Między biologią i chemią

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 4/2024
371 (LXVI) indeks 354562
CENA 45,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Reakcje redoks – inne spojrzenie

ZNACZNIKI I PUŁAPKI SPINOWE
Dlaczego badamy wolne rodniki?

EUTEKTYKI
Od metali do rozpuszczalników głęboko eutektycznych

ZADANIA LABORATORYJNE
70. Krajowa Olimpiada Chemiczna – etap III

LIGNANY
Ważne związki o prozdrowotnym znaczeniu

Irène Joliot-Curie
90 lat sztucznej promieniotwórczości

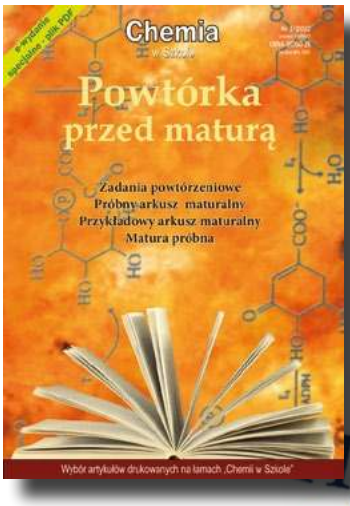
Jak związać azot z atmosfery?
AMONIAK I SOLE AMONOWE

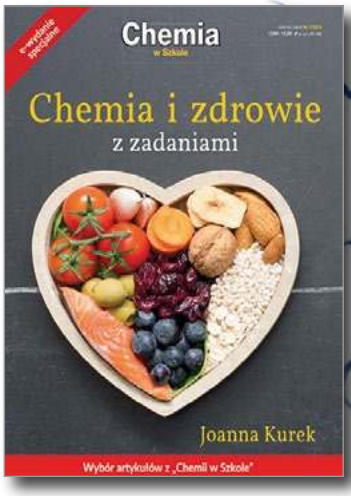
ISSN 0411-8634
08
9 770411 863402

eprasa.pl 299f9a060b

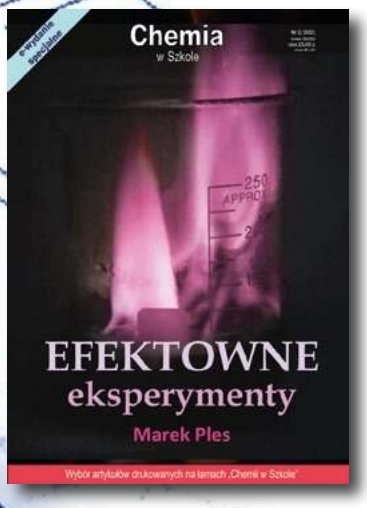
Wydania specjalne

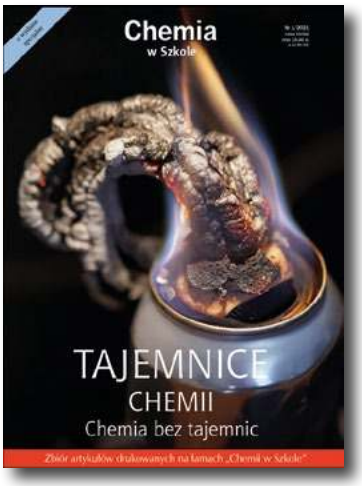
w wersji elektronicznej – pliki PDF

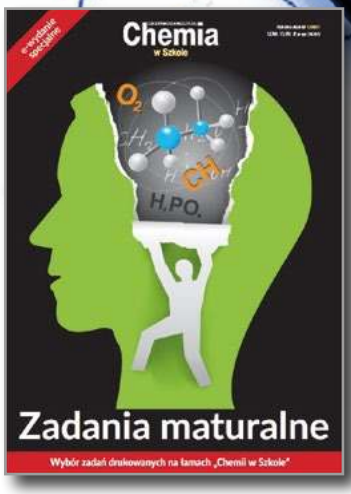




Cena od 10 zł za PDF







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

eprasa.pl 299f9a060b

Szanowni Państwo!

Rozpoczynający się wkrótce nowy rok szkolny będzie zapewne dla wielu nauczycieli okazją do oceny kolejnych zmian w systemie edukacji, z analizą zakresu i sposobu prowadzenia egzaminów maturalnych włącznie. Nie mniej ważne pozostają jednak kwestie czysto merytoryczne. Przypomnijmy, że w nauczaniu chemii trzeba stale udowadniać jej charakter jako nauki ścisłej, nie stroniąc od powoływania się na podstawy fizyki i matematyki, a czasem także biologii. Kiedyś już o tym pisałem, że chemia traktowana głównie jako szereg barwnych opowieści o przebiegu reakcji chemicznych, bez podbudowy fizycznej i przynajmniej podstawowych operacji matematycznych, niebezpiecznie zbliża się do alchemii (z całym szacunkiem dla tej ostatniej we właściwym jej okresie historycznym).

Z tą myślą prezentujemy Państwu w niniejszym numerze wielotematyczny wybór różnorodnych opracowań, poczynając od artykułu Pana dr. Tomasza Kubiaka o metodzie elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), której zasady warto przypomnieć i przykładowe ciekawe zastosowania – z wykorzystaniem znaczników i pułapek spinowych – pokazać. Na pograniczu fizyki i chemii sytuuje się również opracowanie Pana dr. Romualda Hassy, poświęcone życiu i pracy Iréne Joliot-Curie. Z kolei Pani dr Anna-Maria Tryba wprowadzi nas w świat rozpuszczalników głęboko eutektycznych, a więc eutektyków bardziej innowacyjnych niż dobrze nam znany metaliczny stop Wooda. Pani dr Joanna Kurek tym razem opisuje dla Państwa lignany – związki, o których rzadko wspomina się w kontekście składników żywności, ale bezwzględnie zasługujących na uwagę ze względu na swoje często prozdrowotne działanie.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna" publikujemy drugą część, ilustrowanej pouczającymi eksperymentami, opowieści Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego o amoniaku i solach amonowych. Kolejne opracowanie Pana dr. Mariusza Łukaszewskiego i Pana mgr. Leonarda Nowakowskiego pokazuje zasadniczo odmienne od tradycyjnego i niewątpliwie dające do myślenia spojrzenie na interpretację zmian stopni utlenienia pierwiastków w trakcie reakcji redoks, gdy między drobinami zachodzi przeniesienie elektronów. Z kolei prosty a efektowny eksperyment opisany przez Pana mgr. Marka Plesa powinien skłonić Państwa do zadumy nad strukturą materii – ile w krysztale może pozostawać „niewykorzystanej" przestrzeni? Wreszcie, na pograniczu biologii i chemii sytuuje się omówienie organelli pęcherzyków zawartych w komórkach, pióra Pana mgr. Rafała Simona i Pani dr Marty Wąsik.

Na koniec zamieszczamy zadania laboratoryjne z finału 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej, a w następnym numerze zamieścimy sprawozdanie z przebiegu i uroczystego zakończenia jubileuszowej edycji tych zawodów.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Spis treści

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
• Na drodze do pierwiastka o liczbie atomowej 120 • Niewesoło z gazem... rozweselającym
• Kolejna nadzieja na nadprzewodnik wysokotemperaturowy • Kiedy powstało życie na Ziemi?

6 **Lignany – związki ważne, a mało znane** • Joanna Kurek
Lignany są mało znane, choć wykazują pewne działanie na organizm człowieka, także prozdrowotne.

12 **Znaczniki i pułapki spinowe, czyli rodniki w służbie nauki** • Tomasz Kubiak
Wolne rodniki dla naukowców od kilku dekad są przedmiotem intensywnych, interdyscyplinarnych badań, ze względu na rolę, jaką pełnią w licznych procesach zarówno fizjologicznych jak i patologicznych.

23 **Noblesse oblige... czyli niedaleko pada jabłko od jabłoni** • Romuald Hassa
Zapraszamy na spotkanie z Irène Joliot-Curie w 90-tą rocznicę odkrycia zjawiska sztucznej promieniotwórczości.

26 **O potencjale mieszanin eutektycznych** • Anna-Maria Tryba

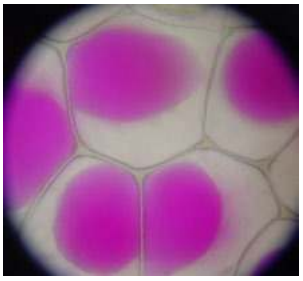
Metodyka i praktyka szkolna

18 **Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej – część 2.** • Iwona i Krzysztof Orlińscy
W części drugiej naszego cyklu zajmiemy się wybranymi pochodnymi tego gazu, jego zastosowaniami oraz rolą, którą odegrał w procesie wiązania azotu z atmosfery.

28 **Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz.1 (artykuł dyskusyjny)** • Mariusz Łukaszewski, Leon Nowakowski
Prosta, jednoznacznie brzmiące definicje: utlenienia jako podwyższenia stopnia utlenienia pierwiastka, zaś redukcji jako jego obniżenia czynią jednocześnie z samego pojęcia stopnia utlenienia kryterium wyróżniania reakcji redoks spośród innych procesów.

36 **Żarłoczny roztwór** • Marek Ples
Czy jesteśmy w stanie schować coś w naczyniu, jeśli rozmiar tego przedmiotu jest większy niż pojemność naczynia?

Między biologią i chemią



38 **Organella pęcherzykowe w komórce** • Rafał Simon, Marta Wąsik
Peroksysomy zawierają enzymy katalizujące te reakcje chemiczne, w których realizuje się oddychanie komórkowe, czyli reakcje utleniania związków organicznych.

Olimpiady i konkursy

41 **70. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap III. Zadania laboratoryjne** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI Chemia w Szkole

CENA 45,00 zł (w tym 8% VAT)

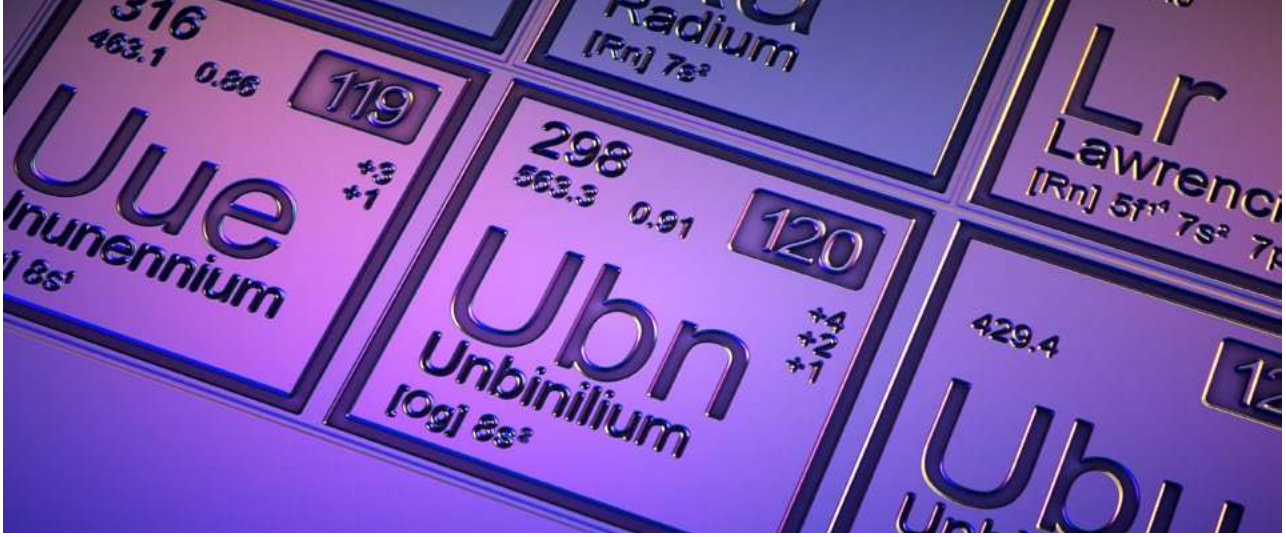
Zdjęcie na okładce: Dreamstimer

NUMER 4 LIPIEC/SIERPIEŃ 2024 371 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) Adres redakcji ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 Wydawca Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com Prenumerata Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata/, e-mail: szewczyk24@gmail.com Reklama Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com Skład i łamanie ScanSystem.pl Ewa Szelatyńska Druk i oprawa Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów, zastrzega sobie prawo formalnych zmian w treści artykułów i nie odpowiada za treść płatnych reklam.

eprasa.pl 299f9a060b



Na drodze do pierwiastka o liczbie atomowej 120

Jak wiadomo, dotychczas odkryto lub zsyntetyzowano 118 pierwiastków, z których ostatni – oganeson, został wytworzony jako izotop ^{294}Og w postaci zaledwie kilku atomów rozpadających się z okresem półtrwania 0,9 s poprzez emisję cząstki α. Dokonano tego w 2006 r. w wyniku wspólnych prac prowadzonych przez Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej (Rosja) i *Lawrence Livermore National Laboratory* w Kalifornii, USA, na drodze reakcji jądrowej:

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + ^{48}_{20}\mathrm{Ca} \rightarrow ^{294}_{118}\mathrm{Og} + 3\left(^{1}_{0}n\right)$$

Wcześniej (2000 r.), w tym samych laboratoriach otrzymano podobnie nietrwały pierwiastek: liwermor (Z = 116), a następnie (2010 r.) tenes (Z = 117) na drodze odpowiednich reakcji jądrowych, przebiegających również z udziałem nuklidów $^{48}_{20}\mathrm{Ca}$. Nie mogą one jednak służyć do syntezy pierwiastków o Z = 119 i 120, które rozpoczęłyby pusty jeszcze ósmy okres układu pierwiastków. Ostatnie doniesienia z Lawrence Berkeley National Laboratory sugerują jednak, że pomocny w osiągnięciu tego celu może okazać się stabilny izotop tytanu $^{50}_{22}\mathrm{Ti}$, z udziałem którego w cyklotronie otrzymano alternatywnym sposobem liwermor – poprzez reakcję jądrową między $^{50}_{22}\mathrm{Ti}$ i $^{244}_{94}\mathrm{Pu}$.

Odkrycie to może stanowić wręcz przełom w syntezie jąder atomowych superciężkich pierwiastków. Należy zwrócić uwagę, że zainteresowanie badaczy budzą nie tylko radioaktywne, krótkożyciowe pierwiastki. Od dawna sugerowane jest istnienie wśród nich szczególnie trwałych izotopów, formujących tzw. „wyspę stabilności", widoczną jako otoczony „morzem niestabilności" obszar na diagramie zależności między liczbą neutronów i protonów w jądrach atomowych. Istnieją przypuszczenia, że wyspę taką mogą tworzyć pierwiastki o liczbach atomowych zbliżonych do 120. Właściwości takich pierwiastków i ich ewentualne praktyczne znaczenie są dziś trudne do przewidzenia, ale z pewnością warte poszukiwań, w których reakcje jądrowe z udziałem $^{50}_{22}\mathrm{Ti}$ mogą odegrać kluczową rolę...

[1] https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/naukowcy-sa-coraz-blizej-odkrycia-pierwiastka-120-to-moze-byc-swiety-graal-chemii/ewynl5q
[2] https://newscenter.lbl.gov/2024/07/23/a-new-way-to-make-element-116-opens-the-door-to-heavier-atoms/
[3] https://arxiv.org/abs/2407.16079

Niewesoło z gazem… rozweselającym

Podtlenek azotu (N_2O), o niebanalnej, bo niesymetrycznej strukturze cząsteczki (NNO), odkryty przez J. W. Priestleya w 1772 roku, znany jest dzięki swemu szczególnemu działaniu jako tzw. gaz rozweselający, wykorzystywany zarówno w medycynie jako środek anestetyczny, jak i np. nośnik spożywczych pianek (bitej śmietany) w pojemnikach ciśnieniowych. Nastrój nasz ulega jednak pogorszeniu, gdy zdamy sobie sprawę z tego, że jest to jeden z głównych tzw. gazów cieplarnianych (trzeci – obok CO_2 i CH_4), obecnych w atmosferze ziemskiej.

Istota efektu cieplarnianego polega na tym, że promieniowanie słoneczne przechodzi łatwo przez atmosferę, ogrzewając powierzchnię Ziemi, która emituje wtedy promieniowanie podczerwone, wydajnie jednak absorbowane przez atmosferyczne gazy cieplarniane. Uniemożliwia to ucieczkę znacznej części tej energii i wywołuje podwyższenie temperatury, zarówno powierzchni Ziemi, jak i atmosfery.

Wypadkowe natężenie efektu cieplarnianego zależy zarówno od zdolności cząsteczek poszczególnych gazów do absorpcji promieniowania IR, jak i od ich stężenia w atmosferze. Prowadzone od kilku dekad badania pokazują, że w ciągu ostatnich 40 lat stężenie N_2O wzrosło o 40% i tendencja ta uległa nawet przyspieszeniu w latach 2020-2022. Co więcej, N_2O wydajnie niszczy także warstwę ozonową. Biorąc także pod uwagę, że mimo wyraźnego wpływu na organizm człowieka jest to zarazem substancja chemicznie bardzo trwała (np. nie reaguje z wodą jako bezpośredni bezwodnik kwasowy) i może pozostawać w atmosferze przez ok. 100 lat, ciągłe antropogeniczne wprowadzanie N_2O do atmosfery (a jednym z głównych źródeł są nawozy azotowe niezużyte przez rośliny) stanowi poważny i narastający problem. Najnowsze raporty i rekomendacje w tej dziedzinie zawarte są w pracy [2], która ukazała się w czerwcu br.

[1] https://www.pap.pl/aktualnosci/silnie-rosnie-stezenie-podtlenku-azotu-w-atmosferze
[2] https://www.csiro.au/en/news/All/News/2024/June/Nitrous-oxide-greenhouse-emissions-increase-by-40-per-cent-in-40-years

eprasa.pl 299f9a060b

Kolejna nadzieja na nadprzewodnik wysokotemperaturowy?

Poszukiwania nadprzewodnika, czyli substancji wykazującej zerowy opór elektryczny, a więc pozwalającej na bezstratne przekazywanie energii, ale w temperaturach pokojowych, to praktycznie niekończący się serial, opisujący kolejne pozorne sukcesy w tej dziedzinie, o czym niejednokrotnie pisaliśmy na naszych łamach. Powszechnie wiadomo, iż najbardziej popularnym nadprzewodnikiem tzw. wysokotemperaturowym jest ceramiczny materiał o nazwie YBCO. Wywodzi się ona z pierwszych liter symboli pierwiastków wchodzących w jego skład: itru, baru, miedzi i tlenu, tworzących niestechiometryczne połączenie o wzorze $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, które można uważać za miedzian o warstwowej strukturze kryształu, zapewne kluczowej dla zjawiska nadprzewodnictwa.

Temperatura, poniżej której materiał ten zyskuje nadprzewodnictwo, to „aż" ok. 93 K, jednak znacznie wyższa niż temperatura wrzenia ciekłego azotu (77 K), ale nadal wymagająca nakładu energii dla uzyskania tak niskich temperatur. Dodajmy, że pastylka YBCO wykazuje efektowne zjawisko Meissnera-Ochsenfelda, czyli lewituje nad magnesem dzięki specyficznemu układowi linii sił pola magnetycznego wokół idealnego diamagnetyka, jakim jest każdy nadprzewodnik, z uwzględnieniem prądów wirowych, powstających w fazie YBCO. Mimo iż dotychczasowe próby nie wskazywały na możliwość uczynienia z YBCO nadprzewodnika „pokojowego", ostatnie obserwacje, opublikowane w renomowanym czasopiśmie Nature [2], otwierają zupełnie nowy kierunek poszukiwań w tej dziedzinie, oparty na wcześniejszych sugestiach, że nadprzewodnictwo może pojawić się pod wpływem naświetlania materiałów [3], choć efekt ten jest skrajnie krótkoczasowy, bo ograniczony do... pikosekund.

We wspomnianej wyżej pracy w Nature [2] wykazano, iż pod wpływem światła kryształ YBCO na krótko staje się diamagnetykiem, co mogłoby świadczyć o uzyskiwaniu przez niego właściwości nadprzewodzących. Pomiaru dokonano przez porównanie wynikającej z pola

magnetycznego zmiany polaryzacji promieni laserowych przechodzących przez kryształ YBCO i przez umieszczony w pobliżu monokryształ fosforku galu (GaP). Nadal jednak pozostaje pytanie, czy wypychanie pola magnetycznego z YBCO pod wpływem naświetlania przekłada się istotnie na wystąpienie krótkoczasowego nadprzewodnictwa. Jest to jednak z pewnością intrygująca ścieżka, którą podążą dalej autorzy pracy [2] – badacze z Uniwersytetu w Oksfordzie (Wlk. Brytania) oraz instytutów Towarzystwa Maxa Placka w Niemczech.

[1] https://www.focus.pl/artykul/swiatlo-moze-wywolac-nadprzewodnictwo-potencjalny-przelom-na-horyzoncie
[2] https://www.nature.com/articles/s41586-024-07635-2
[3] https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00107514.2017.1406623

Kiedy powstało życie na Ziemi?

O ile lat można się pomylić, określając początek złożonego życia, czyli organizmów wielokomórkowych, na naszej planecie? Wydaje się, że nawet o... 1,5 miliarda lat [1, 2]. Przynajmniej taki wniosek można wysnuć na podstawie lektury pracy, która ukazała się właśnie w czasopiśmie *Precambrian Research* [2], formułującej tezę, iż zwierzęta pojawiły się na Ziemi nie ok. 635 milionów temu, jak obecnie sądzono, ale już ok. 2,1 miliarda lat temu. Podstawą takiego nieco szokującego wniosku stała się analiza pozyskanych w Afryce próbek skał, o składzie wskazującym na podwyższoną zawartość fosforu i tlenu w wodzie morskiej, uważaną za pewnego rodzaju wskaźnik zaawansowania ewolucji biologicznej. To właśnie na tej podstawie datowany był dotychczas epizod rozpoczęcia ewolucji biologicznej ok. 635 mln lat temu.

Należy jednak podkreślić, że wiek skał i skamielin dużych organizmów, sięgający 2,1 mld lat, ma charakter lokalny, ograniczający się do pewnego rejonu na terenie dzisiejszego Gabonu, w którym doszło wtedy, ok. 2 mld lat temu, do przejawów istotnej aktywności wulkanicznej w następstwie zderzenia dwóch kontynentów. Powstało wtedy lokalne, odcięte od typowego otoczenia, w tym wielkich oceanów, morze śródlądowe, wypełnione składnikami odżywczymi (w tym związkami fosforu), które zapewniło miejscowy przyspieszony rozwój organizmów wielokomórkowych.

Wnioski te nie są jednak sprzeczne z przyjmowanym obecnie wiekiem 635 mln lat, jeżeli przyjmiemy, że ów lokalny biologiczny eksperyment w układzie w pewnym sensie odizolowanym, o ograniczonej ilości wody, nie miał szans rozprzestrzenienia się na resztę naszej planety i doszło do wymarcia zbyt wcześnie powstałych żywych organizmów w tej swoistej Atlantydzie tamtej epoki. Dopiero następny epizod, mający miejsce 1,5 mld lat później, rozpoczął globalny rozwój i zróżnicowanie żywych organizmów. Aż tyle wniosków możemy wysnuć na podstawie analizy zawartości jedynie fosforu i tlenu w skałach...

[1] https://geekweek.interia.pl/nauka/news-niezwykle-odkrycie-zlozone-zycie-na-ziemi-istnialo-duzo-wcze,nId,7747461
[2] https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301926824001669

Oprac. Marek Orlik, Fot. Adobe Stock, Dreamstime

eprasa.pl 299f9a060b

Foto – Dreamstime

Lignany
– związki ważne, a mało znane

W przyrodzie występują w ogromnej liczbie związki organiczne odznaczające się zróżnicowanymi właściwościami i określoną aktywnością biologiczną. Typowe i dobrze wszystkim znane są takie związki jak białka, węglowodany, tłuszcze, błonnik czy witaminy, a także naturalne barwniki, alkaloidy, garbniki oraz lignany.

Joanna Kurek

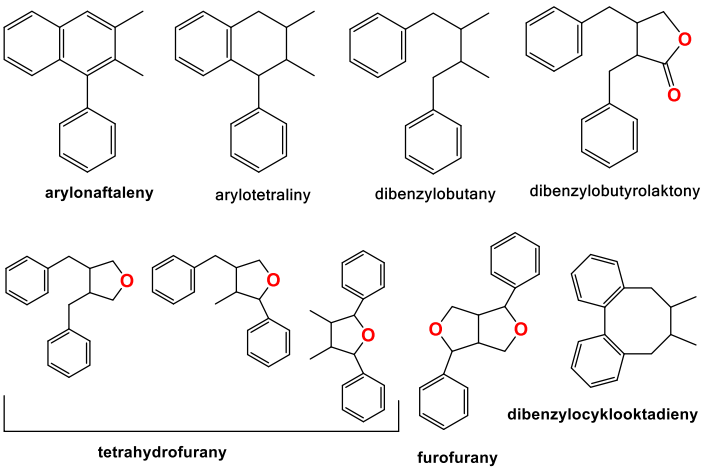
Te ostatnie związki są zdecydowanie bardzo mało znane, nie są zwykle wymieniane nawet na etykietach produktów spożywczych, choć istnieje spora literatura na ich temat. Warto jednak mieć przynajmniej podstawową wiedzę o lignanach, także jako o składnikach żywności, ponieważ (np. jako fitoestrogeny) wykazują pewne działanie na organizm człowieka, także prozdrowotne. Co więcej, niektóre z nich mają też istotne zastosowania praktyczne – na przykład podofilotoksyna i jej półsyntetyczne pochodne: etopozyd i tenipozyd, są lekami przeciwnowotworowymi.

Trzeba podkreślić, że lignany to ogromna grupa związków o różnorodnej budowie cząsteczek. W niniejszym opracowaniu zostaną zatem przedstawione tylko najważniejsze związki tej grupy, co pozwoli uzyskać wiedzę o zasadniczych strukturach ich cząsteczek oraz działaniu na organizm człowieka.

Chemiczna budowa lignanów

Lignany dzieli się na kilka kategorii na podstawie budowy ich cząsteczek. W budowie cząsteczek lignanów można wyróżnić szczególne układy – fragmenty szkieletów charakterystycznych dla danych kategorii lignanów i są to: arylonaftaleny, arylotetraliny, dibenzylobutany, dibenzylobutyrolaktony, tetrahydrofurany, furofurany i dibenzylocyklodekadieny (Rys. 1).

Cechą wspólną lignanów jest obecność w ich cząsteczkach co najmniej jednej grupy hydroksylowej połączonej bezpośrednio z pierścieniem benzenowym. Zawierają one te same monomery, które można wyróżnić też w przypadku lignin, jednak są one jako lignany strukturami dimerycznymi. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) identyfikuje lignany jako dimeryczne motywy sprzężone z C6-C3 połączone na atomach węgla 8 i 8′, przy



Rysunek 1. Budowa szkieletów cząsteczek lignanów w różnych kategoriach.

eprasa.pl 299f9a060b

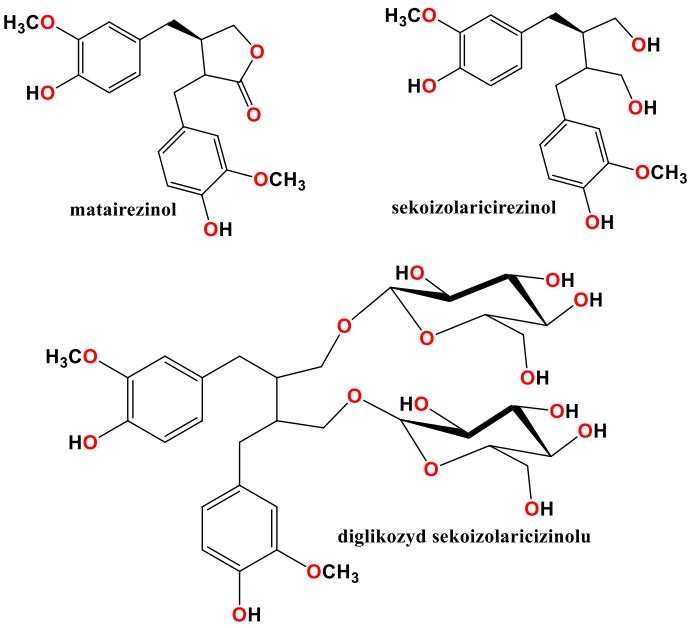
czym związki ze sprzężeniem dwóch jednostek C6-C3 w pozycjach innych niż C8 – C8′ określane są jako neolignany.

Występowanie lignanów

Ogólnie u roślin lignany powstają na drodze biosyntezy i występują głównie w połączeniu z jednostkami glikozydowymi. Są one wtórnymi metabolitami roślinnymi zaangażowanymi w ochronę przed patogenami i promieniowaniem ultrafioletowym. W konsekwencji w żywności lignany występują przede wszystkim w różnych ziarnach, kaszach i we frakcji otrębów, między innymi w ziarnach lnu (siemienia lnianego, Fot. 1), sezamu i słonecznika. Typowe lignany to matairezinol i sekoizolaricirezinol (Rys. 2), a ich zawartość w ziarnach różnych zbóż, otrębach i mące żytniej (Fot. 2) zestawia Tabela 1.

Nasiona lnu zawierają szczególnie dużo lignanów, bo aż około 294,21 mg/100 g. Z kolei w nasionach sezamu (Fot. 3) (w zależności od prowadzenia uprawy) zawartość sumy wszystkich lignanów wynosi od 405 do 1178 mg na 100 g nasion. Zawarte są w nich są głównie: sezamol $C_7H_6O_3$ (1,2 mg), sezamina $C_{20}H_{18}O_6$ (0,77 – 0,93 mg) i sezamolina $C_{20}H_{18}O_7$ (4,5 mg). Występują one w formie wolnej stanowiącej frakcję rozpuszczalną w tłuszczach oraz (głównie) w formie związanej glikozydowo, jako mono-, di- czy też tri glikozydy jako frakcje rozpuszczalne w wodzie. Chociaż surowe nasiona sezamu zawierają jedynie śladowe ilości sezamolu, to powstaje on w wyniku rozkładu sezamoliny podczas procesu prażenia nasion.

Fot 1. Ziarna lnu (siemienia lnianego) oraz produkt spożywczy z ich zawartością.



Rys. 2. Matairezinol, sekoizolaricirezinol oraz diglikozyd sekoizolaricirezinolu

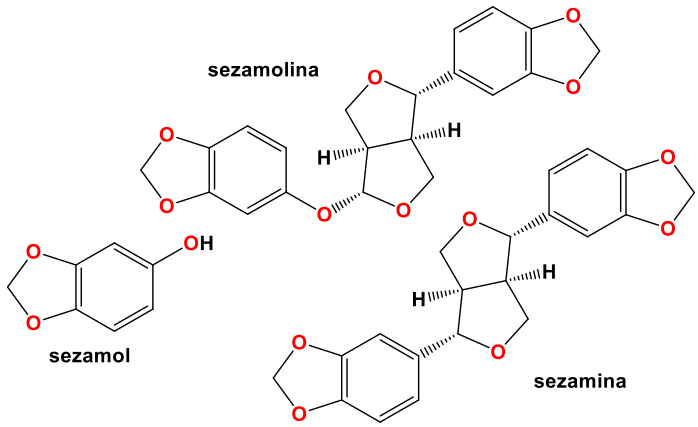
Fot. 2. Produkty zbożowe zawierające lignany.

eprasa.pl 299f9a060b

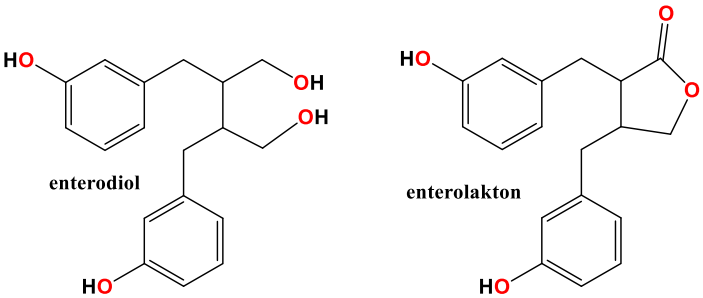
Tabela 1. Zawartość lignanów: sekoizolaricirezinolu i matairezinolu w całych ziarnach i otrębach

Produkt zbożowy	Sekoizolaricirezinol	Matairezinol
	µg/ 100 g suchej masy	
Pszenica całe ziarno	33	3
Otręby pszenne	110	0
Mąka żytnia	47	65
Otręby żytnie	132	167
Owsianka	13	0
Otręby owsiane	24	155
Jęczmień całe ziarno	58	0
Otręby jęczmienne	63	0

Fot. 3. Ziarna sezamu białego i czarnego.



Rys. 3. Lignany obecne w ziarnach sezamu.



Rys. 4. Struktury lignanów powstających w wyniku fermentacji w organizmie człowieka z diglikozydu sekoizolaricirezinolu (po lewej) i matairezinolu (po prawej).

Staje się on wtedy głównym składnikiem lignanowym, znajdującym się zarówno w ziarnach sezamu, jak i w oleju otrzymywanym z tych ziaren.

Bogate w lignany są również orzechy nerkowca – zawierają ich 56,33 mg/100 g. Lignany są obecne też w owocach kiwi (4,1 mg/100 g), w morelach, truskawkach, brzoskwiniach, gruszkach, rodzynkach, grejpfrutach, wiśniach, melonach, pomarańczach i winogronach. W warzywach lignany obecne są zwłaszcza w brokułach, brukselkach, białej kapuście, czerwonej kapuście, kapuście kiszonej, zielonych ogórkach i zielonej fasolce. Poza tym zawierają je przetwory owocowe oraz białe i czerwone wino. Natomiast orzechy nerkowca zawierają 56,33 mg/100 g lignanów.

Spożywane przez ssaki glikozydy lignanowe przekształcają się w lignany w wyniku fermentacji w bliższej części okrężnicy. Tak więc, w organizmie człowieka ze spożytego diglikozydu sekoizolaricirezinolu (Rys. 2) w wyniku hydrolizy z udziałem mikroflory bakteryjnej okrężnicy powstaje enterodiol, a matairezinol jest metabolizowany do enterolaktonu (Rys. 4).

