Biodegradacja a mikroplastiki

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 1
styczeń/luty 2025
374 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

KWASY POROSTOWE

Chemiczne KAMELEONY

O kontrowersjach wokół wzoru wody amoniakalnej

ZADANIA

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap I

ISSN 0411-8634
9 770411 863501 02

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 69e74f4a51

Szanowni Państwo!

Wraz z początkiem Nowego Roku, zamiast typowych dla tej pory sezonowych postanowień, które i tak zapewne przyjdzie nam powtórzyć i za rok, i za *n* lat w niezmienionej postaci, zajmijmy się kontynuacją naszej wspólnej pracy dla dobra edukacji chemicznej, które to postanowienie podjęliśmy dawno temu, z własnego wyboru i pozostajemy mu wierni niezależnie od pory roku – zarówno jako redaktorzy, jak i Czytelnicy naszego czasopisma. Zapewne w tym roku z uwagą będziemy obserwować kolejne zmiany w szkolnictwie i towarzyszące im dyskusje, na które łamy „Chemii w Szkole", zgodnie z wieloma wcześniejszymi deklaracjami, pozostają zawsze otwarte. W odniesieniu do chemii (i nie tylko...) wciąż zapewne pozostanie otwarte pytanie o merytoryczny zakres treści programowych, aby w skończonym czasie nauczania osiągnąć optymalne jego wyniki, jako połączenie umiejętności twórczego i krytycznego myślenia uczniów z niezbędną w tym celu także ich wiedzą. *Déjà vu*? Tak, to niekończąca się historia...

Tymczasem rozejrzyjmy się wokół. Wśród pięknej o każdej porze roku przyrody może nie zawsze obdarzamy należytą uwagą niegrzeszące szczególnie atrakcyjnym wyglądem, ale zapewne imponujące samą tylko różnorodnością formy - porosty. Jednak jako chemicy powinniśmy docenić ich bardzo bogaty skład chemiczny i wielostronne zastosowania, o czym przeczytają Państwo w obszernym opracowaniu pióra Pani dr Joanny Kurek. W tym samym dziale „Nauka i technika" Pan mgr Rafał Simon i Pani dr Marta Wąsik w syntetycznym opracowaniu przypominają, że hemoglobina to niejedyny barwnik oddechowy.

Lektura działu „Metodyka i praktyka szkolna" przywita Państwa, nie po raz pierwszy oczywiście, kolorową chemią, tym razem dzięki niepozostawiającemu cienia wątpliwości co do atrakcyjności tematu tytułowi „Chemiczne kameleony", pióra naszych wieloletnich Autorów: Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego. Efektowny zestaw eksperymentów z udziałem związków wanadu, chromu i manganu na różnych stopniach utlenienia z pewnością docenią wszyscy nauczyciele, poszukujący efektownego zilustrowania swoistej magii, jaką roztacza chemia przed jej młodymi adeptami. W tym samym dziale prezentujemy realizację tematycznie ważnego i aktualnego projektu dotyczącego mikroplastiku w procesie biodegradacji, pióra zespołu Autorów z I Liceum Ogólnokształcące im. Marii Skłodowskiej-Curie w Pile. Pan dr inż. Damian Mickiewicz z typową dla siebie swadą i energią bezlitośnie rozprawia się ze „wzorami" wody amoniakalnej, a autorski team: Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski kontynuują autorskie rozważania o reakcjach redoks, tym razem w chemii organicznej, intepretowane w kategoriach koncepcji Prof. Andrzeja Górskiego. Na zakończenie zamieszczamy rozwiązania zadań z I etapu 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej i zadań laboratoryjnych z 65. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Rijadzie.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
• Metan i druga młodość silników spalinowych • Na drodze ku „wyspie stabilności" superciężkich pierwiastków • Niebezpieczne „lustrzane" życie • Półprzewodnik z... hydrożelu

40 **Barwniki oddechowe u zwierząt** • Rafał Simon, Marta Wąsik

42 **Ciekawe kwasy porostowe** • Joanna Kurek
Zazwyczaj są tak drobne i tak skutecznie swą barwą zlewają się z otoczeniem, że ich zwykle w codziennym życiu nie dostrzegamy. Porosty są niezwykłymi organizmami, gdyż prawie nie występują w wodach, zasiedlają natomiast niemal cały lądowy obszar kuli ziemskiej.

