różne inne substancje znajdujące się w żywności, takie jak kwas askorbinowy, zasady purynowe, niektóre aldehydy i aminokwasy, np. cysteina czy kwas asparaginowy także wykazują właściwości redukcyjne, a więc należy je wcześniej usunąć w procesie odbiałczania i /lub klarowania, aby nie podwyższały wyników oznaczenia samych sacharydów.

Analiza jakościowa sacharydów

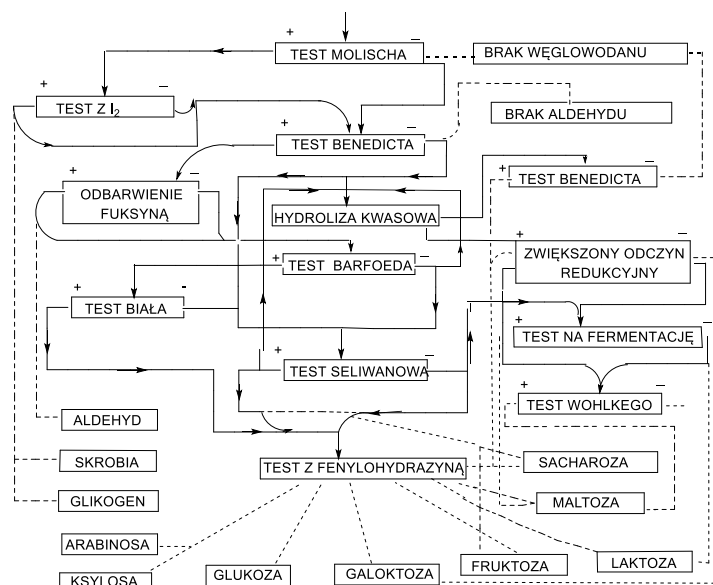
Typowe metody wykrywania cukrów redukujących oparte są na redukowaniu przez nie jonów Ag^+ (próba Tollensa) lub jonów Cu^{2+} (próba Trommera, Fehlinga, Benedicta itp.). Istnieje też bardziej skomplikowany tok analizy pozwalający, za pomocą wykonania szeregu testów, na zidentyfikowanie konkretnego sacharydu. Schemat na Rys. 7 pokazuje sposób identyfikacji sacharydów w 65 zestawach jedno- lub dwuskładnikowych (z wyjątkiem układów: sacharoza+fruktoza, glukoza+fruktoza, skrobia+glikogen). Ten tok analizy nie wymaga stosowania reakcji kondensacji cukrowców z fenylohydrazyną do żółtych osazonów, różniących się w zależności od cukru - formami kryształów i temperaturą topnienia.

Do przeprowadzenia testów potrzebne są odczynniki wymienione przy każdej z prób poniżej oraz zestaw probówek i statyw.

Próba Molischa. Jest to najbardziej ogólna reakcja charakterystyczna na cukry, zarówno wolne jak i związane. Ujemny wynik oznacza brak obecności cukru, dodatni nie zawsze jednak jest jej potwierdzeniem, bo podobną reakcję wykazują aldehydy, ketony i inne związki. Zasada próby polega na powstaniu czerwono-fioletowego zabarwienia w wyniku kondensacji pochodnych furfuralowych z α -naftolem.

Wykonanie: Do 1 ml roztworu cukru dodać 1-2 krople świeżo przyrządzonego 20% etanolowego roztworu α -naftolu. Po dokładnym zmieszaniu bardzo ostrożnie po ściankach skośnie ustawionej probówki wprowadzić 1 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) tak, aby była widoczna granica pomiędzy cieczami. W miejscu zetknięcia się obu cieczy powstaje czerwono-fioletowy pierścień. **Uwaga:** wystąpienie zielonego pierścienia jest niecharakterystyczne i pochodzi od zanieczyszczeń zawartych w odczynnikach.

Próba Benedicta. Jest jedną z bardziej czułych prób na cukry redukujące, przebiegającej z udziałem węgla miedzi. Czułość tej próby jest duża, gdyż już stężenie 0,1% cukru redukującego powoduje zmianę barwy z niebieskiej na zieloną. Zielone zabarwienie, powstające w przypadku niewielkiej zawartości cukru redukującego, jest wynikiem



Rys. 7. Schemat analizy sacharydów

zmieszania pomarańczowej zawiesiny Cu_2O z niebieskim odczynnikiem.