Prozdrowotne działanie lignanów

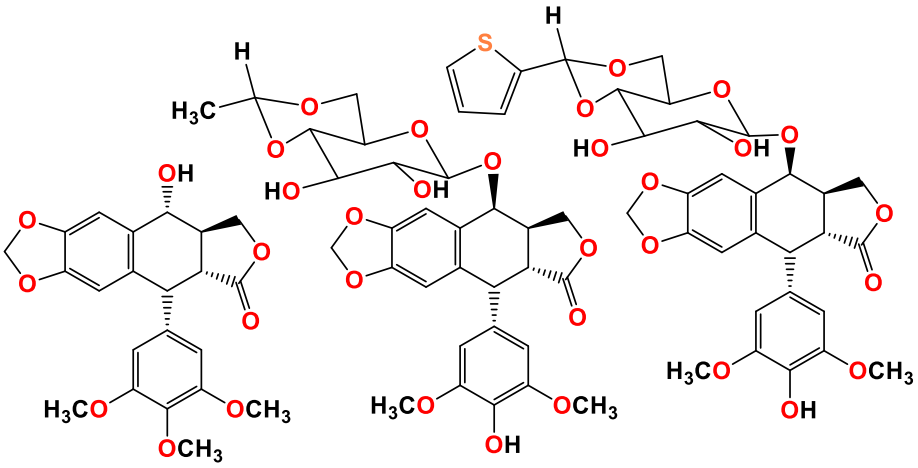
Sugeruje się, że diety bogate w polifenole, w tym lignany, przynoszą korzyści zdrowotne. Do polifenoli, poza lignanami, należą też flawonoidy, stylbeny i kwasy

Fot. 4. Lignany obecne są w owocach m.in. kiwi, morelach, truskawkach i winogronach

Foto – Dreamstime

Fot. 5. Lignany są też w brokułach, brukselce i białej kapuście.

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 5. Przykłady lignanów o znaczeniu praktycznym

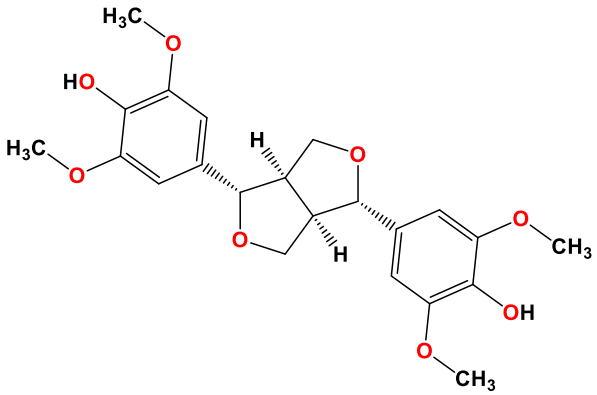
fenolowe. Konsekwencją występowania układów fenolowych czy nawet polifenolowych w cząsteczkach lignanów są bowiem ich właściwości przeciwutleniające. Choć lignany występują w roślinach w niewielkich ilościach, to jednak są one wystarczające do wywołania określonego prozdrowotnego efektu.

Lignanom przypisuje się szereg działań biologicznych i szeroki zakres właściwości leczniczych, w tym właściwości przeciwnowotworowe, przeciwutleniające, przeciwnadciśnieniowe, przeciwwirusowe, estrogenne i owadobójcze, wobec czego pozostają przedmiotem różnych badań. Wiele roślin zawierających lignany jest używanych jako leki od wieków, szczególnie w społecznościach azjatyckich. Niedawno opublikowano bardzo dobry przegląd [9] efektów prozdrowotnych lignanów, który koncentruje się na wpływie spożywanej żywności bogatej w lignany na zdrowie ludzkie.

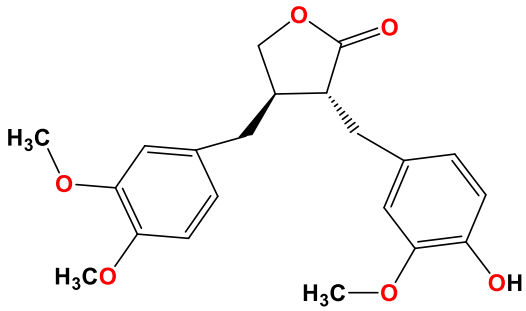
Podofilotoksyna $C_{22}H_{22}O_8$ (Rys. 5) jest z tego punktu widzenia najważniejszym lignanem ze względu na znaczącą aktywność farmakologiczną zarówno swoją, jak i jej pochodnych. Jest ona naturalnie obecna w żywicy podofilonowej, wytwarzanej przez korzenie roślin iglastych, np. jałowca (*Juniperus*) i berberysowatych, np. *Podophyllum*. Zawierające nią ekstrakty z suszonych kłączy były stosowane przez mieszkańców Himalajów i rdzennych mieszkańców Ameryki Północnej jako środki przeczyszczające, żółciopędne i przeciwrobacze. W 1947 r. Hartwell i Shear wykazali, że żywica podofilinowa jest skuteczna w redukcji guzów nowotworowych, jednak ówczesne leczenie wiązało się z wieloma działaniami niepożądanymi. W XX wieku podofilotoksynę zaczęto stosować do leczenia brodawek narządów płciowych, co po raz pierwszy opisano to w literaturze medycznej w 1942 roku. Obecnie podofilotoksyna stosowana jest tylko miejscowo w leczeniu kłykcin kończystych oraz jako substrat służący do wytwarzania półsyntetycznych pochodnych podofilotoksyny – środków cytostatycznych: etopozydu i tenipozydu (Rys. 5).

W szczególności etopozyd stosuje się w leczeniu raka jąder i drobnokomórkowego raka płuc, a także innych nowotworów. Z kolei tenipozyd został zatwierdzony do leczenia ostrej białaczki limfoblastycznej.

Należy podkreślić, że w szczególności lignany z ziaren słonecznika oraz z ziaren lnu zawierają naturalne związki estrogenopodobne (fitoestrogeny), które pod względem strukturalnym i funkcjonalnym są kompatybilne z żeńskimi estrogenami będącymi hormonami płciowymi. Opisane wyżej jako produkty metaboliczne enterolakton i enterodiol (Rys. 2) wykazują zgodność biologiczną z estradiolem



Rys. 6. Budowa cząsteczki syringarezinolu



Rys. 7. (-) Arktigenina

eprasa.pl 299f9a060b

17β, będącym głównym hormonem żeńskim. Dzięki budowie chemicznej zbieżnej z estradiolem dostarczane w diecie lignany lniane współzawodniczą z estrogenami ludzkimi o miejsca na receptorach estrogenowych, regulując gospodarkę hormonalną człowieka. Przypisuje się im się także zmniejszenie częstości zgonów z powodu raka piersi u pacjentek stosujących dietę bogatą w diglikozyd sekoizolaricirezinolu i matairezinolu.

Zawarta w nasionach sezamu sezamina (Rys. 3) wykazuje działanie antyoksydacyjne, obniżające ciśnienie krwi, regulujące metabolizm kwasów tłuszczowych w wątrobie, przeciwzapalne, proapoptotyczne, przeciwprzerzutowe i przeciwutleniające. Może także ewentualnie oddziaływać jako modulator receptora estrogenowego i spalacz tłuszczu (adresowany do sportowców lub osób chcących schudnąć). Sezamolina (Rys. 3) wykazuje aktywność przeciwnowotworową (w przypadku nowotworów skóry czy jelita), a także znaczące działanie antymutagenne, przeciwstarzeniowe i przeciwutleniające. Z kolei sezamol (Rys. 3) odznacza się właściwościami przeciwzapalnymi, antyoksydacyjnymi, przeciwdepresyjnymi i neuroprotekcyjnymi.

Kolejny związek lignanowy, syringarezinol, hamuje stan zapalny w makrofagach leczonych lipopolisacharydami i ogranicza uszkodzenie oksydacyjne komórek śródbłonka.

Podobnie jak sezamina, syringarezinol sprzyja też rozluźnieniu naczyń poprzez zwiększenie zależnej od tlenku azotu NO produkcji naczyniowego cGMP poprzez dwa różne mechanizmy aktywacji enzymu syntazy NO, eNOS. Odkrycia te sugerują, że syringarezinol można uznać za lek na nadciśnienie działający poprzez aktywację naczyniowego szlaku eNOS/NO/cGMP.

Wykazano także, że lignan arktigenina (Rys. 7) ma działanie przeciwzapalne, ale dokładne mechanizmy jej działania nie zostały jeszcze w pełni określone. Uważa się, że zmniejsza ona indukowaną lipopolisacharydami produkcję mediatorów prozapalnych w komórkach RAW264.7.

Podsumowanie

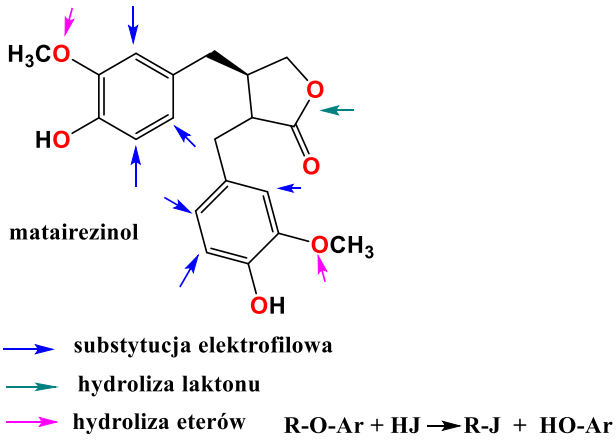
Nie sposób przedstawić w krótkim opracowaniu wszystkich lignanów występujących w przyrodzie, a co za tym idzie także w żywności konsumowanej przez ludzi, z uwagi na to, jak obszerną grupę związków one stanowią. Jest jednak pewne, ze lignany odznaczają się korzystnym dla zdrowia człowieka działaniem, więc warto sięgać po produkty spożywcze, które mają je w swoim składzie, a są to warzywa, owoce i nasiona (w tym orzechy) i zawierające je produkty zbożowe.

Zadania.

Zadanie 1.

Analizując budowę cząsteczki matairezinolu, napisz czy jest możliwe otrzymanie jego produktów na drodze reakcji hydrolizy? Czy taka cząsteczka może ulegać reakcjom nitrowania, sulfonowania i alkilowania?

Odp.



Zadanie 2.

Jakim reakcjom może ulegać enterodiol? Podaj przykłady oraz zapisz reakcje z zaproponowanymi reagentami.

Odp. Enterodiol może ulegać reakcjom estryfikacji na grupach hydroksylowych poprzez dodanie odpowiednich kwasów karboksylowych, kwasów tlenowych nieorganicznych lub też chlorków kwasowych oraz reakcjom substytucji elektrofilowej w pierścieniu benzenowym.

Zadanie 3.

Oblicz zawartość w % masowych poszczególnych pierwiastków: C, H, i O w cząsteczkach enterodiolu i enterolaktonu.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura

[1] A. Zitterman, Dietary fiber. Bran. w Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. (second editio) 2003.
[2] M. Higuchi, Antioxidant Properties of Wheat Bran against Oxidative Stress. w Wheat and Rice in Disease Prevention and Health, 2014.
[3] V. Martínez, M. Pilar Vinardell, Polyphenols in Chronic Diseases and their Mechanisms of Action. w Polyphenols in Human Health and Disease, 2014.
[4] J. S. Lim, Y. Adachi, Y. Takahashi, T. Ide, Comperative analysis of sesame lignans (sesamin and sesamolin) in affecting hepatic fatty acids in metabolism rats. Br J Nutr. 2007, 97, 1, 85-95. doi: 10.1017/S0007114507252699.
[5] Wanasundara, P.K.J.P.D., F. Shahidi, Process-induced change in edible oils, Process-Induced Chemical Changes in Food, ed. przez F. Shahidi, C.T. Ho, and N.V. Chuyen, Plenum Publishers, New York, City, USA, 1998.
[6] C. Rodríguez-García, C. Sánchez-Quesada, Estefanía Toledo, M. Delgado-Rodríguez, J. J. Gaforio, Naturally Lignan-Rich Foods: A Dietary Tool for Health Promotion? Molecules, 2019, 24, 917.
[7] W. Mazur, H. Adlercreutz, Naturally occurring oestrogens in food. Natural and anthropogenic environmental oestrogens in food. Pure&Appl. Chem. 1998. 70, 9, 1759.
[8] P. Mostashari, A. Mousavi Khaneghah, Sesame Seeds: A Nutrient-Rich Superfood. Foods, 2024, 13, 1153.
[9] A. A. Moazzami, S. L. Haese, A. Kamal-Eldin, Lignan contents in sesame seeds and products. European Journal of Lipid Science and Technology. 2007, 109, 10, 1022-1027.
[10] Li-Xia Wang, Hong-Liang Wang, Jiao Huang, Tian-Zhe Chu, Cheng Peng, Hai Zhang, Hu-Lan Chen, Yong-Ai Xiong, Yu-Zhu Tan, Review of lignans from 2019 to 2021: Newly reported compounds, diverse activities, structure-activity relationships and clinical applications. Phytochemistry, 2022, 202, 113326.

eprasa.pl 299f9a060b

Zaangażujmy uczniów budując z nimi modele cząsteczek!

Nie na każdej lekcji udaje nam się przeprowadzić doświadczenia. Jednak zawsze staramy się aby nasze lekcje były ciekawe. Możemy uruchomić wyobraźnię uczniów pozwolić im samodzielnie ułożyć cząsteczki, o których im opowiadamy. Dużo łatwiej zapamiętają omawiany materiał!

Umożliwią to edukacyjne zestawy modeli kulkowych atomów do budowy cząsteczek „Atomki" zaprojektowane z myślą o nauczycielach i korepetytorach chemii. Każdy z zestawów jest przemyślany, a liczby poszczególnych atomów zostały tak dobrane, aby uczniowie mogli ułożyć cząsteczki z aktualnej podstawy programowej.

W ramach wsparcia nauczyciela prowadzimy bloga, gdzie już znajduje się kilkadziesiąt propozycji ciekawych lekcji i zajęć pozalekcyjnych z użyciem zestawów i ciągle przybywają nowe.

Zachęcamy do rozdawania zestawów uczniom. Nie należy bać się uszkodzenia lub zagubienia pojedynczych elementów z zestawu, gdyż istnieje prosta możliwość niedrogiego ich dokupienia.

Szkoła podstawowa

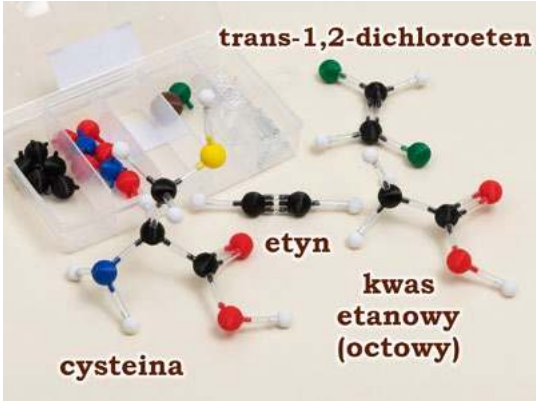
Zestawy uproszczone dostosowane są do nauki chemii na poziomie szkoły podstawowej z wykorzystaniem klasycznego pojęcia wartościowości. Ściśle zachowane są kąty pomiędzy wiązaniami, a wiązania potrójne są wyraźnie krótsze. Dzięki temu uczeń może zobaczyć i łatwo zapamiętać prawdziwy kształt cząsteczek.

Brak jest zbędnych komplikacji niezrozumiałych dla ucznia szkoły podstawowej; wiązania koordynacyjne zastępowane są wiązaniem podwójnym, a wolne pary elektronowe nie są pokazywane.

Szkoła średnia

Zestawy zawierają atomy dostosowane do budowy struktur Lewisa (tzw. wzorów elektronowych). Geometria atomów odpowiada przewidywaniom modelu VSEPR i odpowiedniej hybrydyzacji poszczególnych atomów.

Są to jedyne zestawy dostępne na polskim rynku, który umożliwiają poprawne zbudowanie ważnych jonów nieorganicznych zawierających wiązania koordynacyjne, związków hiperwalencyjnych, granicznych struktur rezonansowych, licznych kompleksów organicznych i nieorganicznych, cząsteczek organicznych zawierających wiązania koordynacyjne, jonów organicznych oraz ważnych struktur przejściowych — karbokationów i karboanionów.



Fot. 1. Zestaw do chemii organicznej, szkoła podstawowa, 100 elementów

Fot. 2. Zestaw do chemii nieorganicznej, szkoła średnia, 150 elementów

Fot. 3. Zestaw do chemii organicznej, szkoła średnia, 150 elementów

Wybierz zestaw dla Twojej szkoły! https://atomki.mendel.pl/

eprasa.pl 299f9a060b

Znaczniki i pułapki spinowe, czyli rodniki w służbie nauki

Wolne rodniki, czyli atomy lub cząsteczki posiadające przynajmniej jeden niesparowany elektron, budzą w społeczeństwie przede wszystkim negatywne skojarzenia, związane ze stresem oksydacyjnym oraz procesami starzenia się skóry. Z kolei dla naukowców od kilku dekad są przedmiotem intensywnych, interdyscyplinarnych badań, ze względu na rolę, jaką pełnią w licznych procesach zarówno fizjologicznych jak i patologicznych.

Tomasz Kubiak

Uczeni w swoich pracach często posługują się spektroskopią elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR)- jedyną techniką, która pozwala na bezpośrednią detekcję rodników zarówno w warunkach in vitro jak również in vivo. Niestety, część z nich ze względu na wysoką reaktywność charakteryzuje się niezwykle krótkim czasem życia, a zatem ich wykrycie wydaje się stosunkowo trudne. Na szczęście chemicy we współpracy z fizykami opracowali pułapki spinowe, czyli związki organiczne zdolne do przyłączania niestabilnych rodników i tworzenia z nimi względnie trwałych, paramagnetycznych adduktów spinowych. Z punktu widzenia naukowców kluczowy jest fakt, że widma EPR wspomnianych adduktów różnicują się w zależności od rodzaju przyłączonego indywiduum, zatem możliwa jest jego właściwa identyfikacja.

Odmienne zadania spełniają znaczniki spinowe, czyli stabilne związki chemiczne, które posiadają niesparowany elektron. Tego typu trwałe rodniki, po przyłączeniu do wybranych obiektów badań, np. białek, lipidów, błon komórkowych, kwasów nukleinowych, a nawet nanocząstek znajdujących się w środowisku biologicznym, umożliwiają monitorowanie za pomocą techniki EPR ich właściwości biofizycznych i biochemicznych oraz interakcji z otoczeniem.

W niniejszym artykule przyjrzymy się dokładniej zarówno pułapkom, jak i znacznikom spinowym. W pierwszej kolejności warto jednak, abyśmy zaznajomili się z podstawami techniki EPR, która mimo ogromnego potencjału wciąż jeszcze nie zakorzeniła się dobrze w świadomości społecznej.

Spektroskopia EPR

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego, określana popularnie skrótem EPR (od. ang. ***E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance)* to niezwykle ceniona technika badawcza w chemii, fizyce oraz szeroko pojętych naukach biomedycznych. W największym skrócie powiedzieć można, iż wykorzystuje ona oddziaływanie fal elektromagnetycznych o częstotliwości mikrofalowej z materią w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Obiekt zainteresowania stanowią, jak sama nazwa metody wskazuje, substancje wykazujące paramagnetyzm, czyli przede wszystkim atomy, cząsteczki oraz kompleksy molekularne posiadające niesparowane elektrony. Zagłębiając się nieco bardziej w szczegóły, warto przypomnieć, że elektron posiada własny, wynikający z natury kwantowej moment pędu, czyli spin $\boldsymbol{S}$ oraz proporcjonalny do niego moment magnetyczny $\boldsymbol{\mu_s}$.

$$\mu_s = \gamma_s S$$

Warto dodać, że $\boldsymbol{\mu_s}$ i $\boldsymbol{S}$ są kolinearne, ale zwrócone przeciwne. Występująca we wzorze stała proporcjonalności γ_s to tzw. stosunek magnetogiryczny dla spinu:

eprasa.pl 299f9a060b

$$\gamma_s = g_s \frac{-e}{2m_e} = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar}$$

W powyższym zapisie występuje także magneton Bohra μ_B, czyli stała fizyczna wyznaczana na podstawie: masy elektronu m_e, ładunku elementarnego e oraz stałej Diraca $\hbar$, czyli stałej Plancka h podzielonej przez 2π.[1] Pojawia się także współczynnik rozszczepienia spektroskopowego dla swobodnego elektronu g_s = 2,00231930. Jeśli próbkę z niesparowanym elektronem umieści się w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $\boldsymbol{B}$, generowanym przez elektromagnes spektrometru, nastąpi rozszczepienie poziomów energetycznych, określane mianem efektu Zeemana.[2] Energia poziomów wynika z orientacji spinu i związanego z nim momentu magnetycznego. Spin elektronowy $\boldsymbol{S}$ ulega bowiem kwantowaniu, a jego rzut S_z na kierunek pola $\boldsymbol{B}$ (zazwyczaj zakładamy, że jest to oś z układu współrzędnych) może przyjmować $2S+1$ dyskretnych wartości, określanych przez magnetyczną spinową liczbę kwantową m_s.

$$S_z = m_s \hbar$$

$$m_s = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$$

Składowa momentu magnetycznego swobodnego elektronu μ_z wzdłuż kierunku zewnętrznego pola magnetycznego określana jest zatem formułą:

$$\mu_z = -g_s \mu_B m_s$$

W naszych rozważaniach potrzebny będzie jeszcze jeden znany z fizyki wzór. Otóż energia E dipola w polu magnetycznym o indukcji $\boldsymbol{B}$ wyrażana jest poprzez iloczyn skalarny:

$$E = -\mu \cdot B$$

Oczywiście kwantowanie spinowego momentu magnetycznego prowadzi do kwantowania energii układu spinów w polu magnetycznym:

$$E_m = -\mu_z B = g_s \mu_B m_s B$$

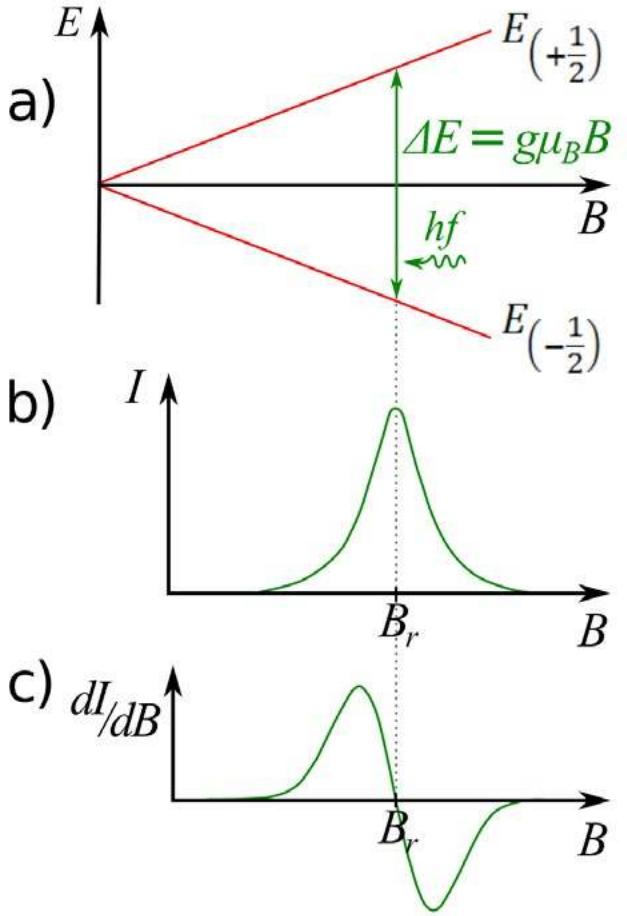
Dla pojedynczego niesparowanego elektronu o $S = ½$ i $m_s = ±½$ wyróżniamy dwa zeemanowskie poziomy energetyczne, dla których spinowy moment magnetyczny ustawił się równolegle $E_{-½}$ (niższa energia) albo antyrównolegle $E_{+½}$ (wyższa energia) do kierunku pola.

$$E_{+½} = \frac{1}{2} g\mu_B B$$

$$E_{-½} = -\frac{1}{2} g\mu_B B$$

Ilustruje to rysunek 1 a).

Ze zmianą orientacji spinu elektronowego w polu $\boldsymbol{B}$ będziemy mieli do czynienia, jeśli spełniony będzie warunek rezonansu, czyli do układu dostarczymy kwanty promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej f i energii hf, która odpowiadać będzie różnicy energii ΔE między rozszczepionymi poziomami zeemanowskimi:



Rys. 1. a) Energia rozszczepionych poziomów energetycznych; b) krzywa absorpcji z zaznaczonym polem rezonansowym B_r; c) rejestrowane przez spektrometr EPR widmo w postaci pierwszej pochodnej sygnału absorpcji.

$$\Delta E = E_{½} - E_{-½} = g\mu_B B_r = hf$$

W pomiarach EPR obserwujemy właśnie pochłanianie energii mikrofal, przy czym we współcześnie stosowanych spektrometrach z podwójną modulacją pola magnetycznego widmo rejestrujemy nie w postaci krzywej absorpcji (rys. 1b), tylko jej pierwszej pochodnej (rys. 1c). Zainteresowanych szczegółami technicznymi odsyłam do dedykowanego artykułu w czasopiśmie „Fizyka w Szkole z Astronomią".[3] Warto jednak, aby czytelnicy uzmysłowili sobie, że w praktyce badawczej mamy z reguły do czynienia z centrami paramagnetycznymi charakteryzującymi się złożonym widmem. Komplikuje je bowiem struktura nadsubtelna, wynikająca z oddziaływania momentu magnetycznego niesparowanego elektronu z momentem magnetycznym

1 Magneton Bohra: $\mu_B = (e\hbar)/(2m_e) \approx 9{,}274 \cdot 10^{-24}$ J/T.
2 Nazwa upamiętnia holenderskiego fizyka Pietera Zeemana, laureata Nagrody Nobla z roku 1902.
3 T. Kubiak, Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego i jej przykładowe zastosowania w biofizyce i fizyce medycznej, Fizyka w Szkole z Astronomią, nr 2 (2016), s. 4-7.

eprasa.pl 299f9a060b

jądra, a także oddziaływanie subtelne występujące, gdy centrum paramagnetyczne ($S > ½$) posiada kilka niesparowanych elektronów, których momenty magnetyczne ze sobą oddziałują. Wyznaczana w eksperymencie wartość współczynnika g różni się zatem od wspominanej wcześniej wartości g_s dla swobodnego elektronu nie tylko ze względu na udział orbitalnego momentu magnetycznego, ale również z powodu występowania pól wewnętrznych.

Pułapki spinowe

Spektroskopia EPR to zdecydowanie najlepsza ze znanych współcześnie metod badania wolnych rodników, gdyż jako jedyna pozwala na ich bezpośrednią detekcję. Najłatwiejsze jest oczywiście wykrywanie za jej pomocą stabilnych centrów paramagnetycznych, np. niezwykle trwałych rodników CO_2^- generowanych w matrycy hydroksyapatytowej w wyniku działania promieniowania jonizującego.[4] W wielu procesach metabolicznych powstają jednak rodniki o bardzo krótkim czasie życia. Przykładem mogą być bardzo istotne z punktu widzenia biochemii oraz chemii środowiska reaktywne formy tlenu, czyli anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\bullet-}$ oraz rodnik hydroksylowy $HO^\bullet$. Pierwszy z nich w roztworze wodnym niemal natychmiastowo przekształca się w diamagnetyczny produkt:

$$2O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^- + O_2 + HO^-$$

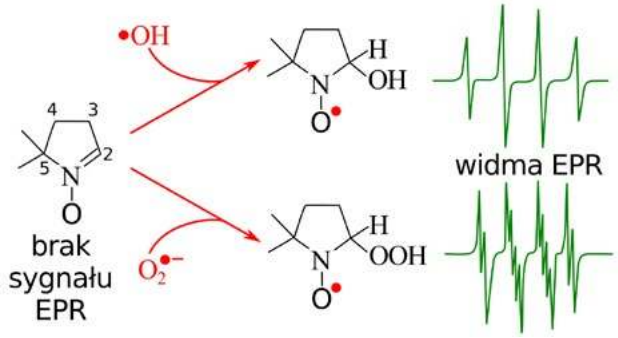
W przypadku drugiego mamy natomiast do czynienia z reakcją dwucząsteczkową:

$$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$$

Aczkolwiek bezpośrednia detekcja wspomnianych rodników byłaby teoretycznie możliwa poprzez błyskawiczne zamrożenie próbki albo użycie czynnika stabilizującego, celem większości prac naukowych jest badanie rodników w naturalnych warunkach, czyli w temperaturze i mikrośrodowisku, w jakim normalnie występują w organizmie.[5] Rozwiązaniem jest użycie tzw. pułapek spinowych, określanych w anglojęzycznej literaturze mianem „*spin traps*".

Pułapki spinowe to diamagnetyczne związki organiczne, które wykazują duże powinowactwo do niestabilnych rodników i szybko wchodzą z nimi w reakcje. Są zdolne do przyłączenia rodnika w reakcji addycji do wiązania podwójnego, w wyniku czego powstaje względnie trwały, paramagnetyczny addukt spinowy o czasie życia rzędu minut czy godzin.

Co ciekawe, konkretna pułapka nie jest projektowana do wychwytu tylko jednego rodzaju reaktywnej formy tlenu. Nie znaczy to jednak, że nie będzie można ustalić, która



Rys. 2. Pułapka spinowa DMPO i jej addukty z rodnikami $HO^\bullet$ oraz $O_2^{\bullet-}$, które dają charakterystyczne widma EPR.

z nich występowała w próbce. Rejestrowane widmo EPR różni się bowiem w zależności od tego, jaka grupa atomów posiadających niesparowany elektron została związana. Przy identyfikacji ważne okazują się takie parametry, jak: kształt i szerokość linii oraz wartość izotropowej stałej oddziaływania nadsubtelnego.

Zastosowanie pułapek spinowych oraz spektroskopii EPR pozwala zatem nie tylko wykrywać rodniki i określać ich zawartość w próbce w sposób ilościowy, ale przede wszystkim je rozpoznawać. W tym miejscu warto spojrzeć na rys. 2. Przedstawiono tam modelowe widma pułapki spinowej DMPO (ang. *5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide*) po przyłączeniu odpowiednio rodników: $O_2^{\bullet-}$ oraz $HO^\bullet$.

W literaturze wyróżnia się dwie podstawowe klasy pułapek spinowych. Są to nitrony cykliczne oraz liniowe (rys. 3). Przypomnijmy, że wg definicji tego typu związki organiczne to *N*-tlenki imin, z charakterystyczną grupą funkcyjną $R_aR_bC{=}NR_c^+O^-$, gdzie $R_c \neq H$. Co ciekawe, są one przydatne nie tylko do detekcji wolnych rodników. Testuje się je bowiem również jako potencjalne substancje terapeutyczne w przypadku chorób mających swoje źródło w stresie oksydacyjnym czy nitrozacyjnym.[6] Chociaż najbardziej znanym nitronem cyklicznym jest wspomniany już wcześniej DMPO, w badaniach naukowych wykorzystuje się obecnie coraz powszechniej jego liczne analogi. Mogą one zawierać atom fosforu, jak ma to miejsce w przypadku DEPMPO (ang. *5-diethoxyphosphoryl-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide*). Jego strukturę przedstawiono również na rys. 3.

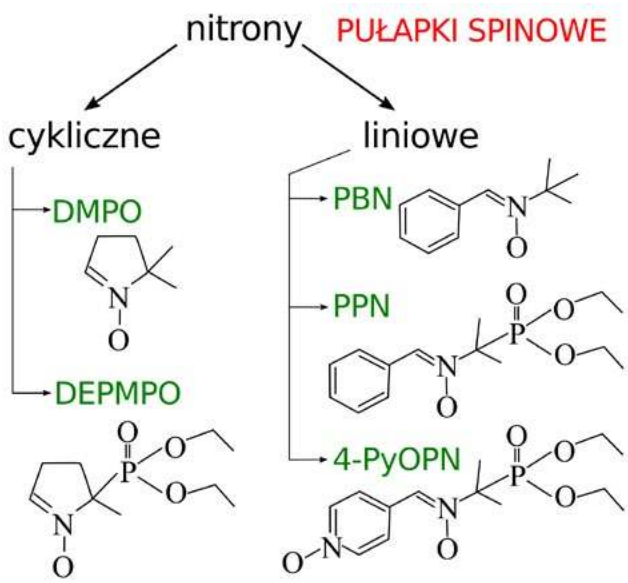
Warto zauważyć, iż obecność grupy dietoksyfosforylowej zwiększa trwałość pułapki spinowej, która przyłączyła rodnik, co jest właściwością niezwykle pożądaną w badaniach reaktywnych form tlenu. Addukty spinowe DMPO–O_2H rozpadają się bowiem szybko w polarnym otoczeniu, co sprawia, że ich ocena w środowisku biologicznym za

4 Pomiar sygnałów od rodników generowanych w szkliwie zębów czy materiale kostnym w wyniku działania promieniowania jonizującego stanowi podstawę dozymetrii EPR, która wykorzystywana jest do retrospektywnej oceny dawki pochłoniętej u osób napromienionych w wyniku zdarzeń radiacyjnych. Więcej informacji znaleźć można w artykule: T. Kubiak, Advances in EPR dosimetry in terms of retrospective determination of absorbed dose in radiation accidents, Current Topics in Biophysics 2018, 41, 11-21.

5 Temperatura i warunki mikrośrodowiska wpływają na funkcję enzymów, aktywność biomechaniczną, metabolizm, a nawet integralność strukturalną komórki.

6 Stres nitrozacyjny występuje w przypadku, gdy w organizmie w nadmiarze produkowane są reaktywne formy azotu RNS (od. ang. *Reactive Nitrogen Species*), czyli rodniki takie jak: tlenek azotu $NO^\bullet$, nadtlenoazotyn ($ONOO^-$), kation nitrozoniowy (NO^+), anion nitroksylowy (NO^-). Może dojść wówczas do uszkodzeń komórek i zakłócenia pracy enzymów odpowiedzialnych za mitochondrialną produkcję energii.

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 3. Przykłady pułapek spinowych stosowanych w badaniach metodą EPR

pomocą spektroskopii EPR może być niejednoznaczna. Ponadto DMPO wykazuje silną hydrofilowość, utrudniającą jego wewnątrzkomórkowe zastosowanie. W przypadku DEPMPO część wspomnianych wad została już wyeliminowana, tzn. utworzone w warunkach fizjologicznych addukty spinowe posiadają większą trwałość, a produkty ich rozkładu nie są paramagnetyczne, stąd nie zakłócają rejestracji właściwych linii EPR. Poza tym widma EPR zarejestrowane po przyłączeniu różnych rodników przez pułapkę DEPMPO można odróżnić dzięki odmiennym wartościom stałych sprzężenia nadsubtelnego. Pewnym ograniczeniem pozostaje tylko silna hydrofilowość związku, która przeszkadza w jego wykorzystaniu w lipidowym środowisku.

Nietrudno domyślić się zatem, iż w celu poprawy właściwości biologicznych DEPMPO naukowcy stworzyli liczne modyfikacje tego cyklicznego fosforylowanego nitronu. Mamy zatem jego pochodne deuterowane, w których wybrane atomy wodoru zostały podmienione izotopem ^{2}D czy też te, różniące się resztą fosforylową (alkoksy-, alkilo- oraz arylofosforylowane pochodne). Istnieją też odmiany funkcjonalizowane w pozycji C3 (tu wprowadzano m.in. dodatkowe grupy – fenylową albo hydroksymetylową) lub w pozycji C4 pierścienia pirolidyny (np. z dodaną grupą hydroksymetylową, diizopropoksyfosforylową albo trifenylofosfoniową). Wszystkich pomysłów naukowców nie sposób oczywiście wymienić, zainteresowanych odsyłam zatem do pozycji literaturowych wymienionych w bibliografii.

Drugą z klas pułapek spinowych stanowią nitrony liniowe (patrz ponownie rys. 3). Należy do nich przede wszystkim N-tert-butylo-α-fenylonitron, znany jako PBN (*ang. N-benzylidene-tert-butylamine N-oxide*) a także jego fosforylowane analogi, takie jak: PPN (*ang. N-benzylidene-1-diethoxyphosphoryl-1-methylethylamine N-oxide*) oraz 4-PyOPN (*ang. 1-diethoxyphosphoryl-1-methyl-N-[(1 -Oxidopyridin-1 -ium-4-yl)methylidene]ethylamine N-oxide*). Chociaż PBN jest zdecydowanie bardziej lipofilowy od cyklicznego DMPO, wykazuje jednak analogiczną wadę, czyli niską stabilność po przyłączeniu rodnika. Trwałość układu PBN-OH w roztworze wodnym to bowiem tylko kilka sekund, a PBN–O_2H zanika w tym środowisku nawet jeszcze szybciej.

Dodatkowym utrudnieniem dla badaczy jest podobieństwo widm EPR obu wspomnianych adduktów. Wartości wyznaczonych stałych oddziaływania nadsubtlenego są bardzo zbliżone, co może prowadzić do niepoprawnej identyfikacji występujących w próbce reaktywnych form tlenu. Wprowadzenie zawierających grupę dietoksyfosforylową pułapek PPN oraz 4-PyOPN okazało się swoistym remedium na wspomniane problemy. Addukty spinowe tych związków nie tylko mają dłuższy okres półtrwania, ale w wodzie dają rozróżnialne sygnały EPR. Różnica w całkowitej szerokości widm PPN-OH i PPN-O_2H to ponad 0,4 mT. W przypadku 4-PyOPN-OH oraz 4-PyOPN-O_2H jest ona nieco mniejsza, czyli około 0,3 mT.

Warto zaznaczyć, że poszczególne grupy badawcze w ciągu lat otrzymywały jeszcze inne wersje pułapek spinowych, np. poprzez wprowadzenie do pierścienia aromatycznego różnych podstawników (co wpływało na lipofilowość), wykorzystanie grupy difenylofosfinylowej $P(O)Ph_2$ czy też połączenie nitronu z cząsteczką glutationu albo glikozydu (aby zwiększyć trwałość adduktów tworzonych z rozmaitymi rodnikami). Wszystko to miało oczywiście na celu optymalizację pułapek, aby pozwalały w środowisku biologicznym uzyskać jak najwięcej informacji o pierwotnym, nietrwałym rodniku, który stanowił w danym projekcie cel dociekań naukowych.

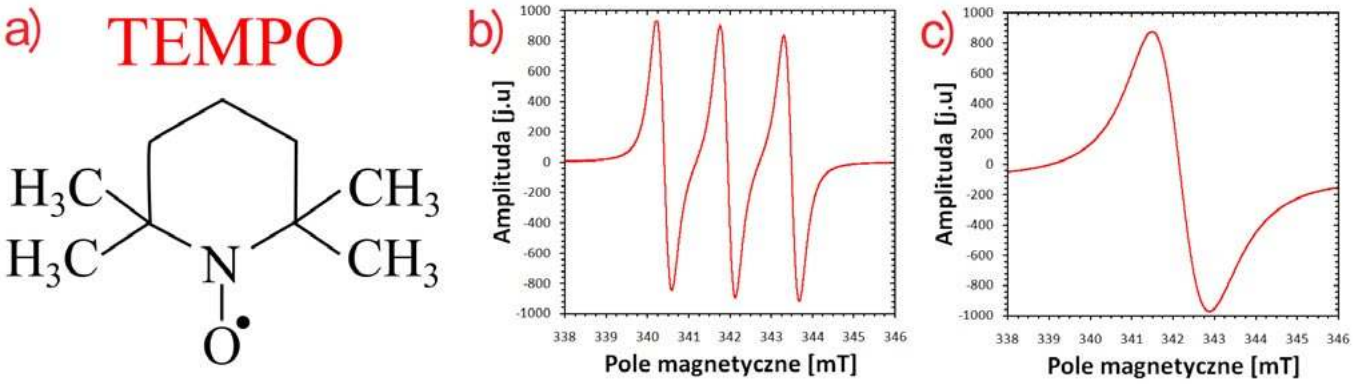
Znaczniki spinowe

Na podstawie dotychczasowej lektury Czytelnicy uświadamiają już sobie na pewno, że spektroskopia EPR to idealne narzędzie do badania rodników i substancji paramagnetycznych. Co jednak mają zrobić naukowcy, jeśli próbka nie posiada niesparowanych elektronów? Tutaj również z pomocą przychodzi chemia i oferowane przez nią związki organiczne, nazywane znacznikami spinowymi (*ang. spin labels*). Są one trwałe, posiadają niesparowany elektron, a przede wszystkim dają się łatwo przyłączać do różnych makrocząsteczek, nie tylko syntetycznych, ale również naturalnych, takich jak białka czy kwasy nukleinowe (DNA, RNA). Dzięki temu możliwe jest badanie zarówno struktury jak i dynamiki tych biopolimerów.

Spośród nitroksydów, które naukowcy wykorzystują jako znaczniki spinowe, najbardziej popularne są pochodne TEMPO. Pełna angielska nazwa tego przedstawionego na rys. 4a związku to (*2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yl) oxyl*. Z punktu widzenia spektroskopii najistotniejsze jest występujące w przypadku TEMPO oddziaływanie nadsubtelne pomiędzy momentami magnetycznymi μ_s i μ_I związanymi odpowiednio ze spinem niesparowanego elektronu $S = ½$ oraz spinem jądra azotu ^{14}N ($I = 1$).

Każdy z poziomów zeemanowskich rozszczepia się zatem na $2I+1$ poziomów, a rejestrowane widmo EPR ma

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 4. a) znacznik spinowy TEMPO; b) widmo EPR znacznika TEMPO w benzenie; c) widmo EPR związku TEMPO w postaci proszku.

postać trypletu. W temperaturze pokojowej, gdy TEMPO znajduje się w roztworze (rozpuszczalnikiem może być np. benzen albo toluen), wszystkie trzy linie struktury nadsubtelnej posiadają podobną amplitudę (rys. 4b). Jeśli natomiast badalibyśmy substancję w postaci krystalicznego proszku[7], w którym koncentracja spinów jest duża, to ze względu na silne oddziaływania wymienne zaobserwowalibyśmy jedynie pojedynczą wąską linię (rys. 4c).

Jako ciekawostkę warto dodać, iż czasami stosowane są również znaczniki spinowe znakowane izotopowo. W ich przypadku ^{14}N ($I = 1$) jest zastępowany przez ^{15}N ($I = ½$). Nietrudno obliczyć, że będziemy wówczas obserwować dwie linie EPR.[8] Są one wyraźnie odseparowane od opisywanego wcześniej trypletu, zatem oba stabilne rodniki nitroksylowe mogą być wykorzystane jednocześnie w eksperymencie.

Miłośników historii na pewno zainteresuje fakt, że znacznik spinowy TEMPO po raz pierwszy zsyntetyzowali w roku 1959 r. Lebedev i Kazarnovsky. Współcześnie wykorzystuje się wiele pochodnych tego związku, przykłady można znaleźć na rys. 5. Warto wspomnieć chociażby 4-okso-TEMPO (TEMPONE), 4-hydroksy-TEMPO (TEMPOL), 4-amino-TEMPO, 4-N-acetylamino-TEMPO oraz 4-karboksy-TEMPO. Jako sondy spinowe (*ang. spin probes*) po wprowadzeniu do próbki (np. błony biologicznej) mogą dostarczyć wielu cennych informacji o jej strukturze i otoczeniu. Z kolei po kowalencyjnym dołączeniu do wybranej makrocząsteczki stanowią właściwy znacznik spinowy.

Zainteresowani biochemią słyszeli na pewno o jednej z ważniejszych technik badania białek, jaką jest ukierunkowane znakowanie spinowe (*ang. site-directed spin labeling*). Metoda ta pozwala ustalać strukturę i dynamikę konformacyjną białek znajdujących się w różnych ośrodkach, także tych zanurzonych w dwuwarstwie lipidowej. Znaczniki spinowe są wprowadzane w wybrany rejon łańcucha polipeptydowego. Przykładowo najpopularniejszy z nich, czyli MTSSL (*ang. (1-oxyl-2,2,5,5-tetramethylpyrroline-3- methyl)methanethiosulfonate*), dołącza się do białka poprzez utworzenie wiązania dwusiarczkowego z grupą sulfhydrylową cysteiny. Wspomniany aminokwas może występować w danym miejscu natywnie albo zostać tam sztucznie wprowadzony (dzięki ukierunkowanej mutagenezie). Oczywiście istnieją także alternatywne dla MTSSL znaczniki spinowe. Niektóre z nich są bardziej wymagające sterycznie, inne z kolei posiadają odmienną długość linkerów bądź charakteryzują się różną wrażliwością na pH. Wybór zawsze podyktowany jest aktualnymi potrzebami badawczymi.

W ostatniej dekadzie znaczniki spinowe są coraz częściej z powodzeniem wykorzystywane w badaniach nanocząstek, prowadzonych z użyciem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Pomiary EPR dostarczają bowiem cennych informacji o mikrośrodowisku dołączonego nitroksydu, w tym o polarności i lepkości jego otoczenia a także procesach zachodzących na granicy rdzenia, powłoki oraz ośrodka, w jakim cząstki się znajdują.

W tym miejscu warto przypomnieć, że nanocząstki przeznaczone do zastosowań biomedycznych zawsze pokrywa się biozgodnym polimerem, takim jak chitozan czy poli(glikol etylenowy).[9] Dzięki temu struktury wprowadzane do organizmu nie tylko nie są toksyczne, ale przede wszystkim spełniają zaplanowane funkcje. Jedną z nich może być bezpieczne przenoszenie leków cytostatycznych do miejsca docelowego.[10]

Na etapie poprzedzającym kliniczne zastosowania nanocząstek konieczne jest jednak dokładne zbadanie ich właściwości oraz interakcji ze środowiskiem biologicznym.

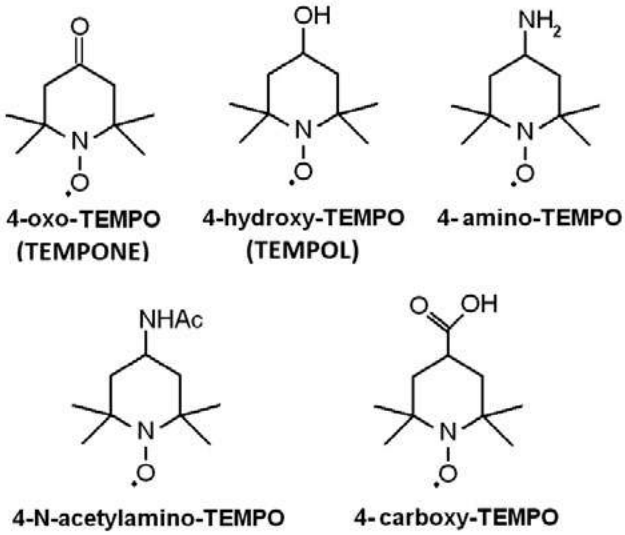
7 TEMPO w postaci proszku ma charakterystyczne pomarańczowo-czerwone zabarwienie.

8 Multiplety struktury nadsubtelnej, rejestrowane dla próbek, w których niesparowany elektron oddziałuje z n jądrami równocennymi magnetycznie, składają się z $N = 2nI+1$ równoodległych linii EPR.

9 Więcej informacji można znaleźć w artykule: T. Kubiak, Polimery jako biozgodne pokrycia nanocząsteczkowych nośników leków, Chemia w Szkole, nr 6 (2016), s. 44-47.

10 Ciekawostek na temat najważniejszych leków cytostatycznych dowiedzieć się można z tekstu: T. Kubiak, Leki cytostatyczne, czyli jak chemia pomaga zwalczać nowotwory, Chemia w Szkole, nr 2 (2017), s. 16-21.

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 5. Różne pochodne TEMPO wykorzystywane współcześnie jako znaczniki spinowe.

Znaczniki spinowe ułatwiają to zadanie. Przykładowo autor niniejszego artykułu prowadził badania nanocząstek tlenku żelaza, do których za pomocą silanów z różnymi grupami funkcyjnymi był kowalencyjnie przyłączony znacznik 4-amino-TEMPO. Analiza widm EPR zarejestrowanych dla wspomnianych nanocząstek znajdujących się w wodzie, krwi i surowicy pozwoliła uzyskać m.in. dane o dynamice i anizotropii ruchu rotacyjnego dołączonego nitroksydu a tym samym o wpływie sposobu modyfikacji powierzchni nanocząstek na ich oddziaływanie z otoczeniem biologicznym.[11]

Znaczniki spinowe pozwalają również wykorzystać obrazowanie metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPRI (*ang. Electron Paramagnetic Resonance Imaging*) do określenia przestrzennej lokalizacji funkcjonalizowanych nanocząstek wstrzykniętych do różnych ośrodków. Możliwe jest zatem monitorowanie, jak zmienia się w czasie dystrybucja znakowanych spinowo nanocząstek nie tylko w hydrożelach stanowiących model tkanek, ale nawet w organizmie zwierząt laboratoryjnych. Należy jeszcze wyjaśnić, że do obrazowania EPRI zamiast spektrometrów pracujących w paśmie X (9,4 GHz) wykorzystuje się urządzenia działające w paśmie L (1 GHz). Niższa częstotliwość mikrofal zapewnia ich lepsze wnikanie w próbkę biologiczną i większą tolerancję na zawartość wody, co umożliwia prowadzenie badań *in vivo*. Ma to ogromne znaczenie podczas testów nanocząsteczkowych systemów dostarczania leków.

dr Tomasz Kubiak
Akademia Nauk Stosowanych im. Hipolita Cegielskiego w Gnieźnie

11 Dynamika ruchu znacznika spinowego dołączonego do nanocząstek znajduje swoje odzwierciedlenie w szerokości i kształcie sygnału EPR

Literatura:

[1] F. A. Villamena, EPR Spin Trapping [w:] Reactive Species Detection in Biology : From Fluorescence to Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2017, s 163-202.
[2] A. Zeghdaoui i inni, β-Phosphorylated α-phenyl-N=tert-butylnitrone (PBN) analogues: a new series of spin traps for oxyl radicals, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1995, 2087-2089.
[3] I. Rozpara, I. E. Głowacka, D. G. Piotrowska, Synteza fosforylowanych nitronów oraz ich zastosowania, Wydawnictwo Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Łódź 2021.
[4] J. Stankowski, W. Hilczer, Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
[5] C. M. Arroyo, Spin Trapping and Spin Labelling Studied Using EPR Spectroscopy [w:] Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Third Edition, Elsevier, Oxford UK, 2017, 209-217.
[6] G. W. Reginsson, O. Schiemann, Spin Labeling of DNA and RNA, [w:] Encyclopedia of Biophysics pod red. Roberts, G.C.K , Springer, Berlin, Heidelberg 2013, s. 2429-2431.
[7] J. P. Klare, Chemistry of Spin Labeling, [w:] Encyclopedia of Biophysics pod red. Roberts, G.C.K , Springer, Berlin, Heidelberg 2013, s. 287-292.
[8] J.P. Klare, H.J. Steinhoff, Spin labeling EPR, *Photosynthesis Research* 102 (2009), 377-390.
[9] R. Krzyminiewski, T. Kubiak i inni, EPR spectroscopy and imaging of TEMPO-labeled magnetite nanoparticles, Current Applied Physics 2014, 14(5), 798-804.
[10] T. Kubiak, The Influence of Blood and Serum Microenvironment on Spin-Labeled Magnetic Nanoparticles, Magnetism 4(2), (2024), 114-124.

Bociany a stan środowiska

Bocian biały, jeden z najbardziej charyzmatycznych gatunków ptaków, jest nie tylko symbolem Polski, ale także ważnym wskaźnikiem stanu środowiska – twierdzą naukowcy z kilku ośrodków, którzy analizowali stężenia pestycydów i polichlorowanych bifenyli we krwi bocianich piskląt.

Badania, których wyniki opublikowano na łamach czasopisma *Environmental Science and Pollution Research* wykonywane były w zachodniej i południowej Polsce. Takie wielkoskalowe podejście było możliwe dzięki zaangażowaniu osób z różnych instytucji: Grupy Ornitologicznej SILESIANA, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Uniwersytetu Szczecińskiego, Uniwersytetu Zielonogórskiego i Collegium Medicum UMK w Bydgoszczy.

„Bocian biały zajmuje wysoką pozycję w piramidzie troficznej ekosystemów rolniczych, co czyni go szczególnie wrażliwym na pestycydy i ich pozostałości w środowisku. Analizowaliśmy więc krew bocianich piskląt pod kątem obecności pestycydów (beta-HCH, heptachlor, aldrin, endrin, 4.4′-DDD, 4.4′-DDE i 4.4′-DDT) oraz PCB, a także badaliśmy morfologię i biochemię krwi" – relacjonuje jeden z członków zespołu badawczego, prof. Piotr Kamiński z Collegium Medicum UMK.

„Nasze badania potwierdzają, że obecność pestycydów w środowisku może być silnym czynnikiem stresogennym, wpływającym na stan zdrowia ptaków" – zauważa współautorka publikacji, lek. wet. Martyna Frątczak. – „Bociany, poprzez spożywanie skażonego pokarmu (takiego jak płazy, dżdżownice, ślimaki, ryby, gryzonie), mogą być narażone na chroniczne działanie pestycydów, poprzez ich kumulację w swoich organizmach".

Jak opisują w pracy autorzy, pestycydy mogą negatywnie wpływać na układ rozrodczy, endokrynny i nerwowy ptaków, co może prowadzić do poważnych spadków populacji białego bociana oraz innych gatunków ptaków związanych z obszarami rolniczymi i wodnymi.

PAP – Nauka w Polsce

eprasa.pl 299f9a060b

Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej – część 2

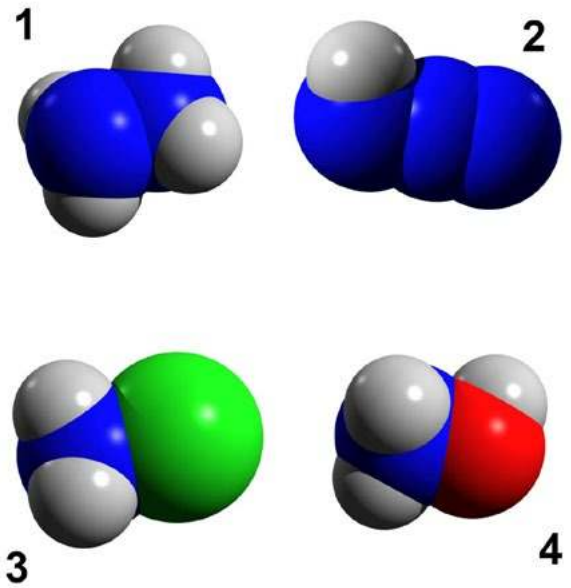
Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Poprzednia część artykułu poświęcona była sposobom wykrywania amoniaku oraz zasadom BHP nieodzownym podczas operowania tym związkiem. W części drugiej zajmiemy się wybranymi pochodnymi tego gazu, jego zastosowaniami oraz rolą, którą odegrał w procesie wiązania azotu z atmosfery.

Nie tylko NH_3

Amoniak (systematycznie **azan**, ale praktycznie nikt, nawet w literaturze naukowej nie stosuje tej nazwy) to nie jedyne połączenie azotu z wodorem. Spośród kilku pozostałych największe zastosowanie znalazła **hydrazyna N_2H_4** – trująca, łatwopalna i agresywna ciecz, używana m.in. jako paliwo rakietowe. Toksyczność to zresztą wspólna cecha azotowodorów.

Znany jest również związek o „odwróconym" wzorze, czyli **azydek wodoru HN_3** (rozpuszczony w wodzie tworzy **kwas azotowodorowy**). Toksyczna jak cyjanki i wybuchowa ciecz tworzą sole – azydki. Połączenia z metalami ciężkimi są wybuchowe i znalazły zastosowanie jako materiał na spłonki do amunicji, np. azydek ołowiu(II) $Pb(N_3)_2$ [4].



Rys. 1. Modele wybranych związków opisanych w artykule: hydrazyna (1), azydek wodoru (2), chloramina (3), hydroksyloamina (4).

Pochodne amoniaku

Z amoniaku wywodzi się (przynajmniej formalnie) szereg pochodnych. Zastąpienie jednego atomu wodoru atomem metalu prowadzi do związków zwanych **amidkami**, np. amidek sodu $NaNH_2$, podstawienie dwóch atomów daje **imidki**, np. imidek wapnia CaNH, a trzech – **azotki**, np. azotek magnezu Mg_3N_2. Choć zwłaszcza te ostatnie połączenia otrzymuje się nie w reakcji metalu amoniakiem, jednak pod wpływem wody dochodzi do wydzielania NH_3, co jest wystarczającym dowodem pokrewieństwa. Atomy wodoru można zastąpić również atomami niemetali. Powstają wtedy **aminy**, np. chloramina NH_2Cl stosowana do odkażania wody. Prawdziwe bogactwo pochodnych amoniaku znajdziemy w świecie połączeń organicznych: aminy, aminokwasy, amidy kwasowe. Z kationem wodorowym amoniak tworzy **jon amonowy NH_4^+**, od którego pochodzą sole amonowe [4].

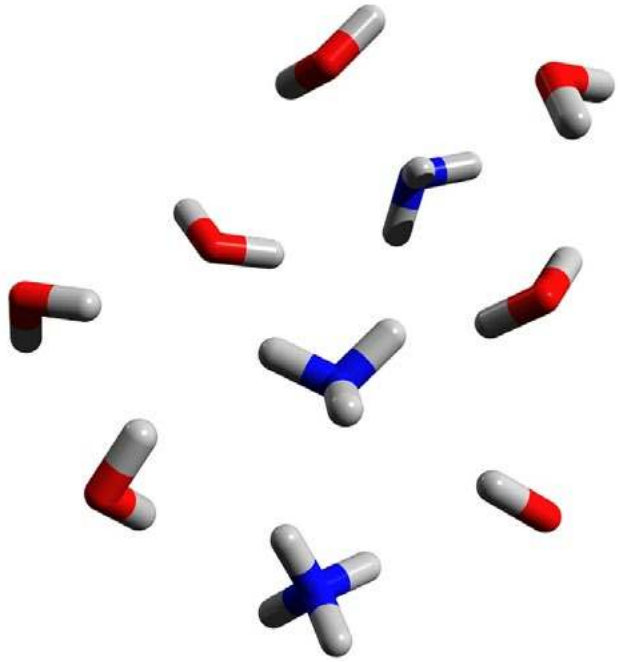
Związek widmo

Już alchemicy wiedzieli, że wodny roztwór amoniaku posiada odczyn zasadowy, a sam amoniak nazywali **zasadą lotną**, w przeciwieństwie do zasad stałych: sody (NaOH, Na_2CO_3 – roztwory obu związków posiadają odczyn zasadowy) czy też potażu (KOH, K_2CO_3). Gdy poznano budowę wodorotlenków, sądzono, że za odczyn roztworu amoniaku odpowiada dysocjacja związku o wzorze NH_4OH, który z kolei powstał w reakcji NH_3 z H_2O. W czasach „panowania" teorii kwasów i zasad Arrheniusa taki właśnie wzór był powszechnie obecny w podręcznikach szkolnych. Okazało się jednak, że wodorotlenek amonu nie istnieje, a zasadowy odczyn wody amoniakalnej jest wynikiem reakcji:

$$(3) \qquad NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Strzałka skierowana w obie strony sygnalizuje, że mamy do czynienia ze słabym elektrolitem, np. w rozcieńczonym 0,1-molowym roztworze (ok. 0,2 %) jedynie 1,3 % rozpuszczonych cząsteczek amoniaku ulega dysocjacji. Reakcja (3) jest za to dobrze uzasadniona na gruncie teorii kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego: zasada NH_3 reaguje z kwasem H_2O tworząc kwas kationowy NH_4^+ i zasadę anionową OH^- (istotą procesu jest przekazanie protonu od wody do amoniaku). Co prawda można wysnuć argument, że hipotetyczny wzór NH_4OH jest przydatny dydaktycznie, a ze związkami typu HNO_2 czy też $HClO_2$, których nikt nie wydzielił w postaci czystej, piszemy przecież równania

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 2. Woda amoniakalna to cząsteczki wody i amoniaku oraz jony amonowe i wodorotlenkowe.

reakcji. Wspomniane kwasy można jednak otrzymać jako rozcieńczone roztwory wodne, natomiast nie udowodniono istnienia NH_4OH. Co zaś do przydatności dydaktycznej tłumaczącej zasadowy odczyn roztworu amoniaku, uważamy, że wystarczająco uzasadnia go równanie (3), bez potrzeby uciekania się do hipotezy wodorotlenku amonu. Pora więc porzucić ten pokutujący jeszcze tu i ówdzie anachronizm, co zresztą zalecane jest również w „Chemii w Szkole" (ostatnio w [5]). Nie stosujmy również wzoru $NH_3 \cdot H_2O$, który sugeruje istnienie w roztworze wodnym hydratu o ustalonym składzie (mono i dihydrat krystalizują w temperaturze około -79 °C, trudno jednak uważać, że w tych warunkach mamy do czynienia z roztworem wodnym). Na butelce z wodą amoniakalną w zupełności wystarczy umieścić napis NH_{3aq}.

Istnieje za to związek o wzorze $\mathbf{NH_2OH}$ i nazwie **hydroksyloamina**. Podobnie jak azotowodory jest toksyczną, wybuchową cieczą, używaną jako reduktor. Wodorotlenki tetraalkiloamoniowe, np. $(C_2H_5)_4NOH$, można wydzielić w postaci krystalicznej. Są to związki jonowe zawierające organiczny analog jonu amonowego i jon wodorotlenkowy [6].

Zastosowania amoniaku

Światowa produkcja amoniaku wynosi około 150 mln ton rocznie, w Polsce jego wytwórcą jest Grupa Azoty S.A. (1,8 mln ton, wszystkie dane z roku 2023 na podstawie [7]). Ponad 80 % otrzymywanego amoniaku pochłania przemysł nawozów sztucznych (poprzez kwas azotowy lub wprost jako sole amonowe). Amoniak stosowany jest również do produkcji tworzyw syntetycznych zawierających azot (poliamidów – stylon, nylon, poliuretanów – lycra, poliakrylonitryli – anilana) oraz innych związków, np. w bardzo ważnym procesie produkcji sody metodą Solvaya. Wykorzystuje się również zasadowe właściwości jego roztworu (np. środki czyszczące) oraz palność gazu (wprost do użycia w silnikach lub jako przenośnik wodoru). Ciekły amoniak posiada wysokie ciepło parowania i jest stosowany jako czynnik chłodniczy (ze względów na możliwość rozszczelnienia instalacji w domowych lodówkach został zastąpiony bezpieczniejszymi środkami). Amoniak w postaci ciekłej stosowany jest także jako rozpuszczalnik o właściwościach podobnych do wody: polarny, dobrze rozpuszczający związki jonowe. Metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych rozpuszczają się w ciekłym amoniaku bez zachodzenia reakcji chemicznej [4].

W domu roztwór amoniaku jest bardzo dobrym środkiem do czyszczenia, oczywiście nie jako stężony, handlowy produkt, lecz po rozcieńczeniu (zwykle w proporcji kilku łyżek na litr wody). Taką mieszaniną wyczyścimy szyby i glazurę bez pozostawiania smug, przypalenia w piekarniku oraz zaśniedziałe wyroby ze srebra, miedzi i mosiądzu. Podczas używania preparatu pamiętajmy o rękawicach chroniących dłonie i dobrej wentylacji mieszkania.

Jak związać azot z atmosfery?

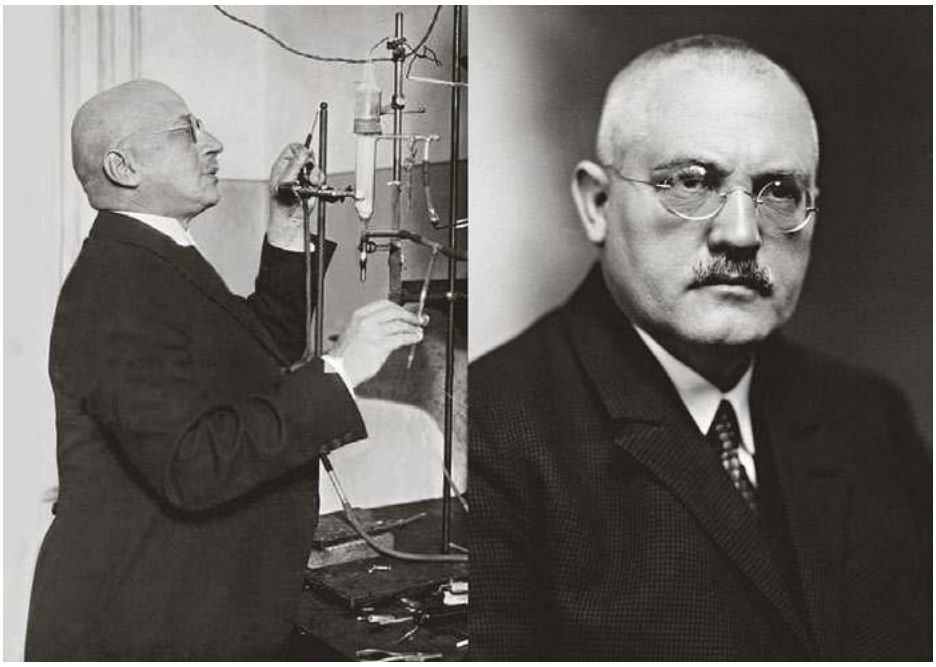
Już w latach 40-tych XIX wieku Justus von Liebig dowiódł, że ziemia uprawna traci wraz z zebranymi z niej plonami duże ilości składników mineralnych. Konieczne zatem jest ich uzupełnianie, aby nie dopuścić do spadku żyzności gleby i klęski głodu w obliczu stale rosnącej populacji ludzkiej. Najważniejszymi dla roślin pierwiastkami są azot, fosfor i potas (stąd nazwa nawozy NPK). Z dwoma ostatnimi składnikami nie było większych problemów, ponieważ dostępne są złoża soli potasowych i fosforytów (sam Liebig opracował technologię produkcji superfosfatu, do dziś najważniejszego nawozu fosforowego).

Proces wiązania (z ang. fiksacji) azotu, pierwiastka niezbędnego do życia na Ziemi, potrafią przeprowadzić jedynie nieliczne mikroorganizmy – bakterie azotowe. Część z nich żyje w symbiozie z roślinami, zwłaszcza motylkowymi (np. łubin, groch, fasola, soja, koniczyna), dostarczając gospodarzowi niezbędnych związków azotu. Stąd zaś, poprzez łańcuchy pokarmowe i rozkład martwej materii organicznej, rozprzestrzeniają się w całej przyrodzie. W wyniku rozkładu tworzą się też złoża azotanów(V): saletry indyjskiej KNO_3 (od wieków stosowanej jako składnik prochu czarnego) i chilijskiej $NaNO_3$. Jednak, ze względu na bardzo dobrą ich rozpuszczalność w wodzie, złoża takie powstają przeważnie tylko w suchym klimacie (stąd też potoczne nazwy saletr). Aby nie być uzależnionym od monopolu nielicznych producentów, zaczęto szukać sposobów chemicznego wiązania azotu z atmosfery, która zawiera go aż 78% molowych.

Wyładowania atmosferyczne powodują tworzenie się tlenków azotu, a powstający z nich kwas azotowy(V) wraz z opadami dostaje się do gleby i reaguje z obecnymi tam minerałami. Proces ten jednak nie dostarcza znaczących

eprasa.pl 299f9a060b

Fot. 1. Ignacy Mościcki (1867-1946) na fotografii z roku 1907, rok później powstała pierwsza fabryka kwasu azotowego produkowanego opracowaną przez niego metodą. Licencja Wikimedia Commons.



Fot. 2. Z lewej Fritz Haber (1868-1934), z prawej Carl Bosch (1874-1940) – wynalazcy metody produkcji amoniaku z pierwiastków. Licencja Wikimedia Commons; własność: © BASF.

ilości azotu w porównaniu z działalnością mikroorganizmów. W początkach XX wieku opracowano technologię wiązania azotu atmosferycznego: przez utworzony pomiędzy grafitowymi elektrodami łuk elektryczny o temperaturze około 3000°C przepuszczano mieszaninę azotu z tlenem, a następnie szybko chłodzono gazy, aby zapobiec rozkładowi powstających tlenków azotu. Wydajność nie była duża, tylko kilka procent azotu reagowało, ale substraty można było zawrócić do ponownego przerobu. Tak drastyczne warunki procesu są niezbędne, ponieważ wiązanie w cząsteczce azotu jest jednym z najsilniejszych znanych w całej chemii i niełatwo je zerwać. W opracowaniu technologii niebagatelne zasługi położył polski chemik profesor **Ignacy Mościcki**, późniejszy prezydent II Rzeczypospolitej [8].

Proces jest jednak tak energochłonny, że opłacalność ekonomiczną ma jedynie w przypadku dostępu do taniej energii elektrycznej, np. z hydroelektrowni. Jednak tlenki azotu, niezbędne do produkcji kwasu azotowego(V), a z niego nawozów azotowych, można otrzymać również w wyniku katalitycznego spalania amoniaku (na platynie, bez użycia katalizatora tworzy się wolny azot i woda). Amoniak w tym czasie pozyskiwano głównie z gazów powstających w wyniku przeróbki węgla kamiennego, np. w gazowniach i koksowniach, jednak było to o wiele za mało na potrzeby stale rozwijającej się gospodarki.

Niemiecki fizykochemik **Fritz Haber** opracował warunki produkcji amoniaku z łatwo dostępnych w dużych ilościach azotu i wodoru. Sukces, czyli wysoka wydajność reakcji syntezy, wymagał użycia katalizatora opartego na żelazie oraz zastosowania wysokiego ciśnienia. Pojawiły się problemy natury technicznej, ponieważ do tej pory nie stosowano w przemyśle chemicznym ciśnień sięgających kilkuset atmosfer, warunek ten zaś stawiał bardzo duże wymagania przed aparaturą. W wyniku współpracy z niemieckim przemysłowcem **Carlem Boschem** tuż przed wybuchem I Wojny Światowej w Niemczech powstały pierwsze fabryki amoniaku wytwarzanego tym sposobem. Obecnie około 90 % amoniaku nadal produkuje się oryginalną metodą Habera-Boscha.