Odczynnik Benedicta: Do 1 ml 1% wodnego roztworu CuSO_4 dodać 4 ml 10% wodnego roztworu cytrynianu sodu i 1 ml 10% Na_2CO_3 .

Wykonanie: Do 5 ml odczynnika dodać 0,5 ml roztworu cukru i wstawić do wrzącej łaźni wodnej na 5 minut. W obecności glukozy, w zależności od jej ilości, powstaje zielone zabarwienie albo żółty, pomarańczowy lub czerwony osad.

Próba Wöhlekego. W czasie ogrzewania roztworu laktozy albo maltozy z amoniakiem w obecności KOH powstaje czerwone zabarwienie, natomiast w obecności glukozy i fruktozy pojawia się żółtobrazowe zabarwienie.

Wykonanie: Do 2 ml roztworu cukru dodać równą objętość stężonego roztworu amoniaku i 2 krople 3% roztworu KOH. Wstawić próbkę do wrzącej łaźni wodnej na kilka minut i obserwować powstające zabarwienie.

Próba Barfoeda. Próba pozwala na odróżnienie jednocukrów od dwucukrów redukujących na podstawie redukcji w środowisku lekko kwasowym. Jednocukry łatwo wykazują właściwości redukujące, natomiast dwucukry dopiero po dłuższym ogrzaniu, gdy zostanie rozerwane wiązanie glikozydowe. **Odczynnik Barfoeda:** 13,3 g octanu miedzi(II) (krystalicznego) rozpuścić w 200 ml H_2O . Po przesączeniu dodać 1,8 ml lodowatego kwasu octowego.

Wykonanie: Do 5 ml odczynnika Barfoeda dodać około 1 ml roztworu cukru i wstawić do wrzącej łaźni wodnej na 3 minuty. Wkrótce pojawia się czerwony osad Cu_2O w probówce z monosacharydem, a w probówkach z disacharydem - dopiero po kilkunastu minutach ogrzewania.

Próba Biała. Próba pozwala na wykrycie pentoz.

Wykonanie: Do 2 ml 0,2% roztworu orczy w 20% roztworze HCl dodać kroplę 1% roztworu chlorku żelaza(III) i 0,5 ml roztworu cukru. Wstawić probówkę do wrzą-

Tabela 1. Ważniejsze reakcje charakterystyczne częściej występujących sacharydów

Sacharyd	Molisch	Benedicta	Barfoeda	Seliwanowa	Biała	I ₂	Wöhllkego	z fenylohydrazyną
glukoza	+	+	+	-	-	-	-	+
galaktoza	+	+	+	-	-	-	-	+
fruktoza	+	+	+	+	-	-	-	+
arabinoza	+	+	+	-	+	-	-	+
maltoza	+	+	-	-	-	-	+	+
laktoza	+	+	-	-	-	-	+	+
skrobia	+	-	-	-	-	+	-	-
glikogen	+	-	-	-	-	+	-	-
sacharoza	+	-	-	+	-	-	-	-

cej łaźni wodnej na kilka minut. W przypadku obecności pentozy powstaje zielone zabarwienie.

Próba Seliwanowa. W reakcji tej barwny związek z rezorcyną tworzy hydroksymetylofurfural, powstający dużo łatwiej z ketoz niż z aldoz pod wpływem działania kwasu solnego. Próba ta pozwala na odróżnienie aldoz od ketoz, ponieważ tylko ketozy w obecności 3-krotnie rozcieńczonego roztworu kwasu solnego ulegają odwodnieniu w czasie ogrzewania w temp. 100°C przez 30 sekund.

Wykonanie: Do 1 ml cukru dodać 2 ml roztworu HCl (rozcieńczonego wodą w proporcji 1:1) i 3 krople 2% etanolowego roztworu rezorcyny. Po zmieszaniu wstawić do wrzącej łaźni wodnej. W obecności ketozy w czasie 30 sekund powstaje czerwonołososiowe zabarwienie. Po dłuższym ogrzewaniu barwa czerwona może pojawić się także dla innych cukrów. Roztwory aldoz krótko ogrzewane nie ulegają zabarwieniu. Oprócz fruktozy dodatni odczyn dają sacharoza i inulina (cukry złożone), w których znajduje się cząsteczka fruktozy.