Równanie reakcji syntezy amoniaku:

$$\text{(4)} \qquad N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \quad \Delta H^0 = -92{,}4\,\text{kJ/mol}$$

jest szkolnym przykładem ilustrującym regułę przekory. Ilość amoniaku w mieszaninie równowagowej jest tym większa, im w reaktorze będzie panowała niższa temperatura i wyższe ciśnienie. Jednak proces przemysłowy jest kompromisem pomiędzy dążeniem do wysokiej wydajności i dużą szybkością reakcji (ta zaś w niskich temperaturach przebiega wolno, nawet w obecności katalizatora). Użycie bardzo wysokiego ciśnienia, wymagające odpowiednio wytrzymałej aparatury, wpływa na zwiększenie kosztów produkcji. Proces jest więc zwykle prowadzony w temperaturze 500-550°C i pod ciśnieniem wynoszącym 300-350 atmosfer. W tych warunkach tylko kilkanaście procent surowców ulega przemianie, ale po usunięciu amoniaku (np. przez skroplenie, absorpcję) zawraca się je do obiegu [4].

Przeprowadźmy widowiskowe doświadczenia związane z utlenianiem amoniaku. W pierwszym z nich (doświadczenie 6) powstaje katalizator – tlenek chromu(III) Cr_2O_3 – potrzebny do wykonania kolejnego (doświadczenie 7). Jeżeli dysponujemy już tym związkiem, możemy pominąć pierwszy eksperyment.

eprasa.pl 299f9a060b

„Chemiczny wulkan" w słoju.

Doświadczenie 6.
Termiczny rozkład dichromianu(VI) amonu.

Pomarańczowe kryształy $(NH_4)_2Cr_2O_7$ służą do wykonania jednego z bardziej atrakcyjnych wizualnie eksperymentów, jakim jest wybuch „chemicznego wulkanu". Pokaz ten wymaga jednak odpowiednich warunków: makiety wulkanicznego stożka i otwartej przestrzeni. W pracowni przeprowadzimy wybuch w skali mini, np. w dużym słoju (w ten sposób unikniemy zasypania otoczenia produktem reakcji). Do porcelanowego tygielka lub metalowej zakrętki wsypujemy porcję soli i wstawiamy pojemnik na dno słoja. Do długiego pręta mocujemy zapałkę i podpalamy kryształy. Gdy reakcja się rozpocznie, zakrywamy wylot słoja zakrętką, ale co pewien czas uchylamy ją w celu wypuszczenia tworzących się gazów. Po zakończeniu reakcji rozkładu:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{\Delta T} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O \qquad (5)$$

dysponujemy szarozielonym pyłem tlenku chromu(III) Cr_2O_3. W zakręcanym naczyniu związek można przechowywać dowolnie długo.

Doświadczenie 7.
Katalityczne utlenianie amoniaku.

Do dużego naczynia, np. słoja z poprzedniego doświadczenia, wlewamy 10 cm^3 wody amoniakalnej, zakrywamy je i odstawiamy w ciepłe miejsce (granulka NaOH przyśpieszy wydzielanie amoniaku). W tym czasie na łyżce do spalań ogrzewamy w płomieniu palnika tlenek chromu(III) Cr_2O_3. Po rozgrzaniu tlenku otwieramy naczynie z amoniakiem, wsypujemy proszek i ponownie je zamykamy. Reakcja, której produktami są m.in. wolny azot i tlenki azotu, przebiega bardzo widowiskowo: cząstki wrzuconego tlenku metalu początkowo tworzą kaskadę iskier, a następnie wirują w naczyniu, świecąc niczym robaczki świętojańskie (taka jest też popularna nazwa eksperymentu). Dla lepszego efektu warto przeprowadzić pokaz w zaciemnionym pomieszczeniu. Po reakcji naczynie zasnuwa para wodna, będąca również jednym z produktów utlenienia amoniaku

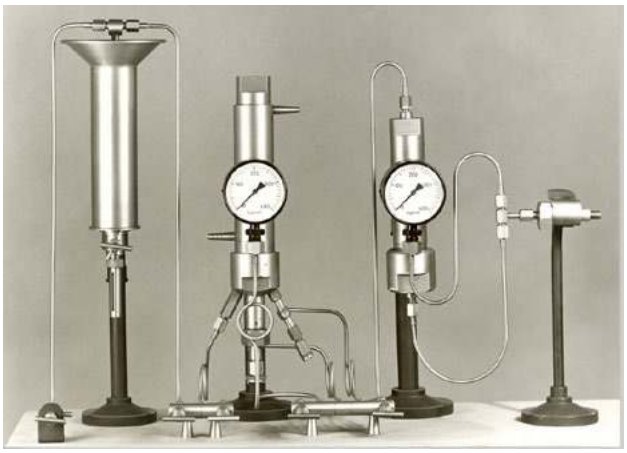
Utlenianie amoniaku na katalizatorze z tlenku chromu(III).

Sinner or a saint?

Pytanie z utworu zespołu Sabathon pt. „Father" (2022, [9]) dotyczy Fritza Habera i dobrze oddaje rozterki związane z oceną jego działalności (odniesienia do chemii można znaleźć w naprawdę nieoczekiwanych miejscach). Urodzony w roku 1868 w obecnym Wrocławiu, szybko piął się po szczeblach kariery naukowej i w wieku 30 lat był już profesorem chemii. Przełom wieków XIX i XX to okres niemieckiej dominacji w tej dziedzinie nauki, a Haber okazał się jednym z najwybitniejszych. Prawdziwą sławę przyniosło mu opracowanie metody syntezy amoniaku z azotu i wodoru. Wynalazek ten uczynił go majętnym człowiekiem oraz uczonym światowej sławy, w gazetach pisano, że Haber „zrobił chleb z powietrza", co wcale nie było zbyt wielką przesadą, zważywszy, że dzięki amoniakowi wreszcie powszechnie dostępne stały się nawozy azotowe.

Gdyby nie wybuch wojny w roku 1914, „ojciec amoniaku" z pewnością pozytywnie zapisałby się w zbiorowej pamięci. Haber stwierdził, że w czasie pokoju powinnością uczonych jest dzielenie się zdobywaną wiedzą z całą ludzkością, jednakże w czasie wojny powinni oni służyć tylko swojemu krajowi. Amoniak zapewnił kaiserowskim Niemcom zaopatrzenie w środki wybuchowe i materiały miotające do amunicji. Walczące strony sporadycznie używały gazów łzawiących, ale nie przynosiło to żadnych efektów. Haber postanowił zmienić stosowane środki. Użycie chloru w II bitwie pod Ypres (22 kwietnia 1915 roku) rozpoczęło prawdziwą wojnę gazową, a pomysłodawca sam nadzorował atak, obserwował konających żołnierzy i notował występujące u nich objawy zatrucia. Na wieść o działalności Fritza, żona Clara, sama będąca chemiczką pomagającą mężowi w badaniach, popełniła samobójstwo przy pomocy jego służbowej broni. Dzień po pogrzebie Haber pojechał na front w celu testowania kolejnych, „lepszych" gazów bojowych – fosgenu i iperytu. Do końca wojny wszystkie strony konfliktu powszechnie używały tej straszliwej broni, która nie przyniosła przełamania frontu, ale spowodowała śmierć i okaleczenie setek tysięcy ludzi.

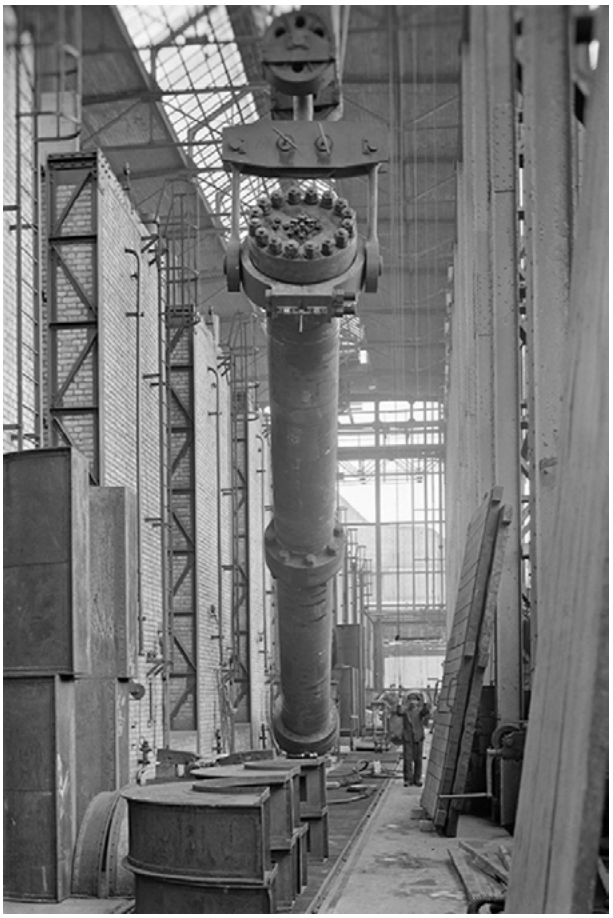
eprasa.pl 299f9a060b



Fot. 3. Laboratoryjna aparatura Habera do syntezy amoniaku. Licencja Wikimedia Commons.

W roku 1920 Komitet Noblowski przyznał zaległą nagrodę w dziedzinie chemii za rok 1918 (podczas wojny nie podejmowano werdyktów). Laureatem został Fritz Haber za opracowanie syntezy amoniaku. Decyzja wywołała ogromne protesty, ponieważ Alianci uważali go za zbrodniarza wojennego. Dodajmy, że współpracownik Habera, Carl Bosch, również został uhonorowany chemicznym Noblem. Nagrodę z roku 1931, przyznaną za prace nad procesami wysokociśnieniowymi, dzielił z Friedrichem Bergiusem, którego badania z kolei zapewniły hitlerowskim Niemcom zaopatrzenie w syntetyczne paliwa płynne.

Haber pracował dalej, otrzymując m.in. preparat, który świetnie pomagał zwalczać szkodniki niszczące zgromadzone w magazynach zbiory. W ciężko doświadczonej wojną Europie było to bardzo istotne, a wynalazek ponownie przyniósł uczonemu uznanie i majątek. Po dojściu do władzy reżimu hitlerowskiego, Haber został zmuszony do emigracji, gdzie zmarł w roku 1934. W latach II Wojny Światowej wspomniany wyżej preparat o nazwie Cyklon B zabił w obozach koncentracyjnych miliony ludzi, w tym członków rodziny Habera [10].



Fot. 4. Pierwszy reaktor do syntezy amoniaku, Oppau, 1913. Licencja Wikimedia Commons; własność © BASF.

O Haberze mawia się, że nakarmił miliardy, ale zabił miliony. Kim zatem był: geniuszem czy zbrodniarzem? Tą refleksją kończymy drugą część artykułu. W ostatniej zajmiemy się związkami kompleksowymi tworzonymi przez amoniak oraz solami amonowymi. Nie zabraknie również propozycji doświadczeń.

Mgr Iwona Orlińska
I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich
Mgr Krzysztof Orliński
Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

[5] Nowakowski L., *Wodorotlenek amonu?*, „Chemia w Szkole", 2023, nr 4, s. 47-48.
[6] Szczepankiewicz W., *Tajemnice jonu amonowego*, „Kurier chemiczny", 1995, nr 4, s. 1011.
[7] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2024*, s. 128-129 (plik pdf), online: https://pubs.usgs.gov/publication/mcs2024/, dostęp: 2024-03-01.
[8] Sękowska A., Sękowski S., *Drabina urodzaju*. W: *Z laboratorium w szeroki świat*, Instytut Wydawniczy „Nasza Księgarnia", Warszawa, 1986, s. 117-126.
[9] Sabaton Official Website, *Father – Lyrics*, online: https://www.sabaton.net/discography/weapons-of-the-modern-age/father/, dostęp: 20240301.
[10] Irytujący historyk, *Wojna gazowa*, online: https://www.youtube.com/watch?v=RZ17vIxZAW4, dostęp: 2024-03-01.

Sprostowanie

W artykule „Furfural – chemiczny mól książkowy", zamieszczonym w numerze 3/2024 „Chemii w Szkole" pojawiła się wymagająca sprostowania informacja, iż do odkrycia furfuralu przyczynił się m. in. w roku 1845 Carl Wilhelm Scheele, niemiecki (lub niemiecko-szwedzki) chemik, który żył jednak w latach 1742-1786. W istocie, zgodnie z podaną w artykule informacją, furfural został po raz pierwszy wyizolowany w roku 1821 przez Johanna Wolfganga Döbereinera w niewielkiej ilości jako uboczny produkt syntezy kwasu mrówkowego. W roku 1840 szkocki chemik John Stenhouse otrzymał ten sam związek poprzez destylację szerokiej gamy materiałów roślinnych, w tym kukurydzy, owsa, otrębów i trocin, w obecności wodnego roztworu kwasu siarkowego i ustalił także wzór empiryczny furfuralu ($C_5H_4O_2$). Oryginalna nazwa „furfurol" pochodzi od George'a Fownesa (1845 r.), który zaproponował połączenie słów *furfur* (otręby) i *oleum* (olej) Trzy lata później francuski chemik Auguste Cahours ustalił, że związek ten jest aldehydem i powinien zatem nosić nazwę: furfural. (https://en.wikipedia.org/wiki/Furfural). Dziękujemy naszym Czytelnikom za zwrócenie uwagi na tę nieścisłość. *Redakcja*

eprasa.pl 299f9a060b

Noblesse oblige …
czyli niedaleko pada jabłko od jabłoni

Romuald Hassa

Zacznijmy od porcji nietypowych informacji o bohaterce artykułu, która, mam nadzieję, pozwoli odgadnąć jej tożsamość.

Od dzieciństwa pasjonowała się sportem – pływała, grała w tenisa, jeździła konno, na łyżwach, nartach i rowerze. Rower darzyła szczególnym sentymentem, ponieważ jej rodzice otrzymali w prezencie ślubnym rowery, na których odbyli podróż poślubną w 1895 roku! Trenowała ju-jitsu. Była tak wielką pasjonatką tej tradycyjnej, japońskiej sztuki walki, że wspólnie z dziennikarzem Charlesem Faroux założyła w Paryżu w roku 1936 klub sportowy „Jiu-jitsu Club de France".

Jeśli nasza bohaterka dalej stanowi zagadkę, to może kolejna porcja informacji przyniesie rozwiązanie.

W przeciwieństwie do swojej matki była aktywna politycznie. Była socjalistką i jedną z trzech kobiet pracujących w utworzonym w 1936 roku koalicyjnym rządzie Frontu Ludowego (pełniła funkcję podsekretarza stanu ds. badań naukowych). Wspierała wszelkie formy działań ruchów feministycznych i pacyfistycznych. W 1948 roku jako potencjalny szpieg, nie została wpuszczona do Stanów Zjednoczonych.

Do trzech razy sztuka!

Jedną z jej ulubionych zabawek był medal Nagrody Nobla przyznany rodzicom w 1903 roku. Była drugą kobietą, która otrzymała Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii i drugą kobietą, która wspólnie z mężem otrzymała Nagrodę Nobla. Jest jedyną kobietą, do tej pory, tworzącą parę ojciec – córka, wyróżnionych Nagrodami Nobla. Tworzy jedyną do tej pory parę matka – córka, wyróżnioną Nagrodami Nobla. Towarzyszyła swojej mamie podczas ceremonii noblowskiej w Sztokholmie w roku 1911.

Zapraszam na spotkanie z Irène Joliot-Curie w 90-tą rocznicę odkrycia zjawiska sztucznej promieniotwórczości.

Nauka w „spółdzielni edukacyjnej"

Irène urodziła się w Paryżu 12 września 1897 roku i była najstarszą córką małżonków Curie. Kiedy rodzice pracowali przez wiele godzin w laboratorium, dziewczynką opiekował się dziadek, Eugene Curie (emerytowany lekarz). Wspólnie spędzany czas sprawił, że tę dwójkę łączyła bardzo silna więź emocjonalna. Dziadek nauczył ją wrażliwości na świat przyrody. Przejęła od niego światopogląd i poglądy polityczne. Jako dziewięciolatka doświadczyła wielkiej tragedii. W roku 1906 zginął jej ojciec, Pierre Curie, potrącony przez tramwaj konny i decyzją mamy, Marii Skłodowskiej-Curie, nie mogła uczestniczyć w pogrzebie. Jako nastolatka przeżywała radość i gorycz lat 1910 i 1911. Najpierw była to śmierć 83-letniego dziadka, rok później – z jednej strony mama otrzymuje Nagrodę Nobla (drugą i tym razem w dziedzinie chemii), z drugiej – spotyka ją napiętnowanie, po ujawnieniu romansu mamy z żonatym naukowcem – fizykiem Paulem Langevinem.

Irène Joliot-Curie (Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie) http://piekniejszastronanauki.pl/irena-joliot-curie/865-2

Frédérik Joliot-Curie https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1935/joliot-fred/facts-

Już od wczesnego dzieciństwa Irène wykazywała duże zainteresowanie naukami ścisłymi (szczególnie matematyką). Z tego względu praktycznie nie chodziła do tradycyjnej szkoły, choć naukę rozpoczęła w szkole przy Obserwatorium Astronomicznym w Paryżu. Mama zorganizowała jej i kilku innym dzieciom swoisty rodzaj nauczania domowego, utworzyła bowiem w 1907 roku „Spółdzielnię (edukacyjną)". Maria Curie-Skłodowska, Paul Langevin i Jean Perrin byli nauczycielami, odpowiednio, chemii, fizyki i matematyki. Program nauczania obejmował szeroki i różnorodny zakres treści i umiejętności. Obok podstaw nauk ścisłych i zasad prowadzenia badań naukowych, uczniowie poznawali również, np. język chiński, rzeźbę, malarstwo, formy zabawy i sposoby wyrażania siebie.

W 1912 roku w Szwajcarii po raz pierwszy spotkała Alberta Einsteina, który był zachwycony tym, jak biegle piętnastoletnia Irène porusza się w obszarze fizyki. W 1914 roku ukończyła prywatną szkołę średnią – bezwyznaniowy paryski Collège Sévigné. W tym samym roku rozpoczęła studia na Sorbonie, które przerwała 1916 roku z powodu I wojny światowej. Razem z matką wyruszyła na front.

eprasa.pl 299f9a060b

Po kilku miesiącach wspólnej pracy usamodzielniła się i głównie na terenie Belgii udzielała pomocy rannym żołnierzom wykonując prześwietlenia w „małych Curie", czyli ambulansach z przenośnymi aparatami rentgenowskimi oraz szkoliła w tym zakresie lekarzy – elektroradiologów. Za swoją postawę i pracę w trakcie wojny obie kobiety otrzymały odznaczenia wojskowe.

Praca naukowa

Po wojnie, jeszcze w 1918 roku, Irène ukończyła studia z matematyki i fizyki, po czym rozpoczęła pracę naukową, jako asystentka swojej matki; prowadziła także wykłady z radiologii w Paryskim Instytucie Radowym. Z tego powodu zarzucano Marii nepotyzm, a Irène nazywano „radową księżniczką". Dzięki swojej pracowitości i uporowi młoda kobieta szybko udowadniała, że jest jednak właściwą osobą na właściwym miejscu. W 1925 roku Irène obroniła pracę doktorską „*Recherches sur les rayons [alpha] du polonium: oscillation de parcours, vitesse d'émission, pouvoir ionisant*", dotyczącą charakterystyki promieniowania alfa emitowanego przez polon. Promotorem pracy był Paul Langevin.

Jednym z asystentów Marii Skłodowskiej-Curie był pracowity i pełen pasji inżynier fizyk, Jean Frédérik Joliot (1900-1958). Frédérik, otwarty, bardzo rozmowny i towarzyski, był przeciwieństwem nieśmiałej, milczącej i poważnej Irène. Przeciwieństwa się jednak przyciągają! Po dwóch latach znajomości, 9 października 1926 roku, młodzi pobrali się i oboje, za zgodą Marii, przyjęli nazwisko współmałżonka (Joliot-Curie). Początkowo Maria Skłodowska-Curie była bardzo sceptyczna wobec młodego fizyka. Obawiała się, że mężczyzna wykorzysta, a potem porzuci córkę. Jednak szacunek, czułość i gorące uczucie okazywane Irène zmieniły nastawienie Marii. W 1927 urodziła się córka Gabrielle Hélène, a w 1932 syn – Pierre. Ciekawostką jest, że córka Irène (zatem wnuczka Marii Skłodowskiej-Curie) wyszła za mąż za wnuka Paula Langevina – Michela.

James Chadwick
https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1935/chadwick/biographical

Carl David Anderson
https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1936/anderson/biographical

Już w 1920 roku Ernest Rutherford postulował istnienie cząstki o masie protonu i jednocześnie pozbawionej ładunku elektrycznego. Małżonkowie Joliot-Curie prowadzili badania nad budową jąder atomowych pierwiastków od roku 1928. Stosując promieniowanie alfa i gamma emitowane przez próbki polonu przeprowadzili eksperymenty, w których powstawały neutrony i pozytony. Nie zdołali jednak poprawnie zinterpretować uzyskanych wyników i odkryć w ten sposób nieznanych do tej pory cząstek. Przedstawione przez nich na przełomie lat 1931/32 wyniki zainteresowały innych uczonych. Prowadzący niezależne prace James Chadwick odkrył neutron w 1932 (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 1935), a Carl David Anderson odkrył pozyton w promieniowaniu kosmicznym również w 1932 (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki w 1936). Jednak to małżonkowie Joliot-Curie jako pierwsi, w roku 1933, obliczyli dokładną masę neutronu, a w roku 1934 poprawnie zinterpretowali zdjęcia wykonane w komorze Wilsona, na którym zostało uwidocznione zjawisko powstawania par elektron-pozyton z fotonów, czyli przekształcenia (wysokoenergetycznego) promieniowania elektromagnetycznego w materię.

Eksperymenty

Jeden z przeprowadzonych przez małżonków Joliot-Curie eksperymentów polegał na bombardowaniu folii aluminiowej promieniowaniem alfa. Ponieważ w produktach przemiany nie zaobserwowali protonów, a w zamian pojawiły się neutrony i pozytony, zaproponowali oni teorię zakładającą, że proton przekształca się w neutron i pozyton. W październiku 1933 roku przedstawili swoją teorię w Brukseli podczas obrad siódmej Konferencji Solvaya. Konferencja Solvaya była spotkaniem najbardziej prominentnych fizyków i chemików owych czasów i większość z nich odrzuciła kontrowersyjną teorię.

Po powrocie do Paryża małżonkowie Joliot-Curie przeprowadzili ponownie badania i z początkiem roku 1934 wykazali niezbicie, że neutrony i pozytony powstają w wyniku bombardowania glinu promieniowaniem alfa (pochodzącym z polonu). Po odłączeniu źródła cząstek alfa próbka glinu nadal emitowała pozytony rejestrowane licznikiem Geigera i w komorze Wilsona. Otrzymali w ten sposób pierwiastek (izotop) promieniotwórczy z innego niepromieniotwórczego pierwiastka (izotopu). Niestety wielka radość odkrywczyni spotkała się z ogromnym smutkiem córki – w lipcu 1934 roku zmarła Maria Skłodowska-Curie.

Przemiany promieniotwórcze zachodzące podczas eksperymentu z folią aluminiową przedstawiają równania:

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + ^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow ^{30}_{15}\mathrm{P} + ^{1}_{0}n\,;$$

$$^{30}_{15}\mathrm{P} \rightarrow ^{30}_{14}\mathrm{Si} + ^{0}_{1}e^{+} \qquad (^{30}_{15}\mathrm{P}\,;\ t_{1/2} = 2{,}5\ \mathrm{min})$$

W ten sam sposób otrzymali oni także promieniotwórczy izotop azotu z izotopu boru i izotop krzemu z izotopu magnezu:

eprasa.pl 299f9a060b

Irène Joliot-Curie w pracowni, fot – commons.wikimedia.org

$$^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{13}_{7}N + ^{1}_{0}n\,;$$

$$^{13}_{7}N \rightarrow ^{13}_{6}C + ^{0}_{1}e^{+} \qquad (^{13}_{7}N;\ t_{1/2} = 10\ \text{min})$$

$$^{24}_{12}Mg + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{27}_{14}Si + ^{1}_{0}n\,;$$

$$^{27}_{14}Si \rightarrow ^{27}_{13}Al + ^{0}_{1}e^{+} \qquad (^{27}_{14}Si;\ t_{1/2} = 4\ \text{s})$$

Odkrycie zjawiska sztucznej promieniotwórczości i synteza nowych pierwiastków/nuklidów promieniotwórczych przyniosło małżonkom Joliot-Curie Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Nagrodę odebrali 11 grudnia 1935 roku w Sztokholmie z rąk króla Gustawa V. Ten sam monarcha nagrodził Marię Skłodowską-Curie prawie ćwierć wieku wcześniej!

Ciekawostką jest fakt, że w 1934 roku, krótko po ogłoszeniu wyników badań przez małżonków Joliot-Curie, profesor Uniwersytetu Warszawskiego – Marian Danysz wraz z Michałem Żywem z Pracowni Radiologicznej Towarzystwa Naukowego Warszawskiego otrzymali m.in. nowy izotop promieniotwórczy skandu:

$$^{39}_{19}K + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{42}_{21}Sc + ^{1}_{0}n\,;$$

$$^{42}_{21}Sc \rightarrow ^{42}_{20}Ca + ^{0}_{1}e^{+}$$

W 1948 roku Irène Joliot-Curie byłą członkinią grupy, która kierowała budową pierwszego francuskiego reaktora atomowego – Zoé, o mocy 5 kW.

Wieloletnia praca z materiałami radioaktywnymi i ekspozycja na polon spowodowały rozwój białaczki. Irène Joliot-Curie zmarła w Paryżu 17 marca 1956 roku. Została pochowana na podparyskim cmentarzu w Sceaux, gdzie dwa lata później spoczął także jej mąż Frédérik. W Sceaux spoczywali również rodzice Irène, do czasu przeniesienia ich szczątków w 1995 do Panteonu w Paryżu.

PS

Pisząc o zjawisku sztucznej promieniotwórczości należy także wspomnieć o Ștefanii Mărăcineanu (1882-1944), rumuńskiej fizyczce, która była asystentką Marii Skłodowskiej-Curie w Instytucie Radowym, prowadzącą badania nad ustaleniem okresu półtrwania polonu i opracowaniem metod pomiaru intensywności rozpadu alfa. W czerwcu 1923 roku profesor Sorbony Georges Urbain odczytał jej pracę doktorską na sesji Akademii Francuskiej, a sama praca została opublikowana w 1924 roku. Uzyskane w trakcie badań dane utwierdziły Ștefanię Mărăcineanu w przekonaniu, że promieniowanie alfa może powodować przekształcenie jednych pierwiastków w inne – promieniotwórcze, jednak w żaden sposób nie potwierdziła swoich obserwacji. W roku 1930 wróciła do Rumunii i rozpoczęła pracę na Uniwersytecie w Bukareszcie. Po przyznaniu Nagrody Nobla w 1935 roku małżonkom Joliot-Curie twierdziła, że to ona odkryła zjawisko sztucznej promieniotwórczości, a Irène Joliot-Curie wykorzystała znaczną część jej prac bez jej wiedzy i zgody.

Ștefania Mărăcineanu
https://en.wikipedia.org/wiki/%C8%98tefania_M%C4%83r%C4%83cineanu

Dr Romuald Hassa
IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi im. S. Staszica w Sosnowcu

Literatura:

[1] Andrzej A. Czerwiński; Energia jądrowa i promieniotwórczość; Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro; Warszawa 1998; s. 117-118
[2] Magdalena Konczal; Irène Joliot-Curie – fizykochemiczka, zdobywczyni Nagrody Nobla i fanka… ju-jitsu. Kim była najstarsza córka Marii Skłodowskiej-Curie? *i literatura tam cytowana* https://nowiny24.pl/irene-joliotcurie-fizykochemiczka-zdobywczyni-nagrody-nobla-i-fanka-jujitsu-kim-byla-najstarsza-corka-marii-sklodowskiejcurie/ar/c5-17218897; (20.01.2023); dostęp: 27.06.2024
[3] Tomasz Pospieszny; Irena Joliot-Curie i jej wyścig do Nagrody Nobla *i literatura tam cytowana* http://piekniejszastronanauki.pl/irena-joliot-curie/865-2; dostęp: 26.06.2024
[4] Ewelina Wajs, Tomasz Pospieszny; Irena Joliot-Curie – czy wiecie, że … http://piekniejszastronanauki.pl/irena-joliot-curie-czy-wiecie-ze; (11.09.2019); dostęp: 03.07.2024
[5] https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1935/joliot-curie/facts/ *oraz* https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1935/joliot-curie/biographical/; dostęp: 29.06.2024
[6] https://en.wikipedia.org/wiki/Ir%C3%A8ne_Joliot-Curie; dostęp: 29.06.2024
[7] https://en.wikipedia.org/wiki/%C8%98tefania_M%C4%83r%C4%83cineanu; *oraz* Marilyn Bailey Ogilvie, Joy Dorothy Harvey (ed.); The Biographical Dictionary of Women in Science: L-Z; Routledge, New York – London; s. 841 (https://books.google.pl/books?id=LTSYePZvSXYC&pg=PA841&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false); dostęp: 05.07.2024

eprasa.pl 299f9a060b

Foto – Dreamstime

O potencjale mieszanin eutektycznych

Anna-Maria Tryba

Termin „euteksja” (z greckiego: εὖ – „dobrze” oraz τῆξις – „topnienie”) po raz pierwszy szerzej zastosowany został w wydanym w 1884 r. artykule Fredericka Guthriego dotyczącym metalurgii [1]. Pod pojęciem eutektyku zwykle rozumiany jest w praktyce szkolnej (i nie tylko) wykazujący obniżenie temperatury stop metali, co po raz pierwszy opisał w 1701 r. Isaac Newton [1].

Początkowo właściwości eutektyków były wykorzystywane do uzyskiwania stopów metali o obniżonej temperaturze topnienia. Za przykład możemy podać, wykorzystywany w jubilerstwie i elektronice stop Wooda, który składa się z ołowiu, bizmutu, cyny i kadmu w proporcji 2,5 : 5 : 1,25 : 1,255. Temperatury topnienia czystych metali wynoszą odpowiednio 327, 271, 232 i 321°C, podczas gdy ich stop wykonany z zachowaniem podanych powyżej proporcji charakteryzuje się temperaturą topnienia na poziomie 70°C.

Fot. 1. Stop Wooda. Zdjęcie Autorki.

Znane zatem od dawna zjawisko euteksji cieszy się dziś coraz większą popularnością w badaniach naukowych w odniesieniu do tworzenia homogenicznych ciekłych mieszanin o temperaturze topnienia niższej od temperatur topnienia wyjściowych składników. Oznacza to uzyskiwanie cieczy jako rezultatu zmieszania dwóch substancji stałych. Najprostszym przykładem jest mieszanina oziębiająca złożona z lodu oraz chlorku sodu. Podczas tworzenia wymienionej mieszaniny eutektycznej jej temperatura gwałtownie się obniża do wartości poniżej 0°C – temperatury punktu eutektycznego, umożliwiając np. zamrażanie czystej wody. Termodynamicznym źródłem procesu oziębiania się mieszaniny jest znacznie endotermiczny efekt tworzenia cieczy eutektycznej, czyli pochłanianie energii cieplnej z otoczenia.

Ciecze eutektyczne są obecne w naszym otoczeniu, choć często nie są rozpoznawane jako eutektyki. Oprócz wymienionej powyżej mieszaniny oziębiającej, przykładem może być miód lub syrop glukozowo-fruktozowy. Są to mieszaniny wieloskładnikowe, w których woda jest niezbędnym elementem umożliwiającym utworzenie wiązań wodorowych, odpowiadających za powstanie cieczy eutektycznej.

Zjawisko euteksji może jednak być niekorzystne, np. w praktyce farmaceutycznej, w przypadku proszków i zasypek, a także czopków i globulek, utrudniając otrzymanie leku o konkretnej postaci i konsystencji. Najczęściej mieszaniny eutektyczne powstają przy zmieszaniu związków terpenowych, takich jak tymol, mentol czy

eprasa.pl 299f9a060b

kamfora. Substancje te obniżają temperaturę topnienia w mieszaninach z kwasem salicylowym i rezorcyną.

Przełomem w tego typu badaniach okazało się odkrycie głęboko eutektycznych rozpuszczalników (DES – D*eep* E*utecic* S*olvent*). O wykorzystaniu tego zjawiska w aktualnych badaniach naukowych zapytałam **dr inż. Olgę Długosz** z **Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej**, która zajmuje się badaniem potencjału wykorzystania rozpuszczalników eutektycznych.

Co oznacza pojęcie głęboko eutektycznego rozpuszczalnika, w naukowym, ale i również użytkowym znaczeniu?

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne to roztwory kwasów i zasad Lewisa lub Brønsteda, które tworzą mieszaninę eutektyczną, czyli jednorodny układ, powstały w wyniku formowania się wiązań wodorowych pomiędzy składnikami. Z praktycznego punktu widzenia natomiast, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne to lepkie ciecze, zbudowane zwykle z 2-3 składników, których temperatura topnienia jest dużo niższa niż każdy z jej składników osobno.

Czy może nam Pani przybliżyć tematykę Pani badań w dziedzinie mieszanin eutektycznych?

W naszym laboratorium tworzymy rozpuszczalniki o wyjątkowych właściwościach, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie w każdej dziedzinie naszego życia, poczynając od medycyny i farmacji, a kończąc na zastosowaniach tych wspaniałych materiałów w elektronice, optyce, a nawet w recyklingu metali szlachetnych. Najbardziej interesuje mnie zastosowanie mieszanin eutektycznych jako bazy do otrzymywania nanomateriałów biobójczych, tzn. takich, które potrafią zabijać bakterie, grzyby i wirusy, tak groźnych dla ludzi.

Co jest największym wyzwaniem w opracowywaniu technologii otrzymywania takich materiałów?

Mimo ogromnego postępu, jaki dokonał się w ciągu ostatnich 20 lat badań rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES), wciąż jeszcze pozostaje wiele do zrobienia. Jednym z głównych wyzwań stojących przed badaczami jest opracowanie uniwersalnych metod otrzymywania tych materiałów. Proces doboru składu DESów przeprowadza się w sposób eksperymentalny, tzn. na zasadzie prób i błędów. Mając na uwadze, jak wiele składników można użyć do ich otrzymania, liczba ich kombinacji jest tak ogromna, że konieczne jest opracowanie metod teoretycznych, które pomogłyby w doborze ilościowego i jakościowego składu DES, tak aby można było uzyskać DES dedykowane do przygotowania wybranych nanocząstek metali do konkretnych zastosowań.

Skąd pomysł na te badania? Ciecze eutektyczne mają aż taki potencjał?

Myślę, że ich potencjał dopiero powoli odkrywamy. Składniki, które wykorzystujemy do ich otrzymywania to głównie związki pochodzenia naturalnego, np. kwas cytrynowy, glukoza, aminokwasy. Pozwala to otrzymać produkty, które są bezpieczne dla ludzi oraz środowiska, a przy tym uzyskują nowe właściwości, których inne materiały nie wykazują. Tym, co wyróżnia rozpuszczalniki głęboko eutektyczne na tle innych rozpuszczalników i substancji wykorzystywanych w nanotechnologii, jest ich wysoka biokompatybilność i brak toksycznego działania na środowisko. Dzięki temu DESy te nie tylko pozwalają otrzymać nanomateriały o wysokiej aktywności, ale przy tym są bardziej bezpieczne.

Przykładem cieczy eutektycznej jest miód, foto – Dreamstime.

Czy poza farmacją, istnieje dziedzina, czy sfera badań, w której zjawisko euteksji może stanowić problem?

Jak przy każdych badaniach nad nowymi materiałami, warto kierować się zasadą ograniczonego zaufania do wyników. Powinniśmy nie tylko się skupiać na tym, jak wiele korzystnych właściwości mają rozpuszczalniki głęboko eutektyczne i jak szeroko możemy je wykorzystywać, ale należy również mieć na uwadze ich potencjalnie niekorzystny wpływ na organizmy, który możemy poznać dopiero po wielu latach badań.

Jaka jest zatem przyszłość i możliwości zastosowań mieszanin eutektycznych?

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne mogą być wykorzystywane w wielu dziedzinach naszego codziennego życia, m.in. w pozyskiwaniu cennych ekstraktów, otrzymywaniu leków oraz nanomateriałów, oczyszczaniu i odzyskiwaniu metali, otrzymywaniu bioaktywnych formulacji. W ciągu ostatnich 10 lat liczba artykułów opisujących nowe zastosowania i właściwości tych wspaniałych materiałów wzrosła ze 195 w roku 2013 do 4634 w roku 2023, co tylko potwierdza, jak wiele korzyści rozpuszczalniki głęboko eutektyczne mają do zaoferowania. Jedyne, co pozostaje naukowcom, to próbować je tworzyć, poznawać i wykorzystywać ich potencjał.

Dr inż. Anna-Maria Tryba

Literatura

[1] D. Raj, Kwartalnik Historii Nauki i Techniki, **66** (2021) 47-54; DOI 10.4467/0023589XKHNT.21.012.13710
[2] https://en.wikipedia.org/wiki/Deep_eutectic_solvent

eprasa.pl 299f9a060b

Foto – Dreamstime

Reakcje redoks – inne spojrzenie.

Cz.1 (artykuł dyskusyjny)

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Wstęp

Reakcje utleniania/redukcji są najpowszechniej występującymi w przyrodzie procesami chemicznymi, a samo pojęcie reakcji redoks zostało wprowadzone do języka chemii już ponad 100 lat temu [1]. Mimo, że tego typu reakcje należą do procesów o kapitalnym znaczeniu dla środowiska naturalnego i technologii chemicznych, w obowiązujących podręcznikach chemii dominuje omawianie tej tematyki w kontekście bilansowania równań reakcji [2].

Proste, jednoznacznie brzmiące definicje: utlenienia jako podwyższenia stopnia utlenienia pierwiastka, zaś redukcji jako jego obniżenia [3] czynią jednocześnie z samego pojęcia stopnia utlenienia kryterium wyróżniania reakcji redoks spośród innych procesów. Wartość stopnia utlenienia pierwiastka wynika z liczby oddanych lub przyjętych przez atom elektronów przy założeniu, że wszystkie jego wiązania z obcymi atomami są wiązaniami jonowymi. Jednak podczas utleniania/redukcji indywiduów chemicznych zachodzi nie tylko przenoszenie (transfer) samych elektronów.

Zmiana stopnia utlenienia pierwiastków jako składników drobin biorących udział w reakcjach chemicznych może bowiem być wynikiem przyłączenia lub utraty tlenu, wodoru, siarki, azotu, fluorowców, pojawienia się lub zaniku pierwiastka w stanie wolnym, utworzenia lub rozpadu wiązań heteroatomowych w sposób homolityczny, a homoatomowych w sposób heterolityczny [4, 5]. Ogólniej możemy zatem mówić o określonych okolicznościach/sposobach przenoszenia ładunków pomiędzy cząstkami oraz podziału ładunków w jakimś zbiorze cząstek, które charakteryzują reakcje redoks.

Rozwój chemii, a zwłaszcza wprowadzenie do niej mechaniki kwantowej, pozwoliło spojrzeć z innej perspektywy na budowę drobin substancji oraz procesów chemicznych przebiegających z ich udziałem. Próby podejścia do procesów redoks zgodne z założeniami chemii kwantowej znalazły swoje odbicie w materiałach źródłowych [4, 5, 6, 7].

Z punktu widzenia chemii kwantowej, opisującej konfiguracje elektronowe atomów pierwiastków oraz tworzenie wiązań pomiędzy nimi, istotą reakcji chemicznych jest przenoszenie gęstości ładunku pomiędzy atomami tworzącymi cząsteczki lub jony, jakkolwiek nie każda zmiana gęstości elektronowej nadaje danej przemianie cechy procesu utleniania i redukcji [6, 7].

Ograniczanie wiedzy przekazywanej uczniom na temat reakcji redoks tylko do transferu elektronów i zmian stopni utlenienia, na ogół bez głębszej analizy wybranych, reprezentatywnych procesów chemicznych, jest nie tylko zawężeniem ważnej tematyki, ale może też skutkować spłyconą lub niewłaściwą interpretacją. Samo upraszczanie pewnych zagadnień jest w praktyce szkolnej nieuchronne, w tym większym stopniu im niższy etap nauczania, natomiast nie powinno prowadzić do fałszowania obrazu zjawisk i przedstawiania wniosków niespójnych z danymi doświadczalnymi.

Aspekt przenoszenia ładunku pomiędzy reagentami, jako nieodłączny dla procesów redoks, sytuuje ich omawianie w dziale elektrochemii. Takie zaś umiejscowienie tej tematyki siłą rzeczy implikuje skupienie się na bilansowaniu równań samych reakcji chemicznych. Bilansowanie równań reakcji redoks preferowane w dydaktyce chemii sprowadzane jest w praktyce do dwóch metod: metody

eprasa.pl 299f9a060b

bilansu elektronowego z użyciem stopni utlenienia oraz metody jonowo-materiałowej [7]. W obu przypadkach dokonywane jest formalne rozdzielenie zapisów dla utleniania i redukcji, przy czym wykorzystywane w metodzie jonowo-materiałowej reakcje połówkowe w części przypadków odpowiadają rzeczywistym procesom elektrodowym, dającym się zrealizować w ogniwie galwanicznym.

Czy jednak równania bilansowe, zawierające wolne elektrony, mogą służyć głębszej analizie istoty reakcji redoks i prawidłowemu opisowi ich przebiegu? Bilansowanie z wykorzystaniem reakcji połówkowych, nawet fikcyjnych, nie jest metodą uniwersalną dla wszystkich procesów redoks, toteż bywa zastępowane bilansowaniem samych elektronów przy uwzględnieniu zmian stopni utlenienia [7]. Dobra skuteczność rachunkowa takiej metody to jedna strona medalu, drugą stanowi niestety znaczne spłycenie zagadnienia na płaszczyźnie interpretacyjnej.

Studium przypadku: reakcja miedzi ze stężonym kwasem azotowym(V)

Przykładem tradycyjnego podejścia do przekazywanej uczniom wiedzy na temat procesów utleniania i redukcji jest standardowo sformułowane polecenie zbilansowania reakcji roztwarzania miedzi w stężonym kwasie azotowym(V). Jednym z produktów reakcji jest ditlenek azotu:

$$\mathbf{Cu + NO_3^- + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NO_2 + H_2O}$$

Zgodnie z posiadaną wiedzą chemiczną uczeń równanie to może zbilansować jednym z dwóch sposobów: metodą elektronową lub jonowo-materiałową [7]. Bilans metodą elektronową wymaga znajomości stopni utlenienia utleniacza i reduktora przed oraz po reakcji i sprowadza się do uzgodnienia dwóch równań:

utlenienie

$$\mathbf{Cu^0 = Cu^{2+} + 2e^-}$$

redukcja

$$\mathbf{N^V + e^- = N^{IV} \quad |\cdot 2}$$

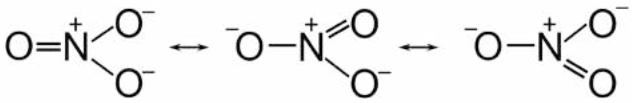
$$\mathbf{2\,N^V + 2\,e^- = 2\,N^{IV}}$$

Po wyrównaniu liczb elektronów oraz uzgodnieniu liczb atomów tlenu i wodoru otrzymujemy sumarycznie:

$$\mathbf{Cu + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2\,NO_2 + 2\,H_2O}$$

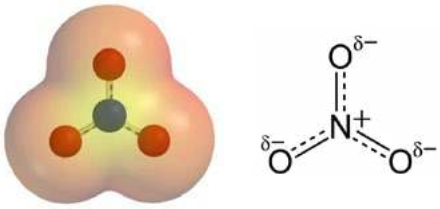
Miedź metaliczna straciła w reakcji chemicznej dwa elektrony z powłoki walencyjnej i atomy tego pierwiastka uległy przekształceniu w proste kationy o ładunku +2. Zapis bilansu elektronowego sugeruje, że atom azotu po przyjęciu jednego elektronu obniżył swój stopień utlenienia z V do IV, tzn. uległ redukcji. Czy jednak prawidłowa byłaby interpretacja, mówiąca że w reakcji sumarycznej dwa jony azotanowe(V) uległy redukcji do cząsteczek ditlenku azotu dzięki przyjęciu przez atomy azotu dwóch elektronów z atomu miedzi?

Przyjrzyjmy się wstępnie budowie obu drobin zawierających azot, czyli anionu NO_3^- po stronie substratów oraz obojętnej elektrycznie cząsteczki NO_2 po stronie produktów. Azot jako pierwiastek leżący w 15 grupie układu okresowego ma na powłoce walencyjnej 5 elektronów. W jonie azotanowym(V) rdzeń atomowy azotu połączony jest z 3 rdzeniami atomowymi tlenu, zaś łączna liczba elektronów walencyjnych w tej drobinie wynosi 24. Opis tego jonu metodą VSEPR (Tabela 1) przewiduje brak wolnych par elektronowych wokół centralnego rdzenia azotu, co prowadzi do liczby przestrzennej $L_P = 3$ i zgodnej z doświadczeniem struktury płaskiej o geometrii trójkąta równobocznego. Metoda VSEPR wskazuje na 3 wiązania σ oraz jedno wiązanie π, co obrazują poniższe struktury rezonansowe:



Rys. 1. Budowa jonu NO_3^-. Struktury rezonansowe (wg https://pl.wikipedia.org/wiki/Azotany)

Według danych doświadczalnych wszystkie wiązania chemiczne azot-tlen są równocenne, a kąty pomiędzy wiązaniami są jednakowe i wynoszą 120°. Wobec tego faktu wiązanie typu π interpretuje się jako wiązanie zdelokalizowane na cały układ rdzeni [8]. Niekiedy zaznacza się to graficznie w postaci linii przerywanej wzdłuż zlokalizowanych wiązań typu σ (Rys. 2).

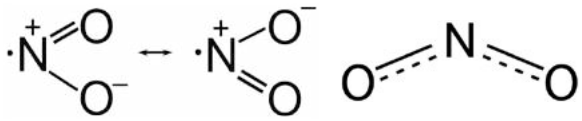


Rys. 2. Rozkład gęstości ładunku elektrycznego w jonie azotanowym (a) oraz symbolicznie oznaczone zdelokalizowane wiązanie π i znaki ładunków cząstkowych wokół rdzeni atomowych (b) (źródła: autor: Ben Mills, domena publiczna, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrate-ion-elpot.png oraz: https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate#/media/File:Nitrate-ion-with-partial-charges-2D.png)

Różnica elektroujemności pomiędzy azotem a tlenem mieści się w granicach ok. 0,4-0,5 [8]. Konsekwencją nieco większej elektroujemności tlenu jest niewielkie przesunięcie gęstości elektronowej w wiązaniach N-O w stronę rdzeni atomów tlenu. Prowadzi to do polaryzacji tych wiązań i wystąpienia cząstkowych ładunków ujemnych wokół rdzeni tlenu (Rys. 2b).

Cząsteczka NO_2 ma 17 elektronów walencyjnych, stąd wynik obliczeń metodą VSEPR wskazuje formalnie na liczbę wolnych par elektronowych azotu równą 0,5 oraz na liczbę przestrzenną 2,5. W praktyce oznacza to wartość liczby przestrzennej $L_P = 3$, zaś drobina ma budowę kątową (trójkąt równoramienny) z 1 elektronem niesparowanym, czyli jest ona rodnikiem. Metoda VSEPR wskazuje na 2 wiązania σ oraz jedno wiązanie π. Doświadczenia

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 3. Struktury rezonansowe ditlenku azotu NO_2 oraz symbolicznie oznaczone zdelokalizowane wiązanie π (wg źródeł: https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/DMt6jVLNh oraz autor: Zirguezi, domena publiczna, https://commons.wikimedia.org/wiki/File: Nitrogen-dioxide-2D-dimensions-vector.svg

dowodzą równocenności obu wiązań azot-tlen, a więc wiązanie π jest zdelokalizowane (Rys. 3).

Spoglądając na proces wzajemnego przekształcenia obu drobin zawierających azot w omawianej reakcji miedzi z kwasem azotowym(V) od strony zmian masy i ładunku, bez żadnych dodatkowych założeń stwierdzamy, iż cząsteczka produktu w postaci NO_2 jest uboższa od drobiny substratu NO_3^- o 1 rdzeń atomowy tlenu i łącznie o 7 elektronów walencyjnych. Równanie sumarycznej reakcji pozwala też sądzić, iż tenże rdzeń atomowy tlenu odnajduje się wśród produktów w cząsteczce wody, w której 2 rdzenie wodoru w warunkach tej reakcji pochodzą z całkowicie zdysocjowanego kwasu azotowego(V).

Zauważamy ponadto, że cząsteczka wody jako układ mas i ładunków, zawiera oprócz rdzeni atomowych tlenu i wodoru także 8 elektronów walencyjnych, tj. o 1 elektron więcej w przeliczeniu na 1 rdzeń tlenu niż wspomniana powyżej różnica między drobinami NO_3^- i NO_2. Wolno nam przypuszczać, że sensie bilansowym „brakujące" elektrony uzupełnione zostają dzięki równoczesnemu procesowi przekształcenia miedzi atomowej w kationy miedzi(II).

Po analizie zmiany łącznej liczby elektronów w obu układach rdzeni atomowych azotu i tlenu, następnym krokiem jest zastanowienie się nad kwestią podziału tych elektronów na określone wkłady przynależne konkretnym rdzeniom. Okazuje się, że wybrane podejście zależeć będzie od przyjętej metody teoretycznego opisu układu. Konsekwencją zastosowanej metody jest bowiem m.in. określona konwencja grupowania elektronów i czynienia tych grup odpowiedzialnymi za poszczególne cechy układu. Na przykład obliczenia kwantowomechaniczne w ramach teorii orbitali molekularnych prowadzą w ogólności do orbitali wielocentrowych, odnoszących się do wszystkich rdzeni drobiny [8]. Elektronom przypisywane są kolejne orbitale o wzrastającej energii, tak że ostatecznie wyłania się obraz obsadzenia orbitali wiążących i antywiążących, ewentualnie także niewiążących, przez pary elektronowe i ewentualnie elektrony niesparowane.

Diagramy energetyczne cząsteczek wywiedzione z teorii orbitali molekularnych dostarczają np. cennej informacji pozwalającej powiązać konfigurację elektronową danej drobiny z jej mierzalnymi właściwościami magnetycznymi. Dla diamagnetycznego anionu NO_3^- orbitale molekularne są zajmowane wyłącznie przez pary elektronowe, natomiast dla paramagnetycznej cząsteczki NO_2 na najwyższym z obsadzonych orbitali pozostaje pojedynczy elektron. Trudno jednak w takim ujęciu mówić, iż to akurat dany rdzeń atomowy, np. azotu w NO_3^-, zachował/nie zachował konkretnej liczby elektronów w wyniku reakcji.

Pojawia się zasadniczy problem nie tylko teoretyczny, ale i praktyczny, dotykający granic spójności przekazu dydaktycznego: czy grupowanie elektronów drobiny pod względem energii da się jednoznacznie przełożyć na ich grupowanie przestrzenne wokół rdzeni atomowych?[1)] Na potrzeby dydaktyki szkolnej zwykle stosuje się poglądowe przedstawienie kowalencyjnych i koordynacyjnych wiązań chemicznych w postaci wiązań zlokalizowanych, najczęściej dwucentrowych, o różnym stopniu spolaryzowania, a w ramach tego podejścia m.in. wyróżnia się elektrony par wiążących oraz wolne (niewiążące) elektrony sparowane lub niesparowane.

W tym duchu operuje także szkolna metodyka wykorzystująca pojęcie stopnia utlenienia, gdyż założenie o czysto jonowym charakterze wiązań stosowane jest de facto wobec zlokalizowanych wiązań kowalencyjnych, łączących parę atomów. Z takim ujęciem nie jest sprzeczne podejście w ramach nieobcej uczniom metody VSEPR oraz koncepcja prof. Andrzeja Górskiego [9], przybliżona czytelnikom w odrębnym artykule [10], toteż korzystając z tych ujęć będziemy kontynuować dalsze rozważania.

W Tabeli 1 porównano elementy charakterystyki strukturalnej i elektronowej drobin NO_3^- oraz NO_2, dla których zestawiono m.in. wybrane parametry liczbowe uzyskane metodą VSEPR oraz w ramach klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [9, 10].

Koncepcji prof. Górskiego zostały poświęcone wcześniejsze prace samego jej twórcy (np. [9]) oraz przygotowane na ich podstawie odrębne opracowanie [10]. Przypomnijmy, iż podobnie jak w metodzie VSEPR, drobina traktowana jest tu jako zespół rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych, przy czym na ogół wyróżnia się w niej rdzeń lub rdzenie centralne jako centrum koordynacji oraz ligandy. Rozszerzenie podejścia prof. Górskiego na podstawie metodyki ligandu zastępczego oraz notacji macierzowej pozwala na ujednolicony opis wszystkich rdzeni drobiny [10]. Prześledźmy różne możliwości interpretacyjne reakcji redoks, jakim jest proces przekształcenia anionu azotanowego(V) w środowisku kwaśnym w cząsteczkę tlenku azotu(IV). Rozważymy najpierw następujące równania bilansowe wraz z ich zapisem w postaci notacji macierzowej, opartej na ujęciu prof. Górskiego:

$$\mathbf{NO_3^- \quad + \quad e^- \quad \rightarrow \quad NO_2 \quad + \quad O^{2-}}$$

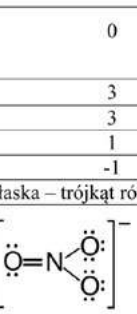
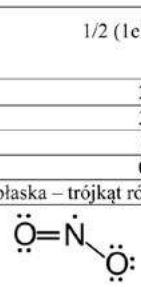
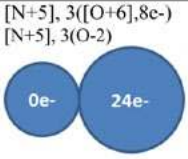
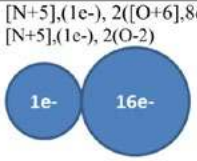
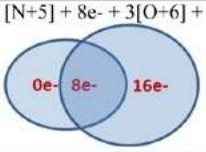
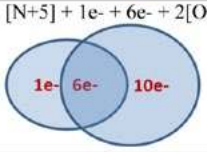
$$\begin{bmatrix} +5 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -5 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-1} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +5 & +12 \\ 4 & 0 \\ 0 & -4 \\ 1 & 16 \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2}$$

$$\mathbf{2\ H^+ \quad + \quad O^{2-} \quad \rightarrow \quad H_2O}$$

$$2\begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2} = \begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_{0}$$

eprasa.pl 299f9a060b

Tabela 1. Zestawienie wybranych elementów charakterystyki strukturalnej i elektronowej drobin NO_3^- oraz NO_2, w tym parametrów liczbowych uzyskanych metodą VSEPR oraz w ramach klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego.

	Drobina	NO_3^-	NO_2
1.	Liczba elektronów walencyjnych $Lwal = \Sigma Ev$	5 + 3·6 + 1= 24	5 + 2·6 = 17
2.	Liczba wolnych par elektronowych rdzenia centralnego, $LwpE$	0	1/2 (1elektron)
3.	Liczba par sigma, $Lp\sigma$	3	2
4.	Liczba przestrzenna, L_P	3	3
5.	Liczba par pi, $Lp\pi$	1	1
6.	Ładunek wypadkowy, q	-1	0
7.	Struktury przestrzenna	płaska – trójkąt równoboczny	płaska – trójkąt równoramienny
8.	Graficzne wyobrażenie struktury*		
9.	Schemat otoczenia poszczególnych rdzeni	|Ō| N |Ō| |Ō|	|Ō| Ṅ |Ō|
10.	Jako układ rdzeni oraz elektronów	[N+5], 3[O+6], 24e-	[N+5], 2[O+6], 17e-
11.	Jako układ rdzeni oraz elektronów wg konwencji rdzeń centralny-ligandy, elektrony pogrupowane w zbiory rozłączne (przynależność do rdzenia bardziej elektroujemnego)	[N+5], 3([O+6],8e-) [N+5], 3(O-2) 	[N+5],(1e-), 2([O+6],8e-) [N+5],(1e-), 2(O-2) 
12.	Elektrony pogrupowane wg konwencji zbiorów z częścią wspólną (uwspólnienie elektronów wiązań kowalencyjnych)	[N+5] + 8e- + 3[O+6] + 16e- 	[N+5] + 1e- + 6e- + 2[O+6] + 10e- 
13.	Notacja prof. Górskiego	${}^{6}_{0}NO_3^-$	${}^{4}_{1}NO_2$
14.	Macierz $\begin{bmatrix} \text{ładunek rdzenia } Qr \\ \text{parametr } Ez+ \\ \text{parametr } Ez- \\ \text{parametr } Ev \end{bmatrix}_q$	N 3 O $\begin{bmatrix} +5 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -5 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-1}$	N 2 O $\begin{bmatrix} +5 & +12 \\ 4 & 0 \\ 0 & -4 \\ 1 & 16 \end{bmatrix}_{0}$
15.	Stopnie utlenienia $SU = (\Sigma Qr - Ev) / nr$	**N**: (+5) – 0 = V **O**: [(+18) – 24)]/3 = -6/3 = -II	**N**: (+5) – 1 = IV **O**: [(+12) – 26)]/2 = -4/2 = -II
16.	Wartościowość elektronowa, $LEw = (\lvert q+Ez+\rvert + \lvert Ez-\rvert)/nr$	**N**: 5+0 = V **O**: (1 + 5)/3 = 6/3 = II	**N**: 4+0 = IV **O**: (0 + 4)/2 = 4/2 = II

* w anionie NO_3^- wszystkie wiązania N–O są równocenne, podobnie jak w cząsteczce NO_2, pokazano po jednej ze struktur rezonansowych, ilustrujących obecność 1 wiązania π. [http://www.kchn.pg.gda.pl/didactics/vsepr.pdf https://www.austincc.edu/mohan/documents/Ch09_Sample_Exercise]

Objaśnienia do Tabeli 1:

$LwpE = ½ \Sigma Ev – 4n – m$

$Lp\sigma = n + m$

$L_P = ½ \Sigma Ev – 3n$

$Lp\pi = 4 – L_P = 4 + 3n – ½ \Sigma Ev$

przy czym zgodnie z ujęciem w metodzie VSEPR przyjmujemy, że z atomem centralnym drobiny (tu: azot) jest związanych **n** ligandów (tu: tlen) oraz **m** atomów wodoru H (tu: brak), stąd **n = 3** dla NO_3^- oraz **n = 2** dla NO_2, zaś **m = 0** dla obu drobin.

Liczba wszystkich elektronów wiązań dwuelektronowych w całej drobinie wynosi:

$2·(Lp\sigma + Lp\pi)$,

natomiast liczba elektronów wolnych par wszystkich ligandów równa jest:

$\Sigma Ev – 2·(Lp\sigma + Lp\pi + LwpE)$

Pierwsze z równań pokazuje, iż anion NO_3^- – jako układ 1 rdzenia azotu [N+5], 3 rdzeni tlenu [O+6] i łącznie 24 elektronów walencyjnych różni się formalnie obecnością 1 ligandu tlenkowego więcej od cząsteczki NO_2 jako układu 1 rdzenia azotu [N+5], 2 rdzeni tlenu [O+6] i łącznie 17 elektronów walencyjnych, ale jednocześnie zawiera o 1 elektron mniej niż łącznie drobiny opisane wzorami NO_2 i O^{2-}. Zwróćmy przy tym uwagę, iż notacja oparta na konwencji prof. Górskiego pozwala także na wygodny zapis macierzowy dla elektronu, gdzie w wierszu nr 4 liczba $Ev = 1$ symbolizuje jednostkowy ujemny ładunek elementarny. Drugie równanie ujmuje symbolicznie fakt, iż w środowisku kwaśnym nie może istnieć wolny jon O^{2-}, który w tej sytuacji funkcjonuje w cząsteczce wody jako rdzeń centralny tlenu [O+6], otoczony 8 elektronami walencyjnymi i oddziałującymi z nim 2 rdzeniami wodoru [H+1], czyli protonami.

Zsumowanie obu równań daje znajome równanie połówkowe redukcji jonu $\mathbf{NO_3^-}$ do cząsteczki $\mathbf{NO_2}$:

$$\mathbf{NO_3^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O}$$

$$\begin{bmatrix} +5 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -5 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-1} + 2\begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +5 & +12 \\ 4 & 0 \\ 0 & -4 \\ 1 & 16 \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_{0}$$

Powyższy zapis przejrzyście wyraża fakt, że układ indywiduów symbolizowanych wzorami NO_3^- i 2 H^+ jest uboższy o 1 elektron niż układ opisany symbolicznie jako

eprasa.pl 299f9a060b

NO_2 i H_2O. W pierwszym przypadku mamy zbiór złożony z 1 rdzenia azotu [N+5], 3 rdzeni tlenu [O+6] i 2 rdzeni wodoru [H+1] oraz łącznie 24 elektronów walencyjnych, zaś w drugim – zbiór złożony z 1 rdzenia azotu [N+5], 3 rdzeni tlenu [O+6] i 2 rdzeni wodoru [H+1] oraz łącznie 25 elektronów walencyjnych. Stąd potrzebny jest tenże dodatkowy 1 elektron po stronie substratów reakcji.

Jednocześnie miedź metaliczna, reprezentowana przez atom miedzi, to układ 1 rdzenia miedzi [Cu+11] ze swoimi 11 elektronami walencyjnymi. Jest to zbiór cząstek bogatszy o 2 elektrony od kationu Cu^{2+}, czyli układu 1 rdzenia [Cu+11] i 9 elektronów walencyjnych. Po uwzględnieniu utraty 2 elektronów przez atom miedzi, co wyraża równanie (znane jako równanie połówkowe utleniania):

$$\mathbf{Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-}$$

widzimy, że mogą one zostać dostarczone 2 anionom NO_3^-, które przekształcą się w 2 drobiny NO_2, zatem zbilansowane równanie reakcji wyjściowej przybiera formę:

$$\mathbf{2\,NO_3^- + 4\,H^+ + Cu \rightarrow}$$

$$2\begin{bmatrix} +5 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -5 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-1} + 4\begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} + \begin{bmatrix} +11 \\ 0 \\ 0 \\ 11 \end{bmatrix}_{0} =$$

$$\mathbf{\rightarrow 2\,NO_2 + 2\,H_2O + Cu^{2+}}$$

$$= 2\begin{bmatrix} +5 & +12 \\ 4 & 0 \\ 0 & -4 \\ 1 & 16 \end{bmatrix}_{0} + 2\begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_{0} + \begin{bmatrix} +11 \\ 0 \\ 0 \\ 9 \end{bmatrix}_{+2}$$

Interpretując poszczególne elementy zapisu, odnośnie podziału elektronów walencyjnych pomiędzy rdzenie zauważmy, iż parametr E*v* (wiersz nr 4 w macierzy) w koncepcji prof. Górskiego dotyczy de facto zbiorów rozłącznych elektronów walencyjnych wokół rdzeni – odzwierciedla bowiem założenie o umownym traktowaniu ligandów tlenkowych jako jonów u ładunku -2, zaś centrum ich koordynacji jako rdzenia azotu o ładunku +5. Różnica wartości wiersza nr 1 i wiersza nr 4 w danej kolumnie, przeliczona na pojedynczy rdzeń, odpowiada wartości stopnia utlenienia danego pierwiastka. Jednocześnie wiersze nr 2 i 3 dotyczą parametrów E*z*+ i E*z*-, czyli ładunków elementarnych obu znaków, wnoszonych do połączenia chemicznego wiążącego przez ligandy. Stąd też dla jonu azotanowego(V) liczba E*z*+ wynosi 6 i oznacza ona łącznie 3 pary elektronowe od 3 ligandów O(-2), tj. po 2 elektrony wnoszone przez każdy z nich.[2)]

Prosty bilans elektronowy, oparty na stopniach utlenienia pojedynczych atomów, pozwala zbilansować reakcję metalicznej miedzi ze stężonym kwasem azotowym(V), lecz dostarcza bardzo ubogich podstaw do zrozumienia istoty tego procesu redoks. Zapis przebiegu reakcji za pomocą symboli $\mathbf{N^V}$ **i** $\mathbf{N^{IV}}$ jest wyłącznie pomocniczą, roboczą notacją, a symbolika ta oderwana jest od elektronowej budowy drobin ulegających przekształceniom. Przede wszystkim w reakcji z miedzią metaliczną utleniaczem nie jest abstrakcyjny atom azotu „plus pięć", ale określony układ cząstek w postaci anionu azotanowego(V) w środowisku kwaśnym (stąd także udział protonów). Preferowanie interpretacji reakcji utleniania i redukcji z uwzględnieniem całych zespołów reagentów było zalecane już wcześniej w dydaktyce chemii (m.in. [7]), gdyż sposób ten daje pełniejszy obraz danej przemiany. Dodatkowo o wiele szersze stają się: sam kontekst chemiczny zagadnienia procesów redoks, jak i możliwe do zrealizowania cele dydaktyczne, niż w przypadku jedynie ćwiczeń rachunkowych w dobieraniu współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji.

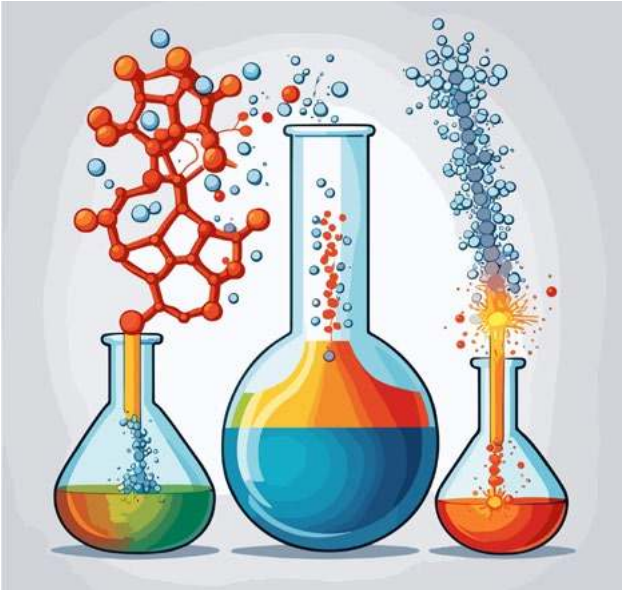


Foto – Dreamstime

Zastanówmy się nad dalszymi możliwościami, jakie stworzyła analiza budowy reagujących substancji metodą VSEPR oraz spojrzenie na drobiny jako na ulegające zmianom układy rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych. Zwykle w szkolnej praktyce omawia się rozmaite struktury przestrzenne i typy wiązań na serii przykładowych cząsteczek, ale rzadko wykorzystuje się tego typu dane do porównania różnych cząsteczek jako substratów i produktów konkretnej reakcji. Wśród zestawionych w Tabeli 1 wyników otrzymanych dla drobin NO_3^- i NO_2 zaprezentowano m.in. graficzne interpretacje elektronowej budowy tych układów w postaci zbiorów elektronów walencyjnych przynależnych do rdzeni atomowych azotu oraz tlenu. Celem tego zestawienia jest próba pokazania obrazu reagentów i efektu ich przemian chemicznych, do jakiego prowadzą możliwe do zastosowania na lekcjach szkolnych sposoby opisu cząsteczek i występujących w nich wiązań.

W ujęciu uwzględniającym wnioski z metody VSEPR, w anionie NO_3^- rdzeń azotu „posiada" 8 elektronów jako wspólnych z rdzeniami tlenu na potrzeby wiązań kowalencyjnych, reprezentowanych przez 4 wiązania zlokalizowane: 3 typu σ oraz 1 typu π. Ponieważ w wiązania te został zaangażowany komplet 5 elektronów walencyjnych atomu azotu, to wartościowość elektronowa azotu wynosi V.

Podejście prof. Górskiego i oparty na nim zapis macierzowy akcentują brak elektronów walencyjnych azotu w otoczeniu jego rdzenia [N+5], jako że w tej konwencji

eprasa.pl 299f9a060b

elektrony te uznajemy za wykorzystane na potrzeby połączeń z bardziej elektroujemnym tlenem, traktowanym jako 3 ligandy O(-2), stąd liczba E*v* = 24 dla tlenu (wiersz nr 4 macierzy). Liczba E*v* = 0 dla azotu jest spójna z jego konwencjonalną wartością stopnia utlenienia równą V. W tym ujęciu liczba 8 elektronów wokół rdzenia azotu, czyli oktet, nie pojawia się w sposób jawny, jakkolwiek wynika ona z maksymalnej pojemności powłoki L azotu[3)] (pierwiastki II okresu nie biorą udziału w strukturach ponadoktetowych, w przeciwieństwie np. do siarki lub fosforu w drobinach PCl_5, SF_6, itp. – z tego samego powodu ligandy tlenkowe również odpowiadają rdzeniom tlenu otoczonym oktetem elektronowym).

Tak więc zbiór wszystkich elektronów anionu NO_3^- może być według jednej z konwencji przedstawiony (Tabela 1, wiersz nr 11) jako dwa zbiory rozłączne liczące 0 (rdzeń azotu) oraz 24 elektrony (3 rdzenie tlenu), zaś w innej konwencji (Tabela 1, wiersz nr 12) – w postaci dwóch zbiorów z częścią wspólną, liczącą 8 elektronów, oraz zbiorem pozostałych 16 elektronów wolnych par atomów tlenu (uwzględnianych we wzorach struktur rezonansowych, Rys. 1):

NO_3^- jako [N+5] + 3{[O+6],(8e-)}

NO_3^- jako [N+5] + 8e- + 3[O+6] + 16e-

Pierwszy obraz sprowadza się do potraktowania wiązań jako jonowych, czyli grupowania elektronów od razu w myśl reguł obliczania stopni utlenienia, co może ułatwić bilanse masy i ładunku. Drugie ujęcie opisuje ten sam układ rdzeni i elektronów z potraktowaniem ich oddziaływań jako zlokalizowanych wiązań kowalencyjnych, zatem z wyróżnieniem uwspólniania elektronów. Uwzględnienie kierunku polaryzacji wiązań pozwala przejść do poprzedniego ujęcia.