Uwaga: w przypadku dużej ilości fruktozy w próbce tej wypada osad, który jest rozpuszczalny w pentan-1-olu (alkoholu amyłowym) i powstaje czerwone zabarwienie tego roztworu.

Próba z odbarwioną fuksyną. Wykonanie: Do kilku ml czerwonego roztworu fuksyny dodać NaHSO₃ w stanie stałym aż do odbarwienia. Odbarwiony roztwór podzielić na 2 części, do pierwszej dodać parę kropli rozcieńczonej formaliny (występuje zabarwienie czerwone), a do drugiej roztwór cukru (zabarwienie nie występuje).

Roztwór fuksyny pod wpływem wodorosiarczanu(IV) sodu (SO₂) odbarwia się z wytworzeniem tzw. odczynnika Schiffa. Dodanie do roztworu aldehydu, który reaguje z odczynnikiem Schiffa powoduje powstanie fioletowo-purpurowego barwnika chinoidowego. W przypadku dodania roztworu glukozy zabarwienie nie występuje. Ogólnie, analogicznie do aldehydów reagują 2-deoksycukry (np. 2-deoksyryboza), natomiast inne cukry posiadające grupę hydroksylową przy węglu sąsiadującym z grupą aldehydową lub ketonową nie przywracają barwy odbarwionej fuksynie

Próba z jodem. Próba służy do wykrywania skrobi. Gdy otrzymana do analizy próbka cukru nie rozpuszcza się na

zimno w wodzie, to należy sporządzić kleik i poddać go analizie. W tym celu należy zagotować ok. 75 ml wody i w drugim naczyniu sporządzić zawiesinę otrzymanego cukru w zimnej wodzie. Następnie wlewać ją powoli do wrzątku ciągle mieszając. Gotować do całkowitego rozpuszczenia i tak otrzymany kleik zanalizować.

Wykonanie:

1) Do kilku ml kleiku skrobiowego dodać kroplę roztworu jodu w jodku potasu. Kleik skrobiowy nie może wykazywać odczynu zasadowego ze względu na reakcję OH⁻ z jodem. Powstaje granatowo-niebieskie zabarwienie. Po ogrzaniu próbki z mieszaniną niebieskie zabarwienie znika. Po ochłodzeniu pod bieżącą wodą ponownie się pojawia.

2) Do 2 ml kleiku skrobiowego dodać kilka kropli 1 mol dm⁻³ NaOH i kroplę roztworu jodu w KI. Zabarwienie nie powstaje. Po zakwaszeniu kwasem solnym barwa pojawia się.

Ilościowa analiza sacharydów

Opisanym wyżej niektórym próbom jakościowym na obecność cukrów redukujących z wykorzystaniem soli miedzi(II) w środowisku alkalicznym można nadać też charakter oznaczeń ilościowych, wykorzystując je w miareczkowych technikach oznaczania sacharydów. Typowy skład takich roztworów to siarczan(VI) miedzi(II), winian sodu i potasu lub cytrynian sodu, gliceryna lub inny związek tworzący rozpuszczalny kompleks z jonami miedzi, co zapobiega wytrąceniu osadu Cu(OH)₂, które ma miejsce w klasycznej próbie Trommera. W podwyższonej temperaturze, w środowisku zasadowym następuje przeprowadzenie sacharydów w formę łańcuchową, która następnie ulega enolizacji. Tak powstałe endiolowe formy monosacharydów utleniają się do odpowiednich kwasów, np. z glukozy powstaje kwas glukonowy, przy jednoczesnej redukcji jonów miedzi Cu²⁺ do jonów Cu⁺, które w obecności jonów wodorotlenkowych, tworzą czerwony osad tlenku miedzi(I).