Podobnie można zilustrować zbiór 17 elektronów w cząsteczce NO_2:

NO_2 jako {[N+5],(1e-)} + 2{[O+6],(8e-)}

NO_2 jako [N+5] + 1e- + 6 e- + 2[O+6] + 10 e-

Wg metody VSEPR liczba par wiążących w cząsteczce NO_2 wynosi 3 (2 pary wiązań typu σ i para wiązania typu π). Zatem mamy tu 6 elektronów rdzenia azotu wspólnych z rdzeniami tlenu oraz 1 elektron niesparowany, co daje łącznie 7 elektronów, które mogłyby być uznane za chemicznie związane z rdzeniem azotu (czyli pozostałe 10 elektronów wykazuje zaniedbywalne prawdopodobieństwo oddziaływania z rdzeniem azotu i może być uznane za elektrony wolnych par tlenu – por. struktury rezonansowe na Rys. 3). Ze względu na to, że spośród 5 elektronów walencyjnych atomu azotu jego 4 elektrony zaangażowane są w wiązania azot-tlen, wartościowość elektronowa azotu wynosi IV (zob. Tabela 1, wiersze nr 11, 16). Jednocześnie opis cząsteczki NO_2 w konwencji rdzeń centralny-ligandy wskazuje na 1 elektron walencyjny w otoczeniu elektronowym rdzenia [N+5], co jest zgodnie ze stopniem utlenienia azotu równym IV (zob. Tabela 1, wiersze nr 11, 15). Jak już wspomniano, obecność tego niesparowanego elektronu jest wykrywalna doświadczalnie, gdyż wiążą się z nią paramagnetyczne właściwości cząsteczki NO_2.

Dyskusja i uwagi

W jonie azotanowym(V) azot wykorzystywał do połączeń z trzema atomami tlenu komplet swoich 5 elektronów walencyjnych. W ditlenku azotu do utworzenia wiązań z dwom atomami tlenu wykorzystane zostały tylko 4 elektrony azotu. Formalizm oparty na stopniach utlenienia mógłby sugerować prosty schemat: $N^V + e^- = N^{IV}$. Skorzystajmy jednak z wyników porównania całych układów cząstek przed i po reakcji chemicznej. Skutkiem netto tej reakcji w przeliczeniu na pojedynczą drobinę zawierającą azot była utrata przez układ NO_3^- 7 elektronów i jednego rdzenia tlenu [O+6], który po przyłączeniu dodatkowego elektronu pochodzącego z otoczenia elektronowego rdzenia metalicznej miedzi oraz 2 jonów wodorowych (czyli rdzeni [H+1]) utworzył cząsteczkę wody.

Nasuwa się więc wniosek, że opisu procesu redukcji jonu azotanowego(V) nie powinno się sprowadzać do przyłączenia 1 elektronu przez azot, ale ujmować wraz z efektywnym odłączeniem się jednego rdzenia tlenu oraz dodatkowo 7 elektronów. Po reakcji zmieniła się liczba elektronów wokół rdzenia azotu tworzących wiązania chemiczne z rdzeniami tlenu, wskutek czego w pozostałym układzie, czyli w cząsteczce NO_2, jeden z elektronów walencyjnych pozostał niesparowany.

Należy zachować jednak ostrożność, aby interpretując proces na podstawie znajomości stanu początkowego i końcowego nie popaść w spekulacje odnośnie do drogi (mechanizmu) całej przemiany. Oto bowiem nie sposób teoretycznie wykazać, czy któryś z poniższych hipotetycznych wariantów przebiegu reakcji jest realny, mimo że oba dają prawidłowy bilans masy i ładunku:

– odłączenie atomu tlenu od NO_3^- i przeniesienie na ten atom tlenu elektronu od układu $[NO_2]^-$, a następnie protonów pochodzących ze środowiska reakcji:

$$NO_3^- = [NO_2]^- + O$$

$$[NO_2]^- + O + e^- = NO_2 + O^{2-}$$

$$2\,H^+ + O^{2-} = H_2O$$

– odłączenie jonu tlenkowego, a potem przyłączenie do niego 2 protonów, zaś elektronu do układu $[NO_2]^+$:

$$NO_3^- = [NO_2]^+ + O^{2-}$$

$$2\,H^+ + O^{2-} = H_2O$$

$$[NO_2]^+ + e^- = NO_2$$

Stąd też zadań polegających na bilansowaniu równania jakiejś reakcji, gdzie dane zawarte we wzorach chemicznych substratów i produktów umożliwiają prawidłowe wyrażenie stosunków ilościowych pomiędzy konkretnymi reagentami oraz porównywanie zmian w składzie i budowie drobin przed i po rekcji, nie można wykorzystywać „przy okazji" do formułowania poleceń o ustalenie mechanizmu danej reakcji. Warto uświadomić uczniom, że na mechanizm składać może się wiele elementarnych reakcji,

eprasa.pl 299f9a060b

z udziałem licznych pośrednich produktów nieobecnych formalnie w równaniu sumarycznym, toteż wgląd w przebieg takiego procesu wymaga wszechstronnych badań eksperymentalnych, wykonywanych różnorodnymi metodami. Nie sposób odkryć i potwierdzić mechanizmu złożonych reakcji wyłącznie „na papierze".

Również zapisy równań połówkowych reakcji redoks lub innych hipotetycznych reakcji składowych całych tych procesów są wyrazem użytecznego, formalnego rozbicia równania reakcji sumarycznej na poszczególne etapy bilansowania, a nie na akty elementarne. Podkreślmy natomiast, że ogromna waga informacji tkwiącej w każdym poprawnym równaniu reakcji polega na ścisłym, ilościowym ujęciu zmian składu chemicznego reagentów poprzez bilanse masy i ładunków.

Zwróćmy ponadto uwagę, iż sama zmiana liczby elektronów tworzących wiązania danego rdzenia z innymi rdzeniami nie zawsze musi oznaczać utlenianie lub redukcję. Oto gdy z amoniaku tworzy się jon NH_4^+, azot nie zmienia stopnia utlenienia, chociaż liczba elektronów zaangażowanych w wiązania z obcymi rdzeniami zwiększa się z 3 do 5, podobnie jak np. w przekształceniu NO_2^-/NO_3^-.

W porównaniu z atomem azotu, czyli układem [N+5],(5e-), w przypadku amoniaku 3 rdzenie wodoru dostarczyły po 1 dodatkowym elektronie do całego układu, natomiast w jonie NH_4^+ dzięki wolnej parze elektronowej rdzenia azotu może się do niego przyłączyć czwarty rdzeń [H+1]. Dopiero jednak wiedza o kierunku polaryzacji wiązań umożliwia dalszy etap interpretacji – o ile bardziej elektroujemny w stosunku do azotu tlen ma większą tendencję ściągania ku sobie gęstości elektronowej, o tyle mniej elektroujemny wodór zachowuje się odwrotnie – oddaje częściowo swoją gęstość ku rdzeniowi azotu. Dlatego zaangażowanie elektronów azotu w połączenie z kolejnym rdzeniem, który ma mniejszą elektroujemność, nie odbiera elektronów z otoczenia rdzenia azotu, w przeciwieństwie do reakcji ze zmianą liczby oddziałujących z azotem rdzeni tlenu. Tutaj właśnie włączamy do rozważań pojęcia utleniania i redukcji, bo tylko w kontekście polaryzacji wiązań (choćby tylko minimalnej) mają one sens. Na przykład przemiana, w której anion NO_3^- ulega przekształceniu w kation NH_4^+ jest natomiast procesem redukcji.[4)]

Pamiętajmy, że gdy stosujemy opis z użyciem stopni utlenienia, to tym samym akceptujemy założenie o umownym jonowym charakterze wiązań kowalencyjnych. Niczym innym bowiem, jak myśleniem w kategoriach jonów jest konwencja, zgodnie z którą na podstawie elektroujemności pierwiastków rozstrzygamy, czy dany elektron przypisać formalnie do jednego, czy do drugiego rdzenia. Ustalając konkretny stopień utlenienia azotu, np. V w NO_3^-, IV w NO_2 lub –III w NH_3, decydujemy o tym, jak „księgowane" są elektrony w całym układzie rdzeń azotu-inne rdzenie.

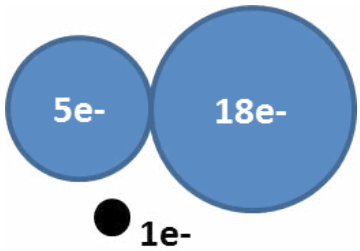
Nieraz jednak, wspominając o anionie azotanowym(V) – czyli jonie azotu na V stopniu utlenienia, zaś cząsteczkę amoniaku zaliczając do związków azotu –III, mówimy też o oktecie elektronowym zarówno w tymże jonie NO_3^-, jak też w cząsteczce NH_3. A przecież stosujemy wówczas konwencję uwzględniającą uwspólnianie elektronów, opartą na fakcie, iż wiązania azot-tlen oraz azot-wodór mimo iż spolaryzowane, są jednak kowalencyjne, a nie jonowe. Zatem pojęcie przynależności elektronów do rdzeni jest bardzo rozmyte i – podobnie jak sam elektron w ujęciu kwantowomechanicznym – dosłownie „znaczeniowo zdelokalizowane".

Jak zawsze przy posługiwaniu się stopniem utlenienia należy być czujnym, aby nie był on utożsamiany z ładunkiem cząstkowym rdzenia atomowego. Wprawdzie rozpatrywanie różnic elektroujemności pierwiastków prowadzi na ogół do poprawnego przewidywania kierunku polaryzacji wiązań, ale nawet wówczas są to tylko sugestie jakościowe odnośnie znaków ładunków rozdzielonych pomiędzy dane rdzenie, a nie dokładne informacje na temat stopnia separacji tych ładunków.

Istnieją ponadto przykłady na polaryzację wiązań odwrotną niż sugerowana przez porównywanie elektroujemności. Znany przypadek to cząsteczka CO, która jako dipol elektryczny ma dodatni biegun przy rdzeniu bardziej elektroujemnego tlenu. Z kolei moment dipolowy homoatomowej cząsteczki ozonu jest różny od zera z powodu nieliniowej geometrii tej drobiny i wpływu wolnych par elektronów, podczas gdy wobec identyczności rdzeni tlenu brak różnic w elektroujemności sugerowałby również brak momentu dipolowego.

Zastanówmy się jeszcze nad możliwością opisu anionu NO_3^-, w którym wokół rdzenia azotu chcielibyśmy formalnie zachować 5 elektronów walencyjnych, tak jak w obojętnym elektrycznie atomie, czyli pogrupować elektrony niejako wg konwencji „atomowej". Wówczas należałoby przyjąć, iż reszta 19 elektronów pozostaje poza otoczeniem elektronowym rdzenia azotu. Zbiór 18 elektronów walencyjnych i 3 rdzeni tlenu odpowiadałby 3 atomom tlenu, ale pozostałby jeszcze pojedynczy, nadmiarowy elektron, formalnie odpowiedzialny za ładunek całego jonu:

NO_3^- jako {[N+5], 5e-} + 3{[O+6], 6e-} + 1e-



Jednak w takim momencie trzeba zadać sobie pytanie, czy istnieją przesłanki doświadczalne wskazujące na cechy anionu NO_3^- jako układu z niesparowanymi elektronami. W rzeczywistości pomiary stwierdzają brak właściwości paramagnetycznych tej drobiny, zatem rozważany powyżej podział elektronów nie ma uzasadnienia w danych empirycznych. Warto przy tym dodać, że istnieje mało trwała cząsteczka tlenku azotu(VI): NO_3, czyli rodnik azotanowy, którego wzór wskazuje na odpowiedni układ rdzeni atomowych i 23 elektronów walencyjnych. Cząsteczka ta jest paramagnetyczna [11].

eprasa.pl 299f9a060b

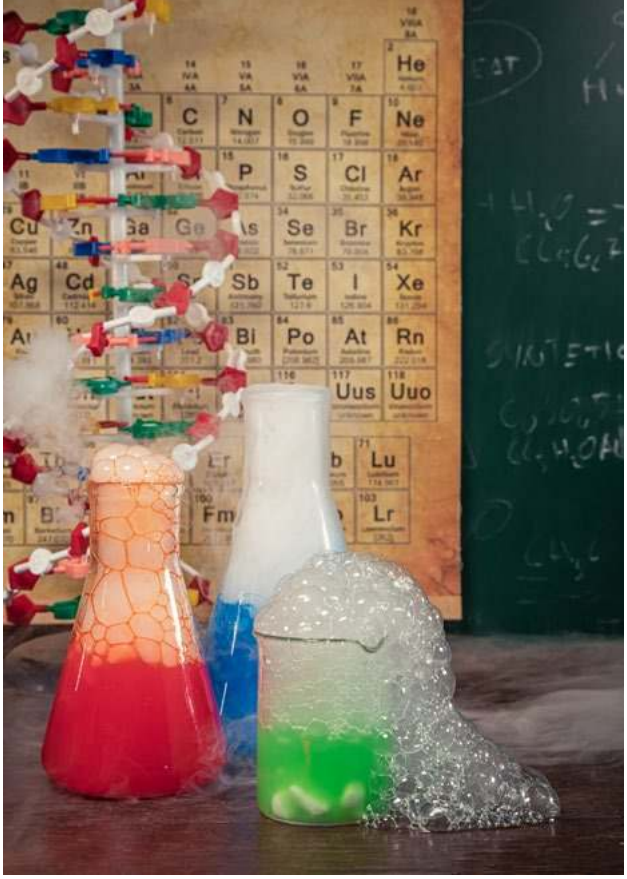


Foto – Dreamstime

Podsumowanie

Klasyczna pojedyncza reakcja redoks nie musi zostać potraktowana rutynowo jako jeden z wielu przykładów do zbilansowania, ale może stać się punktem wyjścia do zagłębienia się w budowę materii i jej przekształcenia. Taki kontekst pozwala zintegrować tematykę z kilku obszarów chemii, jak budowa elektronowa i struktura przestrzenna cząsteczek oraz ich zmiany w wyniku reakcji, rodzaje wiązań i ich istota chemiczna, położenie pierwiastka w układzie okresowym a jego właściwości, rozróżnienie między bilansem reakcji a jej mechanizmem. Można również podkreślić szereg mierzalnych efektów reakcji chemicznej, rzutujących np. na wyniki pomiarów momentu dipolowego cząsteczek, ich właściwości magnetycznych, które są powiązane z określonymi układami rdzeni atomowych i elektronów. Zbilansowanie całej reakcji dokonywane zaś jest przy okazji omawiania tych zagadnień, jako naturalny etap rozważań, konieczny do uzyskania całościowego obrazu przemiany chemicznej.

W kolejnych artykułach planujemy omówić również inne wybrane reakcje redoks z perspektywy odmiennej, niż ich typowo szablonowe ujęcie, z jakim uczniowie stykają się zazwyczaj na lekcjach chemii.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Komentarze uzupełniające

1) Jesteśmy świadomi, że w ramach danego ujęcia teoretycznego nie da się zinterpretować wszystkich aspektów obiektu fizycznego, zjawiska lub doświadczenia, zwłaszcza na poziomie edukacji szkolnej. Widzimy na przykład, iż funkcjonujące w dydaktyce chemii pojęcie wiązania chemicznego nie jest tożsame z pojęciem efektu wiążącego. Jednak naturalnym aspektem poszerzania wiedzy i przekazywania tej wiedzy jest właśnie obecność wielu dyskusyjnych kwestii.

2) Zwróćmy przy tej okazji uwagę, że rozszerzona notacja macierzowa, poprzez opis otoczenia elektronowego i ligandowego, w przejrzysty sposób rozróżnia sytuację, w której rozpatrywalibyśmy początkowo nieoddziałujące chemicznie następujące cząstki: 1 atom azotu i 3 atomy tlenu oraz 1 swobodny elektron od zbioru tych samych cząstek w anionie azotanowym(V). Zapis formalnej reakcji redukcji, prowadzącej od tych atomów do anionu byłby taki, że wierszach nr 2 i nr 3 wszystkich macierzy pojawiłyby się wartości zerowe, odzwierciedlające właśnie brak wzajemnych oddziaływań rdzeni, podczas gdy anion NO_3^- stanowi już układ związany dzięki połączeniom chemicznym**:**

$$\mathbf{N + 3\,O + e^- = NO_3^-}$$

$$\begin{bmatrix} +5 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_0 + 3\begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +5 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -5 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-1}$$

3) Zauważmy, że gdy konsekwentnie przeprowadzimy rozumowanie, w którym wychodzimy od zapisu konfiguracji powłoki L azotu: $2s^22p^3$, po czym w odniesieniu do cząsteczki NO_3^- i po uwzględnieniu oktetu elektronowego przechodzimy do konfiguracji: $2s^22p^6$, to dochodzimy do wniosku, że podświadomie opisujemy tu raczej wolny jon N^{3-}, a nie rdzeń [N+5], oddziałujący z 3 ligandami tlenkowymi poprzez wiązania kowalencyjne spolaryzowane, ale z pewnością nie jonowe.

4) Taki proces można zrealizować w reakcji z udziałem cynku, w której otoczenie elektronowo-ligandowe rdzenia azotu ulega całkowitej przebudowie:

$$4\,Zn + 10\,HNO_3 \rightarrow 4\,Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O$$

Utlenianie: $4\,Zn \rightarrow 4\,Zn^{2+} + 8e^-$

Redukcja: $NO_3^- + 10\,H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$

Literatura

[1] Roman Mierzecki, *Historia rozwoju pojęć utlenianie i redukcja*, Chemia w Szkole, 3(163)/1986 , s.117-122, 168.
[2] Tadeusz Michałowski, *Bilans elektronowy jako podstawa obliczeń w układach redoksowych*, dostępne online: http://www2.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book/31_k8_5_mich4_1_tmichalowski_m.pdf
[3] Anna Czerwińska, Andrzej Czerwiński, Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, Krzysztof Kuśmierczyk, *Chemia 2* , Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2020, s. 82.
[4] https://www.malecki.chemia.us.edu.pl/chemia-organiczna/utlenianie-redukcja/
[5] John McMurry, *Chemia organiczna tom 2*, Wydawnictwo PWN, Warszawa, 2020, s. 320, s. 410.
[6] Zbigniew Kęcki, *Kłopoty dydaktyczne z pojęciami utleniania i redukcji*, Chemia w Szkole, 3(163)/1986 s.138-142.
[7] Anna Galska-Krajewska, Krzysztof M. Pazdro, *Dydaktyka chemii,* Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1990, s.378.
[8] Adam Bielański, *Podstawy chemia nieorganicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2012, s.147.
[9] Andrzej Górski, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych i związków nieorganicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003. Dostępne online: https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4387/edition/4333
[10] Mariusz Łukaszewski, *Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzej Wincentego Górskiego jako źródło inspiracji dla nowych rozwiązań w szkolnych programach nauczania chemii*, Chemia w Szkole, 3 (2024) 18-29.
[11] Apostolos Kalemos, *The nature of the chemical bond in NO_3, neutral and anion*, Theoretical Chemistry Accounts (2020) 139:50.

eprasa.pl 299f9a060b

Żarłoczny roztwór

Marek Ples

Pozorny paradoks

Czy jesteśmy w stanie schować coś w naczyniu, jeśli rozmiar tego przedmiotu jest większy niż pojemność naczynia? Wydaje się to niemożliwe.

Czy aby na pewno? Pomyślmy. Po chwili zastanowienia dojdziemy do wniosku, że aby dokonać tego wyczynu wystarczy jedynie poprzemieszczać odpowiednio cząstki „chowanego" przedmiotu. Zadanie w dalszym ciągu wydaje się, jeśli nawet teoretycznie możliwe, to jednak bardzo trudne. Z pomocą przyjdzie nam chemia.

Dzięki reakcji elektrochemii łatwo upchniemy stosunkowo duży fragment tego ostatniego w niewielkiej zlewce.

Czego potrzebujemy?

Na szczęście potrzebne substancje są łatwe do zdobycia:

- siarczan(VI) miedzi(II), pentahydrat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,
- glin Al – w postaci spożywczej folii aluminiowej,
- chlorek sodu NaCl – sól kuchenna.

Siarczan(VI) miedzi(II) jako sól metalu ciężkiego może być szkodliwy. Trzeba zachować ostrożność jak zawsze przy pracy z chemikaliami.

Z uwodnionym siarczanem(VI) miedzi(II) spotkaliśmy się już w przypadku żartobliwej, ale udanej próby zważenia jego koloru [1]. Sól ta występuje zwykle w postaci dobrze wykształconych, niebieskich kryształów (Fot. 1).

Jako glin świetnie nada się zwykła spożywcza folia aluminiowa. Zdobycie chlorku sodu także nie jest żadnym problemem w kuchni.

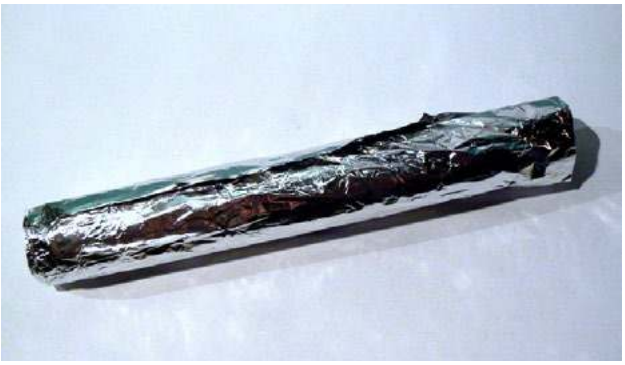
Fot. 1 – Kryształy uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II)

Doświadczenie

Musimy przygotować 100 cm^3 10% roztworu siarczanu(VI) miedzi(II). Ciecz ma piękny niebieski kolor (Fot. 2).

Fot. 2 – roztwór siarczanu(VI)

Z folii aluminiowej zwijamy rulon o długości około 30 cm. Jego średnica powinna być nieco mniejsza od średnicy zlewki (Fot. 3).



Fot. 3 – Odpowiednio przygotowana folia aluminiowa

Jak widać, zwój aluminiowej folii ma rzeczywiście dużo większe rozmiary niż naczynie z płynem (Fot. 4).

Zanurzamy dolną część rulonu w roztworze soli miedzi. Nie powoduje to żadnych widocznych zmian. Po dodaniu kilku cm^3 nasyconego w temperaturze pokojowej roztworu chlorku sodu reakcja rozpoczyna się prawie natychmiast. Glin jest energicznie roztwarzany, a temperatura cieczy się podnosi. Po kilku minutach nie pozostaje prawie żaden ślad srebrzystego metalu, za to w zlewce pojawia się pewna ilość brunatnoczerwonej zawiesiny, a następnie osadu (Fot. 5)

eprasa.pl 299f9a060b

Fot. 4 – Zestaw doświadczalny

Fot. 5 – Końcowa faza doświadczenia; glin prawie całkowicie roztworzony

Nic, oprócz niewielkiej ilości pary wodnej, nie opuściło zlewki, więc udało nam się – zmieściliśmy spory kawałek glinu w niewielkiej zlewce!

Wyjaśnienie

Dla zrozumienia zachodzącego tutaj procesu ważna jest znajomość szeregu napięciowego metali.

Szereg napięciowy metali, zwany inaczej szeregiem elektrochemicznym, to po prostu zestawienie pierwiastków chemicznych o właściwościach metalicznych, według ich standardowego potencjału redukcji E^0 [2] [3]. Punktem wyjścia jest tutaj elektroda wodorowa, której potencjał standardowy przyjmuje się umownie za zero. Przykładowy szereg elektrochemiczny, według wzrostu wartości E^0, przedstawia się następująco :

Li<K<Na<Ca<Mg<Al<Mn<Zn<Cr<Fe<Cd<Co
<Ni<Sn<Pb<**H**<Sb<Bi<Cu<Ag<Hg<Pt<Au

Wodór – nie posiadający oczywiście w standardowych warunkach własności metalicznych – został zaznaczony kolorem czerwonym. Należy pamiętać, że metal jest tym bardziej aktywny chemiczne, im jego potencjał standardowy jest niższy. Zauważmy, że rzeczywiście tak jest; po lewej zgrupowały się bardzo reaktywne metale, jak na przykład lit Li i potas K, po prawej zaś metale szlachetne, takie jak srebro Ag, platyna Pt i złoto Au. Musimy też pamiętać zasadę, według której w przeważającej ilości przypadków metal bardziej aktywny wypiera z roztworu mniej aktywny, przy czym sam przechodzi do roztworu w postaci kationu.

Glin jest dużo aktywniejszy od miedzi, powinien więc energicznie wypierać z roztworu ten metal. Dlaczego początkowo nie obserwujemy żadnej reakcji? Otóż glin jest metalem tak aktywnym, że nawet w temperaturze pokojowej jego powierzchnia pokrywa się cieniutką, niewidoczną dla oka nieprzepuszczalną warstwą tlenków i wodorotlenków. Warstwa ta broni dostępu do metalicznego glinu dwudodatnim jonom miedziowym Cu^{2+} występującym w roztworze. Nazywamy to pasywacją.

Sytuacja zmienia się drastycznie, gdy w układzie pojawią się jony chlorkowe powstałe w dysocjacji chlorku sodu. Chlorki niszczą ochronną warstwę tlenków glinu i wtedy rozpoczyna się właściwa reakcja: glin jest roztwarzany, po czym wytrąca się z roztworu pod postacią nierozpuszczalnych związków, zaś jony miedzi przechodzą w atomy [4]. Wytrącona metaliczna miedź zbiera się na dnie w postaci ciemnoczerwonego osadu.

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

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora

Literatura:

[1] Ples M., Ile waży błękit?, Chemia w Szkole, 2 (2023), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 43-44
[2] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wyd. VI, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2013
[3] Pajdowski L., *Elektrolity*, *Elektrochemia*, w: *Chemia Ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999, str. 231-290
[4] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, 1997, str. 28-29

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Amoniak i sole amonowe – część 3
- Sprawozdania z Krajowej i Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

eprasa.pl 299f9a060b

Organella pęcherzykowe w komórce

Rafał Simon
Marta Wąsik

Peroksysomy to owalne mikrociałka o średnicy 0,2-1,8 mikrometra, występujące w komórkach roślin i zwierząt, obłonione pojedynczą błoną komórkową, pozostające w bezpośrednim kontakcie z błonami chloroplastów i mitochondriów. Zostały odkryte i opisane w latach 60-tych XX wieku przez Christiana de Duve, który w roku 1974 otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizjologii i medycyny.

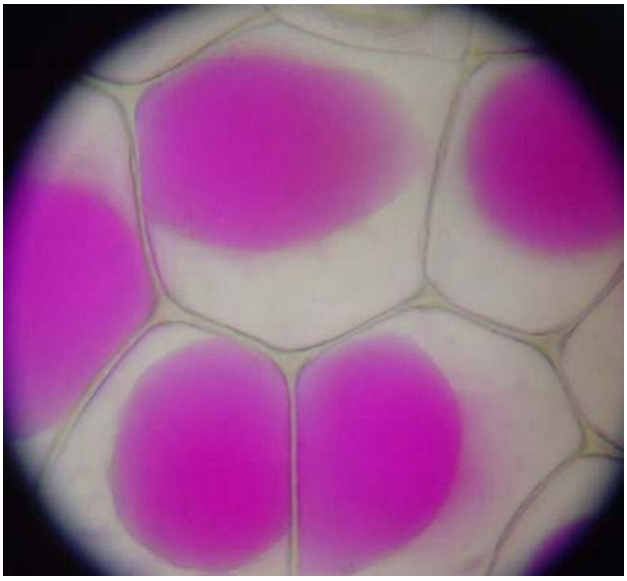
Peroksysomy zawierają enzymy katalizujące te reakcje chemiczne, w których realizuje się oddychanie komórkowe, czyli reakcje utleniania związków organicznych. W procesach tych powstają wolne rodniki i cząsteczki reaktywnego nadtlenku wodoru, który jest następnie wykorzystywany do unieszkodliwienia niektórych związków. Z kolei szkodliwy nadtlenek wodoru jest rozkładany w tych organellach przy udziale enzymu katalazy.

Peroksysomy zawierają także inne enzymy: peroksydazę i oksydazę moczanową. W organellach tych zachodzi synteza niektórych fosfolipidów jako składników osłonek mielinowych izolujących aksony neuronów. Istotne jest to, że zaburzenia w pracy peroksysomów mogą prowadzić do chorób neurodegeneracyjnych.

Szczególnie licznie peroksysomy występują w komórkach wątroby i kanalików nerkowych, gdzie neutralizują i wydalają etanol. Ich inne funkcje chemiczne dotyczą beta-oksydacji kwasów tłuszczowych (jako substancji pochodzących z mitochondrium), a także syntezy ketokwasów, cholesterolu, nienasyconych kwasów tłuszczowych i glukoneogenezy (przekształceniu niecukrowych prekursorów, np. tłuszczów w glukozę), metabolizmu kwasów żółciowych i degradacji leukotrienów – lipidów związanych z układem immunologicznym. Szacuje się, iż w peroksysomach zachodzi około 50 reakcji katabolicznych i anabolicznych.

Dla odróżnienia od peroksysomów, **glioksysomy** są organellami występującymi tylko w komórkach roślinnych zawierających lipidy jako materiał zapasowy, np. w nasionach roślin oleistych czy w ziarnach pyłku. Mają kształt okrągły lub owalny o średnicy 0,1-1,5 mikrometra. Oprócz katalazy i oksydaz zawierają także enzymy cyklu glioksalowego (stąd ich nazwa, cyklu kwasu cytrynowego (cyklu Krebsa) i pośredniczą w przemianie tłuszczów w węglowodany.

Wakuole (wodniczki), czyli organelle stanowiące nieplazmatyczny składnik komórki, występują głównie w komórkach roślin, grzybów, glonów, pierwotniaków i niektórych zwierząt. Ich nazwa ma źródło w języku łacińskim i oznacza „pusty" obiekt.



Fot. 1. Wodniczki (zabarwione) wewnątrz komórek. Pole widzenia – ok. 450 μm. https://pl.wikipedia.org/wiki/Wakuola. Licencja Wikimedia Commons.

Otaczająca wakuole białkowo-lipidowa błona, nazywana tonoplastem, stanowi część układu endomembran w komórkach, pełniąc istotną rolę w transporcie między roztworem wewnątrzkomórkowym (cytozolem) a wnętrzem wakuoli. W błonie tej występują tworzące kanały białka, uczestniczące w transporcie wody – tzw. akwaporyny.

W skład wypełniającego wakuole soku komórkowego wchodzi woda oraz różnorodne związki nieorganiczne i organiczne. Do nieorganicznych zaliczamy azotany, fosforany, siarczki, siarczany i chlorki potasu, sodu, wapnia, magnezu, cynku oraz żelaza.

Substancje organiczne to głównie kwasy: szczawiowy, jabłkowy, winowy, cytrynowy, cukry, substancje pektynowe, aminokwasy, białka rozpuszczalne, nikotyna, kofeina, teina, teobromina, digitalina, strofantyna, solanina, garbniki (u dębu i w liściach herbaty), a także barwniki.

Barwnikami charakterystycznymi dla wakuol są: żółte (flawony), brązowe (flobafeny) oraz czerwono-niebiesko-fioletowe (antocyjany), nadające barwy kwiatom i owocom. W soku komórkowym wakuoli zawarte są także ciała stałe: głównie kryształy trudno rozpuszczalnego w wodzie szczawianu wapnia, także nierozpuszczalne, bezpostaciowe lub krystaliczne białka (w komórkach nasion). Poza tym mogą tam występować substancje takie, jak: gumy, śluzy, oleje, żywice i kauczuk, jak to ma miejsce np. u ostromlecza, mniszka czy maku. Sok komórkowy zawiera także zbędne produkty metabolizmu i różne toksyny, które mogą ulec recyklizacji. Przykładem takiej toksyny jest kolchicyna u ziemowita jesiennego.

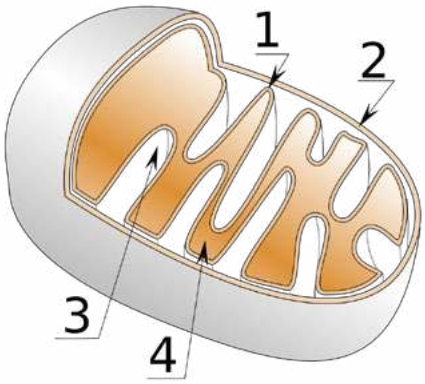
eprasa.pl 299f9a060b

Wakuole roślinne mogą także zawierać substancje obronne przed roślinożercami, np. gorzki glikozyd absyntynę w liściach piołunu. Ponadto wakuole są bogate w enzymy hydrolityczne (hydrolazy), do których należą proteazy, rybonukleazy, glikozydazy, biorące udział w nekrozie i apoptozie komórki macierzystej. W soku komórkowym wakuoli mogą być także zawarte tzw. atraktanty przywabiające zwierzęta do zapylania i rozsiewania nasion. Co więcej, w wakuolach zawarte są także białka obronne: chitynaza i lizozym – o charakterze enzymu hydrolitycznego rozkładającego peptydoglikan ściany komórkowej bakterii. Sok komórkowy wakuoli pełni również istotną rolę w utrzymaniu ciśnienia osmotycznego w komórce.

Prawie wszystkie komórki eukariotyczne (rośliny, grzyby, protisty i zwierzęta) zawierają organelle zwane **mitochondriami**. Są one miejscem tlenowego oddychania komórkowego a zarazem transformacji energii chemicznej z pokarmów w energię, którą dysponuje ATP. Są to niewielkie organella komórkowe o rozmiarach 0,5-6 mikrometrów, kuliste, elipsoidalne lub cylindryczne, skupione w cytoplazmie, powielające się przez podział już istniejących (czyli nigdy nie powstają *de novo*). Podział ten następuje przez przewężenie, podobnie jak u bakterii. W jednej komórce może być ich od 20 do 100 tysięcy (np. ponad 1000 w wątrobie), w zależności od zapotrzebowania na energię, zatem szczególnie dużo jest ich w organach młodych, szybko rosnących i rozwijających się. Mitochondria po raz pierwszy zostały odkryte w tkankach zawierających ich szczególnie ogromne ilości – w mięśniach owadów.

Od strony strukturalnej każde mitochondrium otoczone jest dwiema błonami komórkowymi o nieco innym składzie niż błony komórkowe innych organelli, zbliżonymi budową do tej, jaka charakteryzuje królestwo prokariontów, określanych tradycyjną nazwą *Monera*. Zawarte w błonie zewnętrznej białka – poryny, tworzą kanały zapewniające transport wielkocząsteczkowych substancji.

Enzymem markerowym (znacznikowym) zewnętrznej błony komórkowej jest oksydaza monoaminowa (MAO). Wewnątrz mitochondrium występują dwa przedziały: przestrzeń międzybłonowa i macierz mitochondrium (matrix). Macierz jest przedziałem ograniczonym błoną mitochondrialną wewnętrzną i zawiera enzymy cyklu Krebsa (syntaza cytrynianowa), oksydacji tłuszczów, cyklu mocznikowego, które rozkładają cząsteczki zawarte w pokarmie, biorą udział w syntezie steroidów i hemu. Obecne są także lipidy, DNA, cząsteczki tRNA, rybosomy typu prokariotycznego.



Rys. 1. Budowa mitochondrium: 1) membrana wewnętrzna, 2) membrana zewnętrzna, 3) grzebień mitochondrialny, 4) matrix mitochondrialna. CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=516859

Błona mitochondrialna wewnętrzna charakteryzuje się selektywną przepuszczalnością dla niektórych substancji, a ponadto tworzy wewnętrzne wypukłości, które zwiększają powierzchnię czynną (oddechową) mitochondrium. Na tej strukturze zawarte są specjalne kompleksy białkowe (cytochromy, gdzie zachodzi łańcuch oddechowy) i białka enzymatyczne oraz oksysomy (grzybki mitochondrialne produkujące ATP). Słowem, znajduje się tu cała „elektrownia energii komórki".

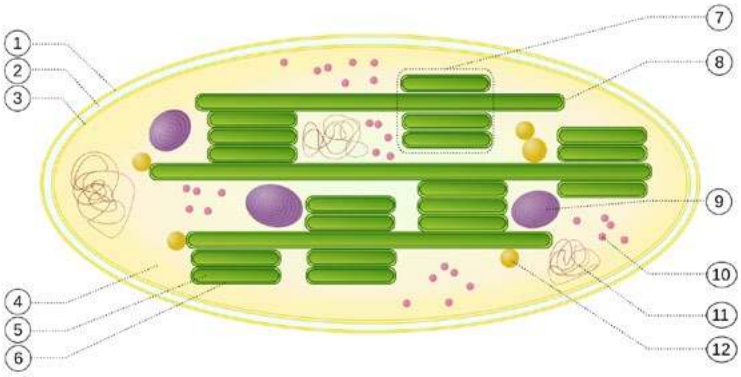
Każde mitochondrium w komórce ssaka zawiera 5-10 identycznych kolistych cząsteczek DNA, które replikują się niezależnie od DNA w jądrze komórkowym. Zachodzi jednak przeniesienie (transfer) informacji z DNA mitochondrialnego do jądrowego. DNA to koduje od kilkunastu do kilkudziesięciu białek, szczególnie enzymów cyklu Krebsa, a także rRNA i tRNA.

Co ciekawe, mitochondria dziedziczymy zawsze po matce. Mutacje w mitochondrialnym DNA zdarzają się znacznie częściej niż w jądrowym i nie ma tam sprawnych mechanizmów naprawczych, dlatego nagromadzenie mutacji może wpływać szkodliwie na funkcjonowanie mitochondriów. Nieszczelne mitochondria i wydostawanie się z nich wolnych rodników może powodować utlenianie lipidów w błonach komórkowych, starzenie się organizmu i wpływać na jego kondycję zdrowotną (nowotwory). Poza tym mutacje mitochondrialnego DNA są związane z niektórymi chorobami genetycznymi, np. ślepotą i zwyrodnieniem mięśni.

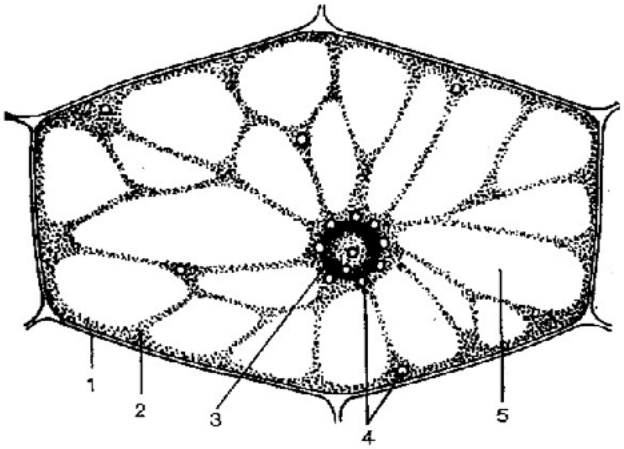
Mitochondria odgrywają ponadto istotną rolę w procesie programowanej śmierci komórki, do którego należy apoptoza, inicjując śmierć komórek poprzez indukowanie enzymów powodujących jej lizę. Kiedy mitochondrium zostanie uszkodzone, w jego błonie zostają otwarte kanały – poryny i do cytoplazmy zostaje uwolniony cytochrom c. Uaktywnia on enzymy zwane kaspazami, które degradują związki niezbędne komórce do przeżycia. Jednak niewłaściwie przebiegająca apoptoza może być przyczyną wielu chorób, np. nowotworów, AIDS lub choroby Alzheimera. Chociaż firmy farmaceutyczne produkują leki hamujące apoptozę, ich działanie może być niekorzystne jako potencjalnie prowadzące do nekrozy, czyli niekontrolowanej śmierci komórek.

Kiedy oglądamy pod mikroskopem skrawek tkanki liścia (*phyllum*), możemy dostrzec, że zielony barwnik, chlorofil, nie jest w komórce rozmieszczony równomiernie, lecz pozostaje skupiony w małych organellach zwanych **chloroplastami**. Chloroplasty roślin (*Plantae*) znajdują się głównie w mezofilu – wewnętrznej tkance liścia. Każda komórka mezofilu zawiera od 20-100 chloroplastów.

eprasa.pl 299f9a060b



Rys. 2. Schemat chloroplastu: 1 – zewnętrzna błona 2 – przestrzeń międzybłonowa 3 – wewnętrzna błona (1+2+3: otoczka) 4 – stroma (roztwór koloidalny) 5 – wnętrze tylakoidu (lumen) 6 – błony tylakoidów 7 – granum (stos tylakoidów) 8 – tylakoidy (lamella) 9 – skrobia 10 – rybosomy 11 – chloroplastowy DNA 12 – plastoglobule (krople lipidów). https://pl.wikipedia.org/wiki/Chloroplast. Licencja Wikimedia Commons. CC BY-SA 3.0.



Rys. 3. Leukoplasty w komórce liścia trzykrotki (*Tradescentia zebrina*): 1 – ściana komórkowa, 2 – cytoplazma, 3 – jądro komórkowe, 4 – leukoplasty, 5 – wakuole. https://pl.wikipedia.org/wiki/Leukoplast. Licencja Wikimedia Commons.

Chloroplasty to jednak tylko jedna z kilku rodzajów organelli, znanych pod wspólną nazwą **plastydów**. W komórkach roślin i glonów (*Algae*) w plastydach wytwarzane są i magazynowane substancje pokarmowe (np. skrobia). W plastydach zachodzą reakcje anaboliczne, co jest przeciwieństwem reakcji katabolicznych w mitochondriach. Z kolei wszystkie plastydy powstają z proplastydów – prekursorowych organelli występujących w niezróżnicowanych komórkach. W zależności od przyszłej funkcji komórki, tkanki lub organu zawarte w nich proplastydy ulegają odpowiedniej dywersyfikacji do odpowiednich plastydów. Stymulacja światłem prowadzi do wykształcenia się chloroplastów.

Wszystkie plastydy zbudowane są według wspólnego modelu. Otoczone są podwójną błoną białkowo-lipidową – otoczką zawierającą często barwniki rozpuszczalne w tłuszczach (lipochromy). Błona wewnętrzna tworzy liczne uwypuklenia skierowane do wnętrza plastydu. Wnętrze plastydu wypełnia substancja podstawowa – stroma, zbudowana z białek oraz zawierająca własny DNA i RNA (co nadaje mu charakter organelli półautonomicznej). Obecne są tam także rybosomy, na których odbywa się translacja białka.

Typowe chloroplasty mające kształt dysku lub soczewkowate są złożonymi strukturami dwubłonowymi o wielkości 5-10 mikrometrów. To w chloroplastach, w miękiszu asymilacyjnym, zachodzi fotosynteza, wymagająca m.in. barwników, takich jak chlorofile a i b (są także c i d), które pochłaniają energię fotonów światła. Wewnętrzna błona chloroplastu odgranicza trzeciego rodzaju układ błonowy złożony z połączonych stosów płaskich, deskowatych woreczków zwanych tylakoidami.

Stosy tylakoidów noszą nazwę granów. Każde granum przypomina swym wyglądem stos monet. Niektóre błony tylakoidów rozciągają się od jednego do drugiego granum. Błony tylakoidów tworzą trzeci, najbardziej wewnętrzny przedział chloroplastu, zwany przestrzenią tylakoidową. Te bogate w chlorofil błony przypominają strukturę mitochondriów.

Chlorofile zawarte w błonach tylakoidów tworzą większe struktury zwane fotosystemami, tzw. centra reakcji. Wyróżniamy dwa fotosystemy: P700 i P680. W błonach chloroplastów występują także wbudowane akceptory elektronów (np. ferrodoksyna i plastocyjanina), uczestniczące w ich przenoszeniu w procesach fosforyzacji fotosyntetycznej.

Energia uzyskana podczas transportu energii przez akceptory podczas fosforyzacji fotosyntetycznej jest „wykorzystywana" do przepompowywania protonów w poprzek błony tylakoidów do ich wnętrza, gdzie są akumulowane. Wnętrze tylakoidu (o pH = 4) zawiera 10000 razy większe stężenie jonów wodorowych niż obszar na zewnątrz (o pH = 8). Kanały przepływu protonów przez błonę tworzy enzym syntaza ATP.

Z kolei **chromoplasty** – barwne plastydy nieaktywne w procesie fotosyntezy, zawierają barwniki takie jak karotenoidy – żółte, pomarańczowe, czerwone i brunatne, które nadają barwę np. korzeniom, kwiatom, owocom i nasionom. Chromoplasty mają kształt owalny lub postać igieł lub płytek. Powstają bezpośrednio z proplastydów, leukoplastów lub chloroplastów (brak u nich tylakoidów).

Z kolei bezbarwne **leukoplasty** występują w bulwach, cebulach i korzeniach roślin, ze względu na to, że ich powstawanie z proplastydów nie wymaga światła. Zawierają je jednak także części nadziemne, np. liście trzykrotki – *Tradescantia.*

Leukoplasty są kształtu owalnego o wielkości 2-4 mikrometrów. Ich zasadniczą funkcją leukoplastów jest synteza skrobi. W zależności od tego, jakie związki chemiczne są przez leukoplasty magazynowane, dzielimy je na: elajoplasty (magazynują tłuszcz), proteoplasty (białka) oraz amyloplasty (węglowodany). Czasami występuje możliwość przechodzenia jednych plastydów w drugie w zależności od czynników środowiskowych – np. amyloplasty pod wpływem światła przekształcają się w chloroplasty.

Mgr Rafał Simon
nauczyciel biologii, chemii i przyrody
Zespół Szkół S.R. K.A. K. Chorzów, SP 11 Gliwice, „Niebieski Zakątek" Chorzów

Dr Marta Wąsik
Uniwersytet Opolski, Instytut Nauk Medycznych,
Zakład Biochemii Klinicznej i Diagnostyki Laboratoryjnej

LITERATURA

[1] Wykłady „Biologia komórki", „Biofizyka", „Biochemia" i „Fizjologia roślin" na Uniwersytecie Śląskim

eprasa.pl 299f9a060b

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

70. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap III

Zadania laboratoryjne

Zadanie laboratoryjne 1

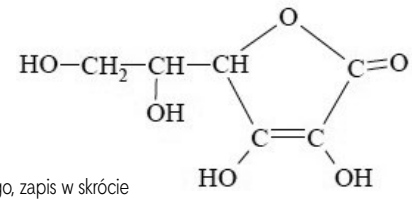
Oznaczanie kwasu askorbinowego i aldehydu mrówkowego za pomocą miareczkowania jodometrycznego

Jodometria może służyć zarówno do oznaczania utleniaczy jak i reduktorów. W pierwszym przypadku titrantem jest mianowany roztwór tiosiarczanu sodu, natomiast substancją odmiareczkowywaną jest jod, który powstaje w reakcji utleniacza z jonami jodkowymi. Przy oznaczaniu reduktorów, titrantem może być mianowany roztwór jodu lub roztwór jodanu(V) potasu, przygotowany w kolbie miarowej przez rozpuszczenie w niej substancji podstawowej (KIO_3) i dopełnienie zawartości do kreski. Ze względu na rodzaj substancji oznaczanej można stosować miareczkowanie bezpośrednie lub miareczkowanie odwrotne.

W obydwu przypadkach (oznaczanie utleniaczy i reduktorów, jak i wymienionych typów miareczkowania) wygodnym wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania jest kleik skrobiowy.

Większe ilości kwasu askorbinowego, np. w preparatach farmaceutycznych, można oznaczać za pomocą bezpośredniego miareczkowania roztworem jodanu(V) potasu. Reakcja przebiega w środowisku kwasowym. Natomiast aldehyd mrówkowy, w środowisku zasadowym, jest utleniany do kwasu mrówkowego przez dodany w nadmiarze jod (a właściwie jodan(I) potasu). Po zakwaszeniu roztworu, nieprzereagowany jod jest odmiareczkowywany mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu.

W kolbach o pojemności 200 cm^3, opisanych **P1 i P2** oraz numerem startowym, masz w jednej z nich roztwór kwasu askorbinowego, a w drugiej roztwór aldehydu mrówkowego. Kolby są dopełnione wodą do kreski, a ich zawartość wymieszana. W butelce opisanej $Na_2S_2O_3$ masz roztwór tiosiarczanu sodu, a w butelce opisanej KIO_3 roztwór jodanu(V) potasu. Stężenia roztworu KIO_3 i $Na_2S_2O_3$ podane są na butelkach.



Wzór kwasu L-askorbinowego, zapis w skrócie Ask (po utlenieniu zapis skrótowy deAsk):

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:	Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:
Biuretę z lejkiem	Roztwór NaOH o stężeniu 1 $mol \cdot dm^{-3}$
2 kolby stożkowe ze szlifem	Roztwór HCl o stężeniu 1 $mol \cdot dm^{-3}$
2 kolby stożkowe bez szlifu	10% roztwór KI
2 pipety jednomiarowe o pojemności 25,00 cm^3	Roztwór kleiku skrobiowego
Cylinder miarowy o pojemności 25 cm^3	
2 zlewki o pojemności 100 i 250 cm^3	
Tryskawkę z wodą destylowaną	

Przepisy wykonawcze

Przepis 1.

- Do kolby stożkowej bez szlifu odmierzyć 25,00 cm^3 roztworu z kolby **P1 (P2)**;
- Dodać 20 cm^3 kwasu chlorowodorowego i rozcieńczyć wodą do ok. 100 cm^3;
- Następnie wprowadzić ok. 2 cm^3 kleiku skrobiowego;
- Miareczkować roztworem jodanu(V) potasu do pojawienia się niebiesko-granatowego zabarwienia;
- Zanotować objętość zużytego titranta V_1;
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżone wyniki miareczkowań (± 0,1 cm^3).

Przepis 2.

- Do kolby stożkowej ze szlifem odmierzyć 25,00 cm^3 roztworu z kolby **P2 (P1)**;
- Dodać 25,00 cm^3 roztworu KIO_3, 5 cm^3 roztworu KI i 10 cm^3 roztworu HCl;
- Zamknąć korkiem i odstawić na 5 minut, po czym dodać 20 cm^3 roztworu NaOH. Zamknąć kolbę korkiem i pozostawić na 5 minut. Spłukać korek, dodać 12 cm^3 roztworu HCl.
- Odmiareczkować wydzielony jod mianowanym roztworem tiosiarczanu do uzyskania jasnożółtego zabarwienia;
- Wprowadzić ok. 100 cm^3 wody i ok. 2 cm^3 kleiku skrobiowego. Miareczkować do zaniku granatowego zabarwienia.
- Zanotować objętość V_2 zużytego titranta.
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżone wyniki miareczkowań (± 0,1 cm^3).

eprasa.pl 299f9a060b

Polecenia

a. Na podstawie odpowiedniej próby zidentyfikuj, w której kolbie (**P1** czy **P2**) znajduje się kwas askorbinowy. Przedstaw sposób postępowania.

b. Podaj równania reakcji (zapis jonowy, równania połówkowe) oznaczania kwasu askorbinowego wg podanego przepisu.

c. Na podstawie wyników miareczkowania i równań reakcji, podaj zależność pozwalającą na wyznaczenie ilości kwasu askorbinowego w kolbie **P1** (**P2**).

d. Oblicz liczbę milimoli i mg kwasu askorbinowego w kolbie **P1** (**P2**). Przedstaw tok obliczeń.

e. Podaj równania reakcji oznaczania aldehydu mrówkowego wg podanego przepisu.

f. Na podstawie wyników miareczkowania i równań reakcji, podaj zależność pozwalającą na wyznaczenie ilości aldehydu mrówkowego w kolbie **P1** (**P2**).

g. Podaj liczbę milimoli i mg aldehydu mrówkowego w kolbie **P1** (**P2**). Przedstaw tok obliczeń.

h. Wyjaśnij, dlaczego podczas miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodu środowisko nie powinno być mocno kwasowe.

i. Jaki błąd (dodatni bądź ujemny) popełni się podczas:
1) przemiareczkowania,
2) niedomiareczkowania
w obu miareczkowaniach zgodnie z oznaczeniami substancji według podanych przepisów. **Odpowiedź krótko uzasadnij** w oparciu o typ miareczkowania.

UWAGA!
Wynik obliczeń zawartości analitów w kolbach P1 i P2 podaj z dokładnością dwóch miejsc po przecinku dla mmol i jednego miejsca po przecinku dla mg.

Zadanie laboratoryjne 2

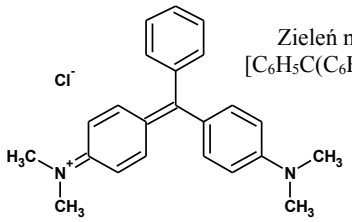
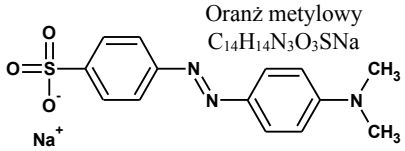
Identyfikacja kationów i anionów z wykorzystaniem chromatografii jonowej

Chromatografia jonowa pozwala rozdzielać składniki mieszaniny, które występują w roztworach w postaci jonów. Anality te można również oznaczyć m.in. porównując pola powierzchni piku oznaczanego składnika i wzorca wewnętrznego, tj. stosując metodę wzorca wewnętrznego.

W probówkach **1**–**5** znajdują się wodne roztwory trzech pojedynczych soli i dwóch mieszanin soli. Składają się one z następujących jonów:

Kationy		Aniony	
amonowy	potasowy	azotanowy(III) *	siarczanowy(IV) *
barowy * lub strontowy *	sodowy	bromkowy *	tiocyjanianowy *
cezowy		wodorofosforanowy(V)	tiosiarczanowy *
		mrówczanowy * lub octanowy *	

Podane aniony występują w badanych roztworach tylko raz.

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:	**Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:**
10 probówek	Roztwór żelaza(III)
5 pipetek	Roztwór zieleni malachitowej
 Zieleń malachitowa $[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$	Roztwór manganianu(VII) potasu zakwaszony roztworem kwasu siarkowego(VI)
	Roztwór tetrafenyloboranu sodu
	Roztwór oranżu metylowego (nieodwracalny wskaźnik redoks)
 Oranż metylowy $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	Roztwór chromianu potasu
	Stężenia roztworów podane są na etykietach. Możesz też korzystać z odczynników z Zadania 1.

eprasa.pl 299f9a060b

Na stanowisku znajdują się również dwa rysunki. Na **Rys. 1** przedstawione są chromatogramy uzyskane podczas rozdzielania wzorcowej mieszaniny kationów na kationicie oraz wzorcowej mieszaniny anionów na anionicie z użyciem detektora konduktometrycznego. Stężenie każdego z jonów w badanym roztworze wynosiło 0,400 mmol·dm^{-3}. Na chromatogramach podano czas retencji każdego jonu oraz pole powierzchni pod jego pikiem. Wśród składników mieszanin wzorcowych jonów były jony wymienione powyżej na liście oraz dodatkowe jony: kation litowy i magnezowy oraz aniony: azotanowy(V), chlorkowy, jodkowy i siarczanowy(VI). Jony te pełniły podwójne role – po pierwsze są to wzorce wewnętrzne mające zastosowanie podczas analizy ilościowej, po drugie stanowią punkty odniesienia, co jest pomocne w określeniu kolejności elucji pozostałych jonów.

Na **Rys. 2** przedstawione są pary chromatogramów **A–E** rozdzielania kationów i anionów zawartych w probówkach **1–5**. Na potrzeby analizy ilościowej każdy z roztworów rozcieńczono 200-krotnie i dodano do niego roztwory wzorców wewnętrznych kationów (litowego i magnezowego) lub anionów (azotanowego(V), chlorkowego, jodkowego i/lub siarczanowego(VI)). Stężenie każdego z jonów wzorcowych w chromatografowanych roztworach wynosiło 0,250 mmol·dm^{-3}.

Na chromatogramach podano czas retencji każdego jonu oraz pole powierzchni pod jego pikiem.

UWAGA!

Roztwory wzorców wewnętrznych były dodawane wyłącznie do chromatografowanych próbek i nie są obecne w probówkach 1–5.

Polecenia

a. (59 *m.*) Zidentyfikuj sole z probówek **1–5** (podaj skład jonowy) oraz przypisz im odpowiednie chromatogramy **A–E**. Uzasadnij identyfikację podając **kluczowe** wnioski (dla kationów i anionów) płynące z tych chromatogramów, a także potwierdź identyfikację obserwacjami charakterystycznych reakcji (ewentualnie ich braku) zachodzących dla kationów i anionów z dostępnymi odczynnikami. Podaj równania tych reakcji oraz wnioski z nich płynące. W przypadku jonów oznaczonych gwiazdką **(*)** podaj minimum 2 reakcje, w tym co najmniej jedną jednoznacznie potwierdzającą obecność danego jonu (czyli zachodzącą z innym odczynnikiem niż odczynnik grupowy).

b. (24 *m.*) Dla wybranych dwóch chromatogramów (jednej pojedynczej soli oraz jednej mieszaniny soli) oblicz stężenie molowe kationów i anionów znajdujących się w probówkach stosując metodę wzorca wewnętrznego. Wskaż wybrane chromatogramy. W przypadku każdego oznaczanego jonu podaj jego czas retencji (t_R) oraz wskaż właściwy dla niego wzorzec wewnętrzny (**tylko jeden**), jaki wybierasz w celu obliczenia stężenia tego jonu.

c. (12 *m.*) Na przykładzie kationu litu i eluentu siarczanowego(VI) oraz anionu azotanowego i eluentu wodorowęglanowego wyjaśnij zasadę działania supresora (kolumny tłumienia) przedstawiając reakcje opisujące równowagi zachodzące w supresorze przed i w momencie dotarcia analitu do kolumy tłumienia wypełnionej kationitem z grupami sulfonowymi (—SO_3^-) lub anionitem z czwartorzędowymi z grupami amoniowymi (—$^+N(CH_3)_3$).

UWAGA!

Reakcje utleniania jonów tiocyjanianowych nie stanowią podstaw do identyfikacji.

UWAGA!

Przedstawione reakcje nie mogą uwzględniać reakcji krzyżowych między roztworami w probówkach 1–5.

UWAGA!

Wynik obliczeń podaj z dokładnością trzech miejsc po przecinku.

Podaj skróty stosowane w arkuszu odpowiedzi.

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

56TH IChO International Chemistry Olympiad Saudi Arabia 2024

Sukces młodych chemików na 56. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej

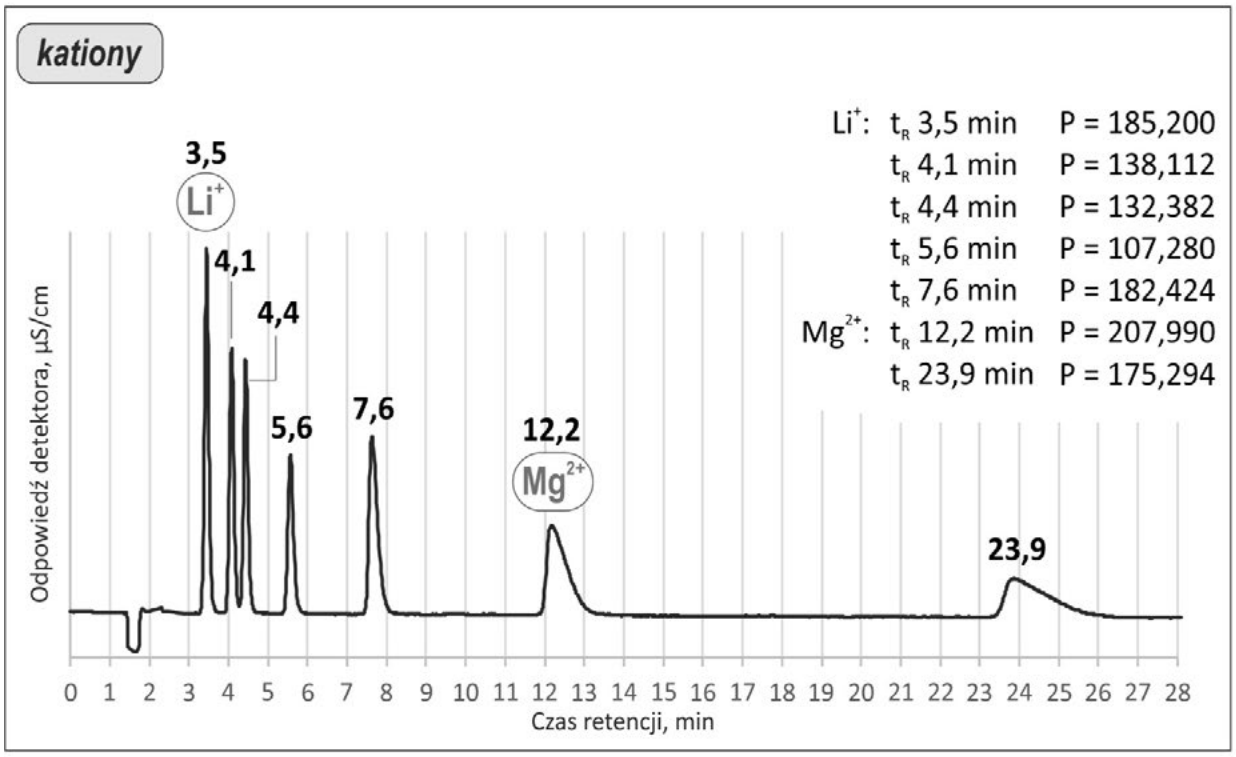
Z satysfakcją informujemy, że na 56. IChO w Arabii Saudyjskiej (21 – 30 lipca br.) reprezentacja naszego kraju zdobyła 4 medale:

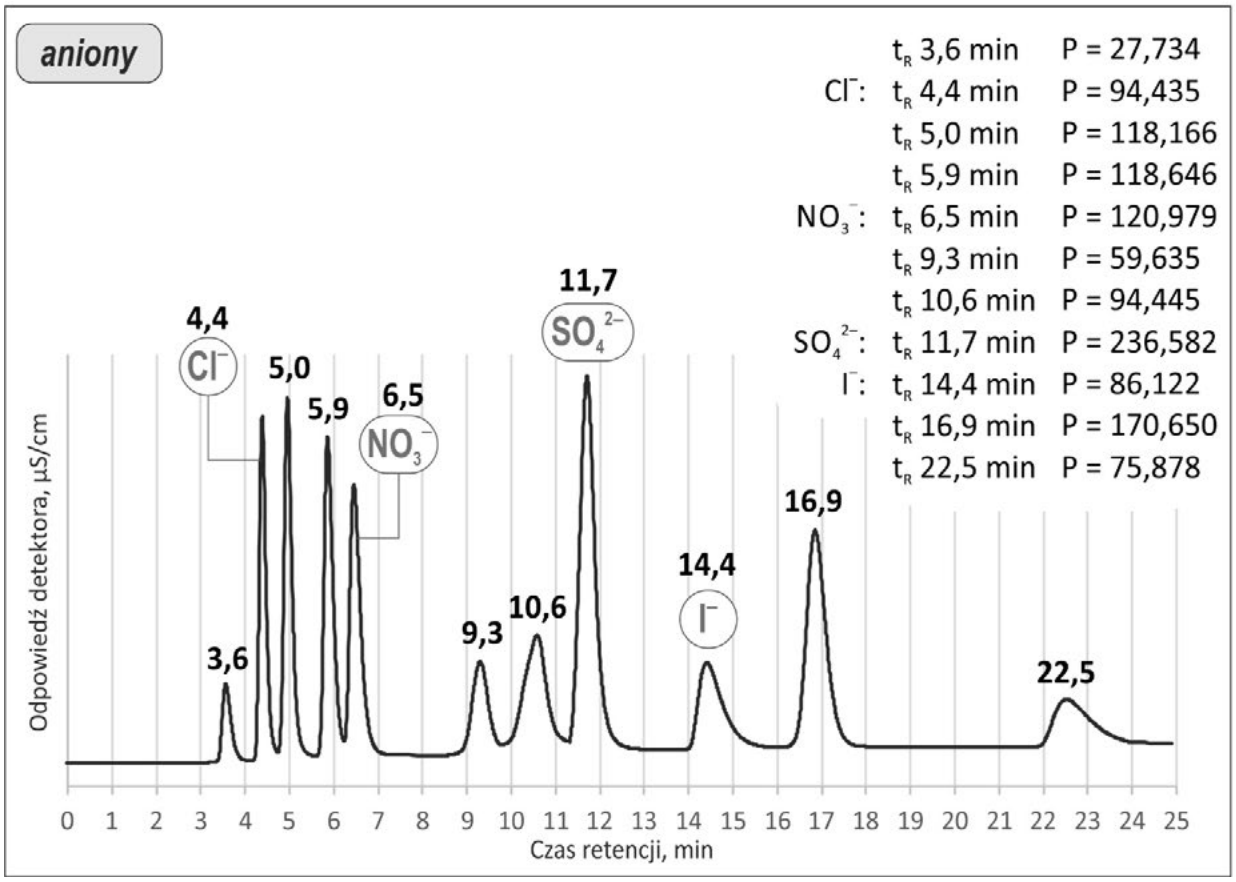
1. **Michał Lipiec,** absolwent V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, uczeń dr. Wojciecha Przybylskiego – **medal złoty**
2. **Piotr Olbryś,** absolwent XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, uczeń mgr inż. Agnieszki Kuś i mgr. Jakuba Narodowca – **medal złoty**
3. **Mikołaj Warda,** absolwent XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, uczeń mgr inż. Agnieszki Kuś i mgr. Jakuba Narodowca – **medal srebrny**.
4. **Wiktor Kępiński,** absolwent II LO im. Mieszka I w Szczecinie, uczeń mgr Teresy Kołogreckiej-Bajek, Honorowego Profesora Oświaty – **medal srebrny**.