Wykorzystanie tego znanego schematu reakcji w miareczkowym oznaczaniu sacharydów przekłada się na następujące, najczęściej stosowane metody:

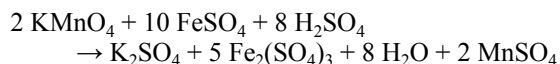
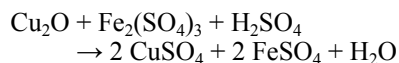
Metoda Fehlinga - polega na miareczkowym oznaczaniu ilości redukujących sacharydów w roztworze, odpowiada-

jących całkowitej redukcji miedzi(II) zawartej w roztworze odczynników: Fehlinga I ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i Fehlinga II (winian sodu i potasu: $\text{NaK}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sól Seignette'a) wprowadzonych w jednakowych objętościach, np. po 10 ml. Ze względu na to, że jony winianu tworzą z jonami Cu^{2+} ciemnoniebieski, rozpuszczalny w wodzie kompleks, koniec miareczkowania rozpoznaje się po zaniku barwy niebieskiej, świadczącej o ich całkowitej redukcji do Cu^+ .

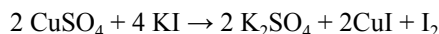
Metoda Lane – Eynona – stanowi rozwinięcie metody Fehlinga i może być zastosowana do oznaczania sacharydów w roztworach bezbarwnych. Oznaczanie polega na bezpośrednim miareczkowaniu wrzącej mieszaniny roztworów Fehlinga I i II odpowiednio rozcieńczonym roztworem sacharydu (0,1 – 0,4%) w obecności barwnika – błękitu metylenowego będącego wskaźnikiem końca miareczkowania, ponieważ odbarwienie barwnika następuje po zredukowaniu przez sacharyd całej ilości jonów miedzi Cu^{2+} , gdy kolejna porcja cukru redukuje błękit metylenowy do bezbarwnego leuko związku.

Metoda Munsona i Walkera jest modyfikacją metody Lane–Eynona, w której roztwór sacharydów ogrzewa się w standardowych dla tej metody warunkach z odczynnikami Fehlinga, a oznaczana jest po odsączeniu ilość wytrąconego osadu Cu_2O – wagowo lub po rozтворzeniu w roztworze HNO_3 do azotanu Cu(II) , elektrogravimetrycznie lub miareczkowo.

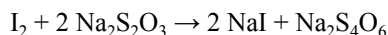
Metoda Bertranda – znajduje zastosowanie do oznaczania sacharydów w roztworach silnie zabarwionych. Przeprowadzane jest metodą miareczkowania pośredniego, na podstawie ilości roztworu manganianu(VII) potasu zużytego na miareczkowanie jonów Fe^{2+} odpowiadających stechiometrycznie ilości sacharydów redukujących zawartych w badanym roztworze. W metodzie tej stosuje się **trzy płyny Bertranda** (**I** – roztwór siarczanu(VI) miedzi(II); **II** – roztwór winianu potasu i sodu oraz wodorotlenku sodu; **III** – roztwór siarczanu(VI) żelaza(III) w stężonym kwasie siarkowym(VI)). We wrzącym roztworze o pH ok. 12 sacharydy ilościowo redukują jony Cu^{2+} do Cu^+ . Jony miedzi(I) następnie w reakcji z trzecim płynem Bertranda redukują jony Fe^{3+} do jonów Fe^{2+} , których ilość oznacza się manganometrycznie:



Metoda Luffa – Schoorla – zasada oznaczenia oparta jest częściowo również na reakcji redukcji jonów Cu^{2+} zawartych w płynie Luffa przez sacharydy redukujące obecne w badanym roztworze. Reakcja prowadzona jest w środowisku zasadowym przy pH ok. 9,5 i w temperaturze wrzenia roztworu. Składnikami płynu Luffa są: siarczan(VI) miedzi(II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), węglan sodu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kwas cytrynowy ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Po redukcji przez sacharyd jonów Cu^{2+} do tlenku miedzi(I) do roztworu wprowadza się roztwór jodku potasu KI i kwasu siarkowego(VI), co powoduje wydzielenie jodu w reakcji pozostałej ilości miedzi(II):



Wydzielony jod odmiareczkuje się za pomocą mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu:



W praktyce wykonuje się także miareczkowanie identycznej próbki nie zawierającej sacharydu, po dodaniu takiej samej ilości KI, w celu wyznaczenia objętości roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ potrzebnej do określenia całkowitej ilości Cu^{2+} . Objętość tiosiarczanu(VI) sodu odpowiadająca ilości miedzi(II), która uległa redukcji przez sacharyd, oblicza się jako różnicę objętości uzyskanych z dwóch miareczkowań (próby ślepej i właściwej) i przelicza na zawartość sacharydu. W tej metodzie zawartość sacharydów w roztworze użytym do oznaczeń nie powinna być wyższa niż 0,1-0,5%.

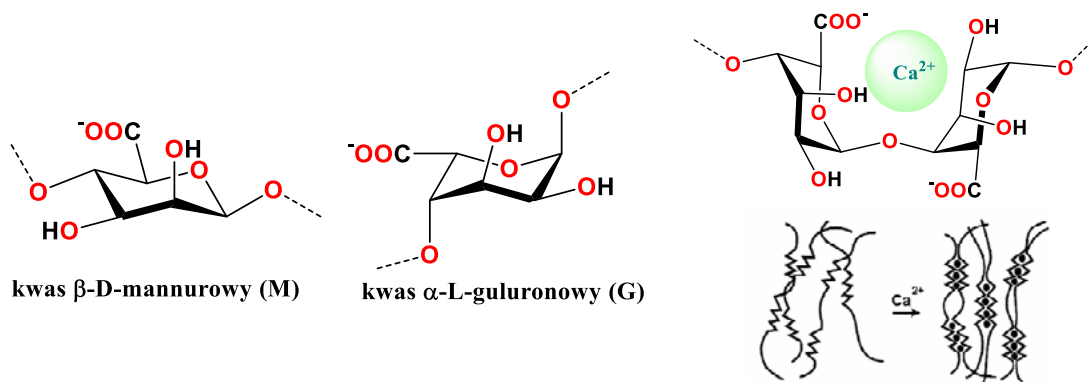
Alginy – ciekawe zastosowanie polisacharydów

Alginy pozyskuje się prowadząc ich ekstrakcję ze ścian komórkowych alg z klasy brunatnic (*Phaeophyceae*). Kwasy alginowe najczęściej występują w postaci soli z jednowartościowymi kationami (np. alginianu sodu), stosowanych w różnych dziedzinach przemysłu. Alginian sodu jest nietoksycznym zagęstnikiem (stabilizatorem, substancją żelującą) o symbolu E 401 i występuje w postaci proszku lub granulek o białawej barwie, nie ma smaku i zapachu (Rys. 8).

Rozpuszczając powoli alginian w wodzie otrzymuje się zwięzły koloidalny żel, przy czym 1 g suchego alginianu sodu jest w stanie związać 25-30 g wody, a pH 1% roztworu wynosi 6,0–8,5. W ciągu ostatnich kilku lat alginiany są coraz częściej stosowane w kuchni molekularnej do uzyskania zaskakujących efektów kulinarnych – dania o najróżniejszych smakach i kolorach serwowane są w postaci galaretowatych kuleczek.

Pod względem budowy chemicznej cząsteczkę alginianu należy rozpatrywać jako liniowy kopolimer zbudowany z kwasu α -L-guluronowego (G) i β -D-mannuronowego (M), a obecność grup karboksylowych w obu monomerach powoduje, że alginian jest polianionem. W cząsteczce tego naturalnego polimeru można wyróżnić trzy regiony: obszar zbudowany z kwasu guluronowego (G) lub mannuronowego (M) oraz region mieszany (MG). W zależności od gatunku i rodzaju tkanki, z której izolowano alginian, występuje w nim zróżnicowana ilość poszczególnych monomerów, a także różna jest długość regionów, co bezpośrednio wpływa na właściwości zarówno tych związków, jak i żeli z nich otrzymywanych.

Struktura przestrzenna regionów M przybiera kształt rozciągniętej wstążki, a w regionach G występują regularne zgięcia. W wyniku tego tworzą się puste przestrzenie pomiędzy dwoma monomerami G, które rozmiarem



Rys. 8. Monomery alginianu i schemat reakcji żelowania alginianu sodu. [6,10]

odpowiadają wielkości jonu wapnia, w związku z tym wykazują większe powinowactwo do tych jonów (niż do jonów sodu). Żelowanie następuje po dodaniu jonów wapnia do alginianu bogatego w regiony zbudowane z kwasu guluronowego (G). Natomiast regiony zbudowane z kwasu mannuronowego (M) wykazują słabe powinowactwo do jonów wapnia i w tych fragmentach żelu wytworzą się regiony plastyczne.