O przebiegu zawodów 56. IChO i zadaniach konkursowych napiszemy więcej w następnym numerze „Chemii w Szkole".

eprasa.pl 299f9a060b

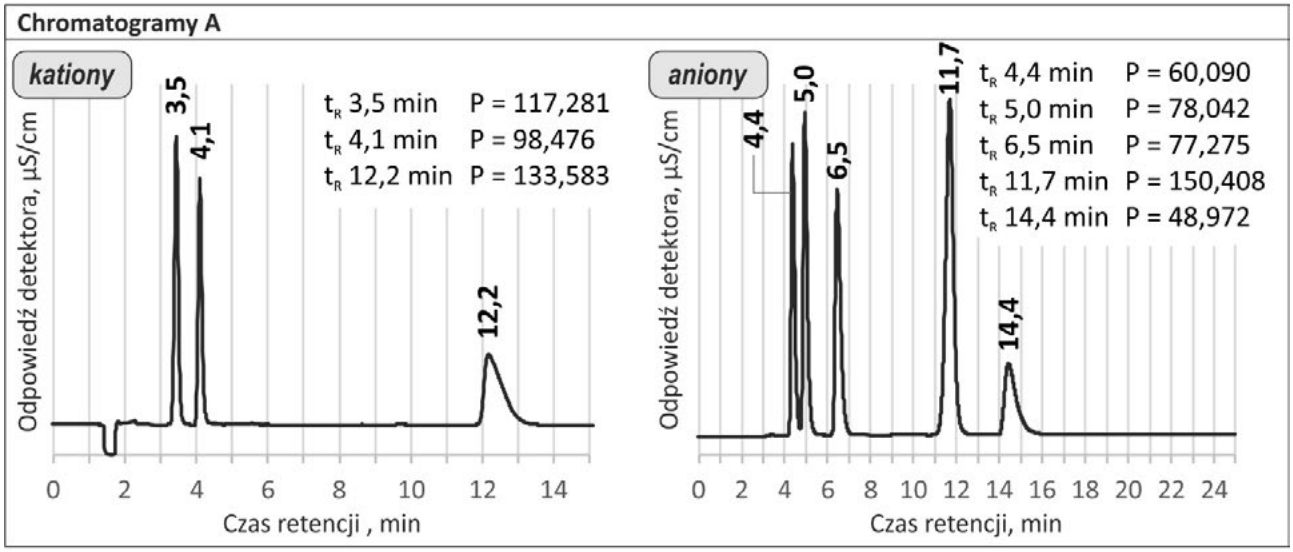
Rysunek 1. Chromatogramy mieszanin wzorców

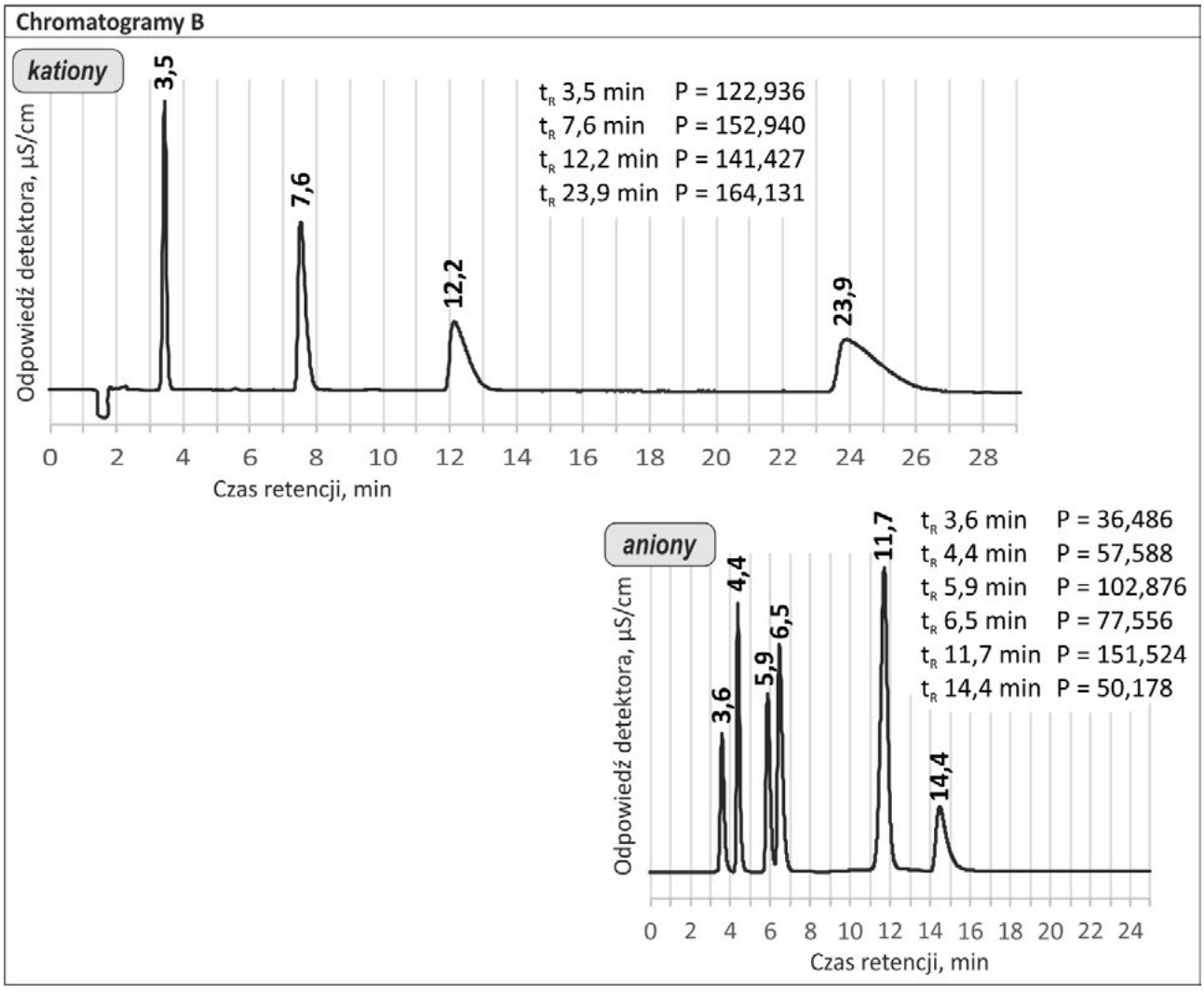




eprasa.pl 299f9a060b

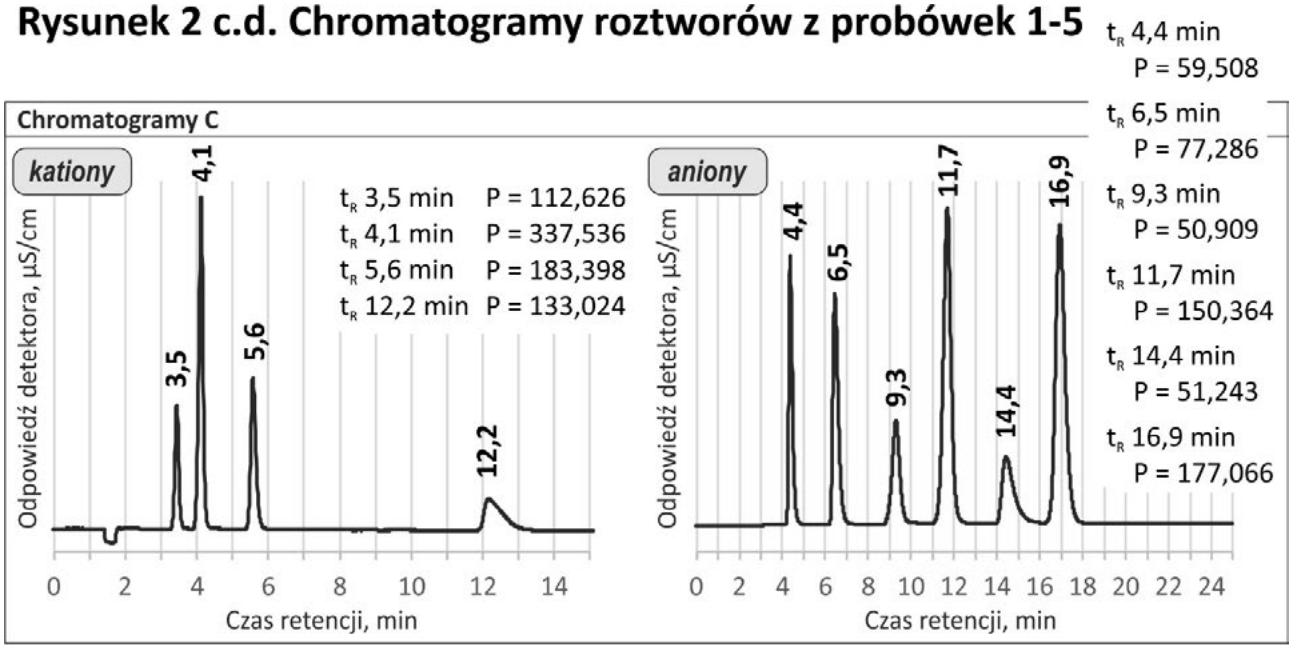
Rysunek 2: Chromatogramy roztworów z probówek 1-5

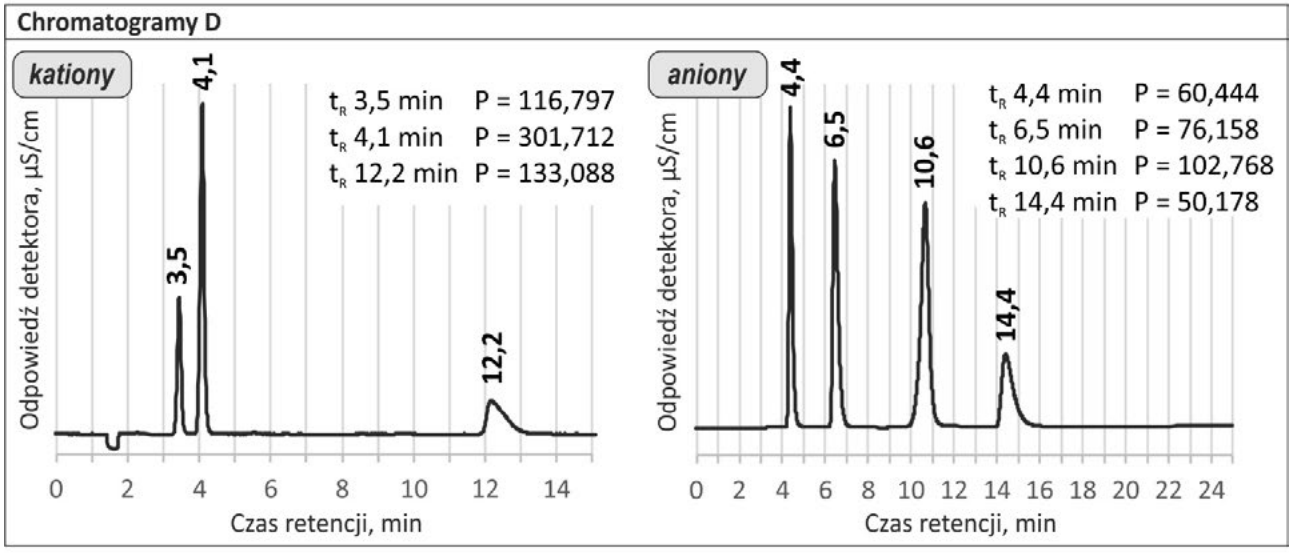


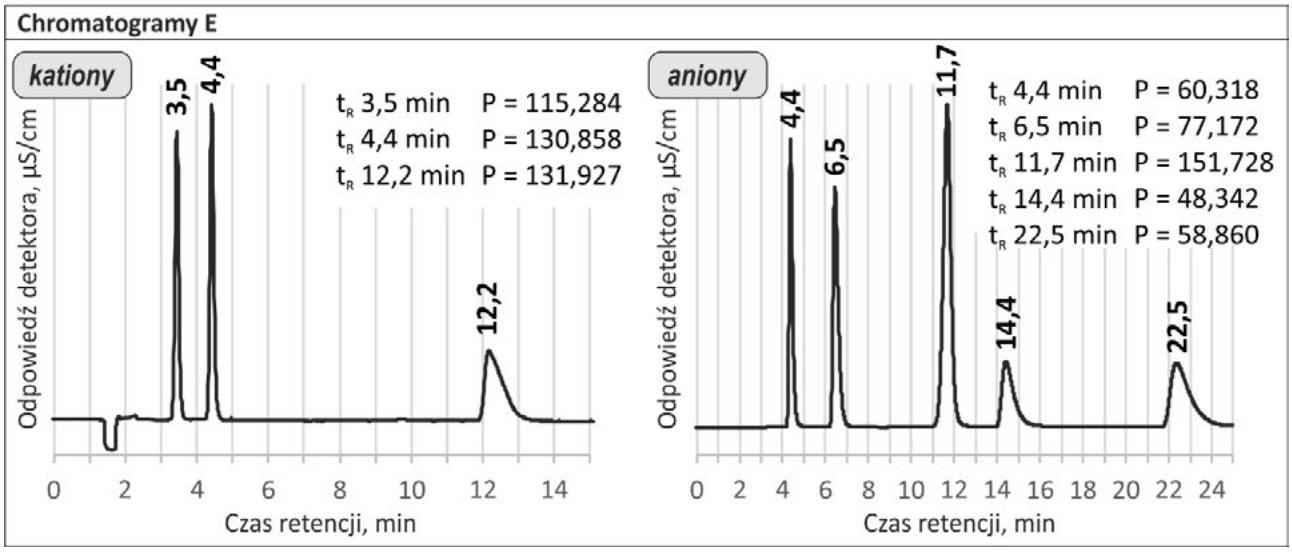


eprasa.pl 299f9a060b

Rysunek 2 c.d. Chromatogramy roztworów z probówek 1-5







eprasa.pl 299f9a060b

Rozwiązania zadań laboratoryjnych

Rozwiązanie zadania 1

Kolba P1 – kwas askorbinowy, P2 – aldehyd mrówkowy

Ad ***a.)*** *Identyfikacja substancji w kolbach P1 i P2*

Tylko kwas askorbinowy działa jako reduktor w środowisku kwasowym. Należy pobrać kroplę KI, kroplę KIO_3, dodać kroplę kwasu chlorowodorowego, nieco wody i kroplę kleiku skrobiowego. Granatowy roztwór odbarwia się tylko po dodaniu kilku kropli roztworu z kolby P1. Wskazuje to na obecność kwasu askorbinowego w kolbie P1 a aldehydu mrówkowego w kolbie P2.

Ad ***b.)*** *równania reakcji zachodzących podczas oznaczania kwasu askorbinowego (zgodnie z przepisem)*

Podczas miareczkowania
równanie połówkowe utleniania: $Ask \rightarrow deAsk + 2H^+ + 2e^-$ | x 3
równanie połówkowe redukcji: $IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$
równanie reakcji sprzężonej: $IO_3^- + 3Ask \rightarrow 3deAsk + I^- + 3H_2O$
W punkcie końcowym miareczkowania
równanie połówkowe utleniania: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ | x 5
równanie połówkowe redukcji: $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 6H_2O$
równanie reakcji sprzężonej: $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$

Ad ***c., d.)*** *Wyprowadzenie wzoru na obliczenie liczby milimoli kwasu askorbinowego w próbce, oraz obliczenie jego ilości (mg)*

Substancja miareczkowana	*Objętość roztworu z kolby P1*	*Titrant/ stężenie, mol/dm³*	*wskaźnik*	*Objętości zużytych porcji titranta, cm³*	*średnia objętość titranta V_1, cm³*	*Ilość kwasu askorbinowego, mg*
kwas askorbinowy	25,00 cm³	KIO_3 0,0167	kleik skrobiowy	18,20; 18,25	18,225	**1285,7**

Liczba milimoli zużytego titranta: $\boldsymbol{n}_1 = \boldsymbol{c}_{KIO3} \cdot \boldsymbol{V}_1 = 0{,}0167[mol/dm^3] \cdot 18{,}225[cm^3] = \mathbf{0{,}304}$ [mmol]
Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej $\boldsymbol{n}_{ask} = \mathbf{3} \cdot \boldsymbol{n}_{KIO3} = 0{,}9131$ [mmol]
Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej w kolbie P $\boldsymbol{n}_{askP} = 8 \cdot 0{,}9131$ [mmol] = **7,304**[mmol]
W kolbie **P1** jest więc **7,304** mmol kwasu askorbinowego.
Masa 1 mola kwasu askorbinowego wynosi 176,13 g/mol
Masa kwasu askorbinowego w kolbie **P1** to **1285,7** mg.

Ad ***e.)*** *Równania reakcji zachodzących podczas oznaczania aldehydu mrówkowego (zgodnie z przepisem 2)*

Po wprowadzeniu próbki, jodanu potasu, jodku potasu i kwasu chlorowodorowego zachodzi reakcja:
$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$
po dodaniu NaOH: $I_2 + 2OH^- \rightarrow IO^- + I^- + H_2O$
$HCOH + I_2 + 2OH^- \rightarrow HCOOH + 2I^- + H_2O$
po dodaniu HCl: $IO^- + I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$
Podczas miareczkowania: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

Ad ***f., g.)*** *Wyprowadzenie wzoru na obliczenie liczby milimoli aldehydu mrówkowego w próbce oraz obliczenie jego ilości (mg)*

Substancja miareczkowana	*Objętość badanego roztworu, cm³*	*Titrant/ stężenie, mol/dm³*	*wskaźnik*	*Objętości zużytych porcji titranta, cm³*	*średnia objętość titranta V_2, cm³*	*Ilość aldehydu mrówkowego, mg*
jod	25	$Na_2S_2O_3$ 0,09880	Kleik skrobiowy	16,20; 16,30	16,25	108,0

eprasa.pl 299f9a060b

Jodan reaguje z jonami jodkowymi generując jod w ilości $n_{I2,gen}$ $n_{I2,gen} = 3 \cdot 25{,}00 \cdot c_{jod}$ Wygenerowany jod reaguje według stechiometrii 1:1 z aldehydem mrówkowym n_{ald}, a pozostały po tej reakcji jod, $n_{I2,miar}$ jest odmiareczkowywany roztworem tiosiarczanu n_{tios}. $n_{I2,gen} = n_{ald} + n_{I2,miar}$, a stąd: $n_{ald} = n_{I2,gen} - n_{I2,miar}$ $n_{I2,miar} = 0{,}5 \cdot n_{tios} = 0{,}5 \cdot V_2 \cdot c_{tios}$; $n_{ald} = 3 \cdot 25{,}00 \cdot c_{jod} - 0{,}5 \cdot V_2 \cdot c_{tios}$ w całej kolbie jest 200/25 = 8 razy więcej, a więc $24 \cdot 25{,}00 \cdot c_{jod} - 4 \cdot V_2 \cdot c_{tios}$ (24·25,0·0,0167)–(4·16,25·0,0988)=10,02–6,42=3,60 mmol W kolbie **P2** zawarte jest więc **3,60** mmol aldehydu mrówkowego. Masa 1 mola aldehydu mrówkowego wynosi 30,0 g/mol Masa aldehydu mrówkowego w kolbie P2 to **108,0** mg.
Ad ***h.)*** Uzasadnienie prowadzenia miareczkowania w środowisku o małej kwasowości
W środowisku kwasowym tlen z powietrza utlenia jony jodkowe do jodu zgodnie z równaniem reakcji: $4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$ Powoduje to dodatkowe zużycie tiosiarczanu, zaniżające ilość oznaczanego analitu w miareczkowaniu odwrotnym, a podwyższające ilość oznaczanego analitu w miareczkowaniu bezpośrednim.
Ad ***i.)*** Określenie rodzaju błędu w każdym z miareczkowań
Oznaczanie kwasu askorbinowego wg przepisu 1. jest miareczkowaniem bezpośrednim, tak więc niedomiareczkowanie (bardzo wątpliwe) prowadzi do błędu ujemnego, zaś przemiareczkowanie generuje błąd dodatni. Oznaczanie aldehydu mrówkowego wg przepisu 2. jest miareczkowaniem odwrotnym, niedomiareczkowanie daje błąd dodatni, przemiareczkowanie (bardzo prawdopodobne, miareczkuje się do zaniku barwy) daje wynik obarczony błędem ujemnym.

Rozwiązanie zadania 2

Przykładowy zestaw roztworów:

Nr prob.	Sole	Nr prob.	Sole
1	Na_2SO_3	**4**	K_2HPO_4, $Na_2S_2O_3$
2	NH_4SCN	**5**	CsBr, $Ba(CH_3COO)_2$
3	$NaNO_2$		

Odp. na polecenia *a.*

1) Wykonanie prób z Fe(III) z roztworami w probówkach **2**, **4** i **5**. Wyniki prób przedstawia tabela.

	Nr probówek		
	2	**4**	**5**
barwa roztworu po dodaniu Fe(III)	czerwony roztwór	1) wytrąca się biało-żółty osad; 2) fioletowa nietrwała barwa	brązowo-pomarańczowy roztwór

Wnioski: Obserwacje dotyczące probówek **2** i 5 pozwalają przypuszczać, że w roztworach tych znajdują się jony SCN^- lub CH_3COO^-. Po dodaniu do roztworów kwasu siarkowego(VI), barwa w probówce **5** niknie. Świadczy to o tym, że w probówce **5** znajdują się jony CH_3COO^-, a w probówce **2** jony SCN^-. Fioletowe zabarwienie w probówce **4** świadczy o powstawaniu kompleksu Fe(III) z jonami $S_2O_3^{2-}$, które są następnie powoli utleniane przez Fe(III) do $S_4O_6^{2-}$, natomiast powstający osad wskazuje na obecność jonów HPO_4^{2-}.

2) Próby z $K_2Cr_2O_7$. Po dodaniu roztworu K_2CrO_4 do probówki **5** strąca się żółty osad. **Wniosek:** Obecność osadu świadczy, że w probówce znajdują się jony Ba^{2+} (gdyż powstający osad $BaCrO_4$ nie rozpuszcza się w powstającym obok kwasie octowym w odróżnieniu od $SrCrO_4$).

3) Wykonanie prób z $KMnO_4$ z roztworami **1**, **3**, **4** i **5**. Wyniki prób przedstawia tabela.

	Nr probówek			
	1	**3**	**4**	**5**
barwa roztworu po dodaniu zakwaszonego $KMnO_4$	odbarwia się na zimno	odbarwia się na zimno	odbarwia się na zimno	1) strąca się biały osad; 2) odbarwia się, roztwór żółty lub pomarańczowy

eprasa.pl 299f9a060b

Wnioski: Obserwacje dotyczące probówek **1–5** pozwalają przypuszczać, że w roztworze znajdują się jony substancji zdolnych do utlenienia się. Żółta barwa roztworu w probówce **5** sugeruje obecność Br_2, co można potwierdzić przez dodanie do roztworu oranżu metylowego, który natychmiast ulega odbarwieniu pod wpływem bromu (nieodwracalny rozpad wiązania diazowego). To potwierdza, że w próbówce 5 znajduje się anion Br^-. Ponadto w probówce 5 strąca się biały osad, co wskazuje na obecność jonów Ba^{2+}.

4) Wykonanie prób z I_2 (I_2 można uzyskać przez dodanie do roztworu KI zakwaszonego roztworu $KMnO_4$ – roztwór zawierający I_2 ma barwę pomarańczowo-brązową). Po dodaniu roztworu zawierającego I_2 do probówek **1** i **4** roztwory odbarwiają się. **Wnioski:** Probówka **1** i **4** zawiera jony SO_3^{2-} i $S_2O_3^{2-}$.

5) Wykonanie prób z zielenią malachitową. Po dodaniu roztworu zieleni malachitowej do probówki **1** roztwór odbarwia się–powstaje bezbarwna leukoforma barwnika. **Wnioski:** Probówka **1** zawiera jony SO_3^{2-}.

6) Wykonanie prób z KI. Po dodaniu roztworu KI zakwaszonego roztworem kwasu chlorowodorowego do probówki **3** roztwór brązowieje – wydziela się jod. **Wnioski:** Probówka **3** zawiera jony NO_2^-.

7) Próby z $Na[B(C_6H_5)_4]$. Po dodaniu roztworu $Na[B(C_6H_5)_4]$, w próbówkach **2**, **4** i **5** wytrąca się biały osad. **Wniosek:** W probówkach **2**, **4** i **5** znajdują się jony NH_4^+ lub K^+ lub Cs^+.

8) Chromatografia jonowa – rozdzielanie kationów. W pierwszej kolejności eluują kationy I grupy zgodnie ze wzrastającą średnicą jonu, czyli w kolejności lit, sód, potas i cez. Ponadto kation NH_4^+ z uwagi na swoje rozmiary eluuje pomiędzy kationami sodu a potasu. Kationy II grupy eluują w analogicznej kolejności zaraz po kationach grupy I.

Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików odpowiadających wzorcom), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na podstawie reakcji charakterystycznych nie zidentyfikowano kationu w probówce **1** i **3**. Na tej podstawie można przypuszczać, że może to być sód. Na chromatogramie A i D widać pik jonu eluującego jako drugi, zaraz za kationem litu, czyli musi to być kation Na^+. Pik o tym samym czasie retencji jest obecny również na chromatogramach C.

Chromatogram B przedstawia pik o najdłuższym czasie retencji, co wskazuje, że eluującym kationem jest Ba^{2+}, co odpowiada probówce **5**.

Na podstawie reakcji charakterystycznych wiadomo, że probówki **2**, **4** i **5** zawierają jony NH_4^+, K^+ lub Cs^+. Można zauważyć, że piki na chromatogramach B, C i E przedstawiają piki o czasach retencji dłuższych niż pik kationu sodu na chromatogramie A, lecz eluujące przed Mg^{2+}, co wskazuje, że są to kationy I grupy. Wśród nich najdłuższy czas retencji miał kation na chromatogramie B, co świadczy, że kationem tym jest Cs^+. Występuje on w parze ze zidentyfikowanym już kationem Ba^{2+} przypisanym do probówki **5**. Prowadzi to też do wniosku, że chromatogram C musiał być otrzymany dla drugiej mieszaniny, czyli dla roztworu w probówce 4. Czas retencji tego piku na chromatogramie C (pomijając pik Na^+ już zidentyfikowany) jest dłuższy niż piku na chromatogramie E, ale krótszy niż kationu Cs^+, co świadczy o tym, że pik ten pochodzi od kationu K^+. Natomiast chromatogram E przedstawia pik o najkrótszym czasie retencji wśród omawianych pików czyli odpowiada elucji kationu NH_4^+, znajdującego się w probówce 2.

9) Chromatografia jonowa – rozdzielanie anionów. Zasady rozdzielania anionów są podobne do rozdzielania kationów. Oddziaływanie anionów z kolumną rośnie wraz z rozmiarem jonu oraz jego ładunkiem. Jednak z uwagi na różnorodność anionów szeregi (takie jak (1) F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, (2) NO_2^-, NO_3^-, (3) SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, ale też (4) NO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}) wzajemnie się przeplatają. Co więcej w pierwszej kolejności eluują (praktycznie nierozdzielone, o bardzo zbliżonych czasach retencji) aniony prostych kwasów z pojedynczą grupą karboksylową. W podobnym czasie retencji zaczyna się szereg (1), następnie szereg (2), a potem (3).

Na chromatogramach A, D i E obecny jest tylko jeden pik (nie licząc pików odpowiadających wzorcom), a zatem otrzymano je dla roztworów pojedynczych soli. Na chromatogramie A pik występuje przed pikiem NO_3^-, czyli odpowiada on anionowi NO_2^- (probówka **3**). Pozostałe piki mają znacznie dłuższe czasy retencji.

Na chromatogramie E widać pik o najdłuższym czasie retencji ze wszystkich jonów, dłuższym niż I^-. Świadczy to o tym, że jest to jon SCN^-, największy z jonów niezawierających atomów tlenu (probówka **2**).

Na chromatogramie D pik eluuje przed SO_4^{2-}, ale po NO_3^-. Świadczy to, że mógłby to być anion SO_3^{2-} lub HPO_4^{2-}. Zważywszy, że roztwór w probówce **1** odbarwia zieleń malachitową, można stwierdzić, że odpowiada on chromatogramowi D.

Dla probówek **4** i **5** mamy chromatogramy B i C (bo zawierają po dwa piki nie licząc pików pochodzących od wzorców). Na chromatogramie B pik anionu eluuje przed jonem Cl^-, co oznacza, że odpowiada on anionowi CH_3COO^- (probówka **5**). Drugi jon na tym chromatogramie eluuje po Cl^-, ale przed NO_3^- i odpowiada jonowi Br^-.

Na chromatogramie C jeden z jonów eluuje przed SO_4^{2-}, ale po NO_3^-, przy czym nie jest to (już wcześniej zidentyfikowany) anion SO_3^{2-}, co wskazuje, że musi to być anion HPO_4^{2-}. Obok niego na chromatogramie jest też widoczny drugi anion o czasie retencji dłuższym niż jonu SO_4^{2-}, co wraz z reakcjami charakterystycznymi świadczy, że jest to anion $S_2O_3^{2-}$ (probówka **4**).

Odp. na polecenie *b*.

W metodzie wzorca wewnętrznego należy wybrać taki wzorzec, który eluuje w pobliżu oznaczanego składnika

eprasa.pl 299f9a060b

mieszaniny (gdyż w podobny sposób oddziałują one z wypełnieniem kolumny).

Stężenie oznaczanego składnika wyznacza się z odpowiednich proporcji. Ogólny wzór jest następujący:

$$C_{a2} = (P_{w1} \cdot C_{a1} \cdot P_{a2} \cdot C_{w2})/(P_{a1} \cdot C_{w1} \cdot P_{w2})$$

gdzie:
P – pole powierzchni, C – stężenie, a indeksy w1 i a1 – to odpowiednio wzorzec i analit na rysunku 1 (mieszaniny wzorcowej), w2 i a2 – to odpowiednio – wzorzec i analit na chromatogramach A–E na rysunku 2.

Prezentując ostateczne wyniki należy uwzględnić rozcieńczenie.

Przykład (dla kationów na chromatogramu A):

Z chromatogramu mieszanin wzorcowych odczytujemy: $P_{w1\ (Li+)} = 185{,}200$ (pole powierzchni dla Li^+) oraz $P_{a1\ (Na+)} = 138{,}112$ (pole powierzchni dla Na^+).

Stężenie kationów wynosiło: $C_{w1\ (Li+)} = C_{a1\ (Na+)} = 0{,}400\ mmol \cdot dm^{-3}$.

Z chromatogramu A odczytujemy: $P_{w2\ (Li+)} = 117{,}281$ (wzorcem wewnętrznym jest Li^+) oraz $P_{a2\ (Na+)} = 98{,}476$ (pole oznaczanego analitu Na^+).

Stężenie wzorca wewnętrznego wynosiło $C_{w2\ (Li+)} = 0{,}250\ mmol \cdot dm^{-3}$.

Należy pamiętać, że roztwór podczas przygotowania był rozcieńczony 200-krotnie, a zatem wynik należy przemnożyć przez tę wartość.

Podstawiając wartości do równania uzyskujemy stężenie kationów Na^+:

$$\begin{aligned} C_{a2\ (Na+)} &= 200 \cdot (P_{w1\ (Li+)} \cdot C_{a1\ (Na+)} \cdot P_{a2\ (Na+)} \cdot C_{w2\ (Li+)}) / \\ &\quad (P_{a1\ (Na+)} \cdot C_{w1\ (Li+)} \cdot P_{w2\ (Li+)}) \\ &= 200 \cdot (185{,}200 \cdot 0{,}400 \cdot 98{,}476 \cdot 0{,}250) / \\ &\quad (138{,}112 \cdot 0{,}400 \cdot 117{,}281) \\ &= 200 \cdot 1823{,}77552 / 6479{,}1653888 \\ &= 56{,}297\ mmol \cdot dm^{-3} \end{aligned}$$

Odp. na polecenie *c*.

Równowaga w supresorze kationitowym:

$$\text{wypełnienie—}SO_3^- H^+ + Na^+ + HCO_3^- \leftrightarrow \text{wypełnienie—}SO_3^- Na^+ + H_2CO_3$$

Do detektora trafia słabo zdysocjowany kwas węglowy.

Gdy do supresora kationitowego dociera anion NO_3^-:

$$\text{wypełnienie—}SO_3^- H^+ + Na^+ + NO_3^- \leftrightarrow \text{wypełnienie—}SO_3^- Na^+ + H^+ + NO_3^-$$

Do detektora trafia silnie zdysocjowany kwas analitu.

Równowaga w supresorze anionitowym:

$$2[\text{wypełnienie—}^+N(CH_3)_3\ OH^-] + 2H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow [\text{wypełnienie—}^+N(CH_3)_3]_2\ SO_4^{2-} + 2H_2O$$

Do detektora trafia woda.

Gdy do supresora anionitowego dociera kation Li^+:

$$2[\text{wypełnienie—}^+N(CH_3)_3\ OH^-] + SO_4^{2-} + 2Li^+ \leftrightarrow [\text{wypełnienie—}^+N(CH_3)_3]_2\ SO_4^{2-} + 2Li^+ + 2OH^-$$

Do detektora trafia zdysocjowany wodorotlenek analitu.

Autorzy zadań:
zadanie laboratoryjne 1 – **Stanisław Kuś**, zadanie laboratoryjne 2 – **Katarzyna Lech**

Kopalnia metali na… wysypiskach

Obrazowo przedstawiając problem należy sobie wyobrazić 1,55 mln TIR-ów, które załadowane elektronicznymi odpadami opasują kulę ziemską. Tyle rocznie wyrzucamy laptopów, komputerów, telefonów komórkowych, monitorów, kamer, pralek czy lodówek.

Z raportu Global E-waste Monitor wynika, że do 2022 r. na świecie wygenerowano 62 miliardy kg (62 mln ton) elektroodpadów, czyli średnio 7,8 kg na mieszkańca – najwięcej e-śmieci wyrzucają Norwegowie – 27 kg. Tylko 22,3 procent (13,8 mld kg) wytworzonych e-odpadów zostało udokumentowanych jako prawidłowo zebrane i poddane recyklingowi.

Ilość wyrzucanych elektrośmieci rośnie z roku na rok. W 2010 r. wyrzucono 34 mld kg elektroodpadów. Od tamtej pory rocznie przybywa 2,3 mld kg elektroodpadów. Wprawdzie rośnie też liczba tych śmieci poddanych recyklingowi to jednak nadal – według raportu – na świecie prawidłowo poddano recyklingowi jest mniej niż jedną czwartą odpadów elektronicznych. Większość odpadów została nieformalnie odzyskana w nieuregulowanych obiektach lub spalona na otwartej przestrzeni, co sprawia, że marnuje się materiały i uwalnia toksyczne substancje, takie jak rtęć.

Elektroodpady wytworzone w 2022 r. zawierały 31 mld kg metali, 17 mld kg tworzyw sztucznych i 14 mld kg innych materiałów (minerały, szkło, materiały kompozytowe itp.). Szacuje się, że 19 mld kg e-odpadów, głównie z metali jak żelazo, miedź i złoto, które występuje w dużych ilościach i charakteryzuje się wysokim współczynnikiem recyklingu w prawie wszystkich procesach gospodarowania elektroodpadami, zostało przekształcone w zasoby wtórne. Metale z grupy platynowców i metale szlachetne należały do najcenniejszych metali, ale występowały w znacznie mniejszych ilościach; niemniej jednak szacunkowo 300 tys. kg zostało przekształconych w zasoby wtórne w drodze formalnych i nieformalnych praktyk recyklingu.

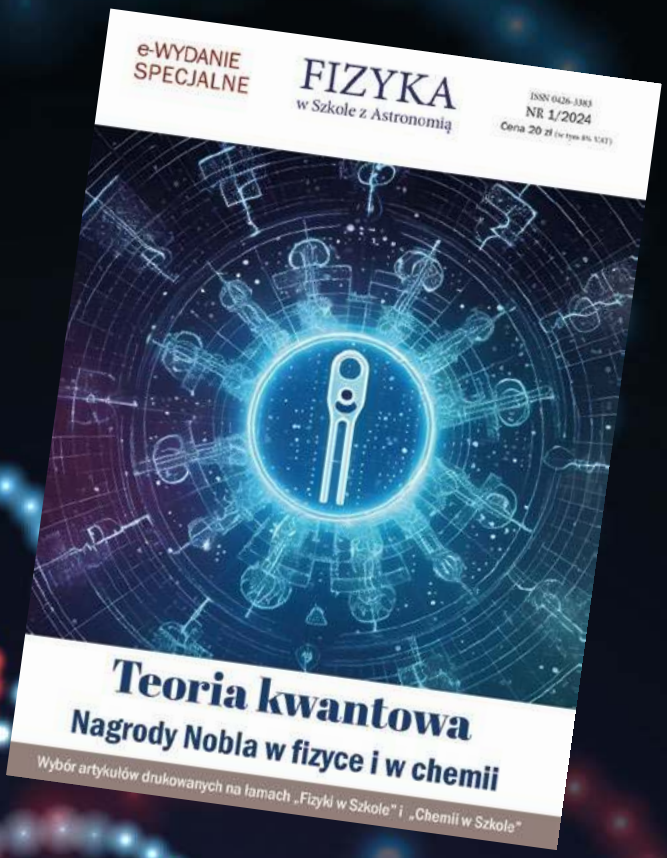
E-odpady zawierają również aluminium, platynę i pierwiastki ziem rzadkich, takie jak neodym, które są krytyczne dla baterii i turbin wiatrowych potrzebnych do przejścia świata na zieloną energię. W raporcie czytamy, że prawie 40% z 31 mln ton metali nie zostało odzyskanych.

Nic dziwnego, że wielu ekspertów twierdzi, że nie należy budować nowych kopalń niszczących środowisko naturalne, tylko znaleźć więcej odzyskiwać metali ze śmieci.

https://globalewaste.org/

eprasa.pl 299f9a060b

- Eksperymenty ze splątanymi fotonami
- Nierówności Bella
- Kubity, teleportacja
- Bramki kwantowe
- Komputery i algorytmy kwantowe
- Kryptografia kwantowa
- Kropki kwantowe



Plik PDF
20 zł
(w tym 8% VAT)

Nowe wydanie specjalne – wersja cyfrowa – plik PDF

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

eprasa.pl 299f9a060b

Wydanie specjalne
wersja elektroniczna

Plik PDF
20 zł
(w tym 8% VAT)

- **Magnez, miedź, cynk** – rola w organizmach żywych
- **Żelazo** i jego kuzyni
- **Lantanowce i aktynowce** – pokrewne pierwiastki?
- **Lit** – najlżejszy metal
- **Cyna i ołów** – znaczenie i 15 doświadczeń

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

eprasa.pl 299f9a060b