Alginian sodu może tworzyć żele także w obecności jonów innych metali dwuwartościowych: baru, kobaltu, cynku, miedzi, żelaza i trójwartościowych: żelaza i glinu, jednak tak wytworzone żele nie są biokompatybilne, co powoduje, iż nie są one w praktyce stosowane.

Co ciekawe, z alginianów można wytworzyć barwne mikrokapsułki zawierające smakowe syropy spożywcze lub olejki zapachowe – kuchnia molekularna. Technika ta polega na utworzeniu kapsułek, w których wyróżnić można dwie warstwy; pierwszą jest rdzeń np. ciecz lub żel, a drugą warstwę stanowi otoczka utworzona z żelowego polimeru. Kapsułki alginianowe są biokompatybilne oraz biodegradowalne, a procedura otrzymywania żelu jest łatwa, stosunkowo tania i nietoksyczna. Kapsułki alginianowe są tym bardziej wytrzymałe, im więcej jest regionów G w ich strukturze. Alginian wapnia wykazuje małą odporność na środki chelatujące jony wapnia, takie jak aniony wielowartościowe, np. fosforany, cytryniany, mleczany, które mogą wypierać wapń(II) z polimeru. Ponadto, w celu zachowania stabilności kapsuł należy przechowywać je w środowisku wodnym, zwłaszcza żele bogate w regiony G łatwo ulegające synerezie (kurczenie żelu z jednoczesnym wydzieleniem się z niego płynu).

Podsumowanie

Sacharydy stanowią bardzo liczną grupę związków organicznych. Te najprostsze jak glukoza, fruktoza i sacharoza, poza byciem substancjami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania organizmu, dającymi odpowiedni efekt energetyczny, są przede wszystkim źródłem przyjemnych doznań organoleptycznych, jakie zapewniają ulubione słodycze. Istnieją też inne sacharydy posiadające w swojej budowie różne grupy funkcyjne powodujące ich specyficzne działanie na ludzki organizm jak antybiotyki.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

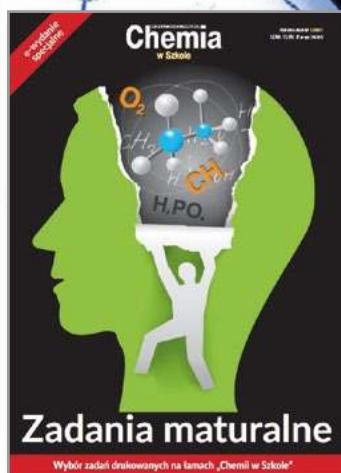
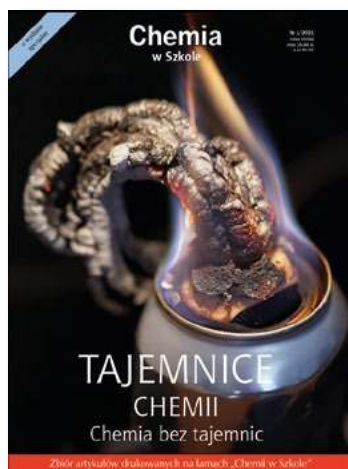
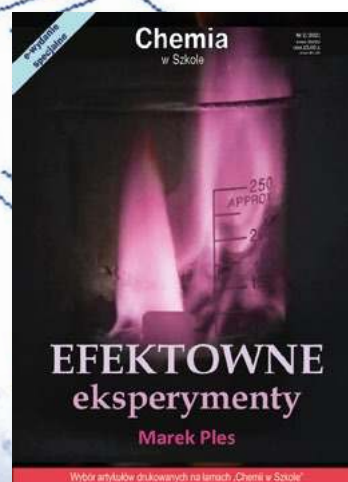
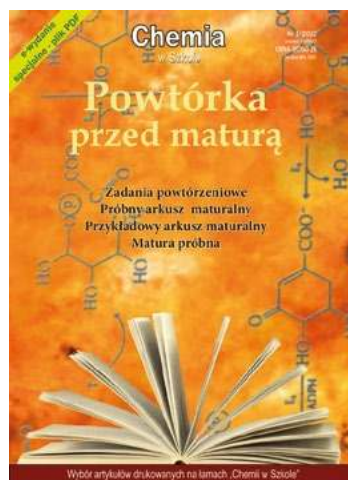
Literatura:

- [1] Z. Matysikowa, R. Piosik, Z. Warnke, Doświadczenia chemiczne dla szkół średnich. wyd. 2. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1984.
- [2] S. Sękowski, Efektowna chemia. wyd. 2, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
- [3] M. Małecka (red.), Wybrane metody analizy żywności, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2003.
- [4] J. Samaszko-Fiertek, M. Kuźma, B. Dmochowska, R. Ślusarz, J. Madaj, Metody określania struktury polisacharydów. Wiadomości chemiczne, 2016, 70, 5-6, 299-318.
- [5] A. Burewicz, P. Jagodziński, Doświadczenia chemiczne dla szkół średnich. cz.2. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1998.
- [6] J. Kurek, A. Przybył, M. Chrzanowska, Chemia produktów naturalnych (2016) – wybór ćwiczeń - skrypt do przedmiotu (wydanie II, poszerzone, ISBN 978-83-62783-07-6, dostępny w Wielkopolskiej Bibliotece Cyfrowej WBC identyfikator publikacji: oai:www.wbc.poznan.pl:171524.
- [7] J. Kumirska, M. Gołębiowski, M. Paszkiewicz, A. Bychowska, Skrypt z ochrony środowiska. Analiza Żywności ćw.5. Oznaczanie zawartości „cukrów ogółem” w karmelkach metodą Bertranda. Gdańsk 2008. ISBN 978-83-7326-711-4.
- [8] red W. Seńczyk, Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1994.
- [9] Słownik Języka Polskiego. 12. Mikrobiologiczna produkcja leków. 12.4. Streptomycyna. s. 368.
- [10] D. Poncelet, R. Lencki, C. Beaulieu, J.P. Hallé, R.J. Neufeld, A. Fournier, Production of Alginate Beads by Emulsification/Internal Gelation: I Methodology. Appl. Microbiol. Biot. 1992, 38, 39-45.



Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



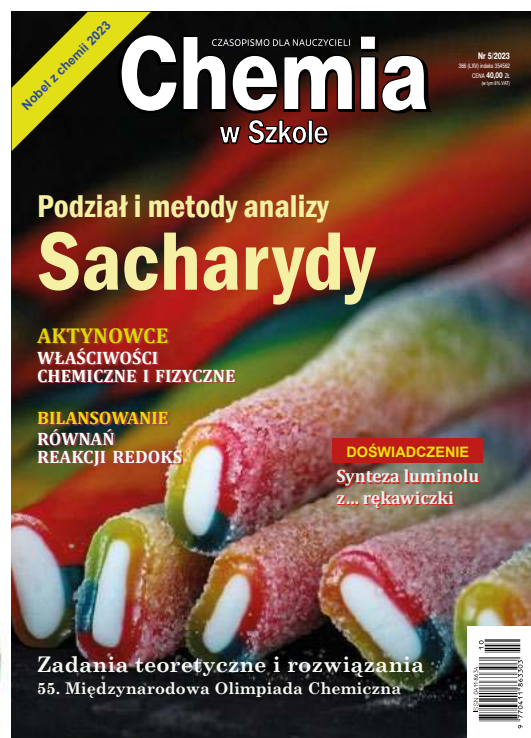
PRENUMERATA 2024

- Wersja drukowana lub cyfrowa – pliki PDF
- Prenumerata roczna i półroczna



Składniki sukcesu:

- Pogłębione analizy procesów chemicznych
- Problemowe artykuły o zastosowaniu chemii w życiu codziennym
- Przykłady z metodyki i praktyki szkolnej
- Opis doświadczeń chemicznych
- Zadania z olimpiad chemicznych – krajowej i międzynarodowej
- Ciekawostki i informacje naukowe



**PRZEDŁUŻ
LUB
ZAMÓW**

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/prenumerata/