Metodyka i praktyka szkolna

6 **Biodegradacja a mikroplastiki – aktualne wyzwanie środowiskowe**
• Katarzyna Darul, Anna Emiliańczyk, Zuzanna Kassner, Tomasz Wołowiec
Zagadnieniem badanym w naszej pracy było uwalnianie mikroplastików do środowiska podczas rozkładu różnych typów reklamówek i tempo ich biodegradacji w różnych środowiskach.

10 **Chemiczne kameleony**
• Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński
Zmiany barw to, obok wytrącania i rozpuszczania osadów oraz roztwarzania metali, jedne z najwyraźniejszych oznak zachodzących reakcji chemicznych.

16 **Wzór wody amoniakalnej**
• Damian Mickiewicz
„Woda amoniakalna to $NH_3 \cdot H_2O$" – ile razy to słyszeliśmy? Zdecydowanie dużo... Za dużo.

32 **Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 3 – reakcje redoks w chemii organicznej (artykuł dyskusyjny)** • Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski
W dotychczasowych dwóch artykułach dyskusyjnych zatytułowanych „Reakcje redoks – inne spojrzenie" ograniczyliśmy się do przykładów z udziałem reagentów nieorganicznych. Obecnie skupimy się na reakcjach z udziałem związków organicznych.

Olimpiady i konkursy

20 **71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap I. Rozwiązania zadań teoretycznych** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

27 **56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21–30.07.2024 r.). Rozwiązania zadań laboratoryjnych** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

Chemia w Szkole – CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

CENA 50,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Adobe Stock

NUMER 1 STYCZEŃ/LUTY 2025

374 (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 69e7414a51

Metan i druga młodość silników spalinowych

Jak wiadomo, metan wydzielający się z różnych źródeł, w tym tak odległych od siebie, jak wysypiska śmieci, naturalne złoża ropy i gazu ziemnego czy krystaliczne klatraty $CH_4 \cdot 5{,}75H_2O$ w głębinach oceanów, jest z jednej strony cennym paliwem (w tym – chemicznym źródłem wodoru), ale z drugiej strony - jako składnik atmosfery - jest znacznie silniejszym gazem cieplarnianym niż obciążony pod tym względem wystarczająco złą sławą dwutlenek węgla. Celowy jest zatem każdy wysiłek, który pozwoli na związanie CH_4 w korzystny sposób, pozwalający w szczególności na możliwie wydajne przetworzenie go na wygodne w stosowaniu ciekłe paliwo.

Wśród różnych propozycji na uwagę zasługuje najnowszy, podany do wiadomości publicznej w styczniu br. pomysł badaczy z renomowanego *Massachusetts Institute of Technology* (USA), aby metan przetworzyć do ciekłego metanolu za pomocą starego typu silników benzynowych i wysokoprężnych (Diesla) [1, 2]. Mimo prostoty schematu tej sumarycznej reakcji: $CH_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CH_3OH(c)$ jej praktyczna realizacja jest poważnym wyzwaniem, szczególnie w dużej skali, ze względu na konieczność stosowania podwyższonej temperatury i ciśnienia, a także odpowiednich katalizatorów w celu optymalizacji wydajności tworzenia metanolu [3]. Warunki te do pewnego stopnia zapewniają właśnie silniki spalinowe, które po odpowiednich modyfikacjach stają się, zgodnie z ideą badaczy, pracującymi w ramach wydzielonej z MIT spółki *Emvolon*, małymi mobilnymi fabrykami metanolu.

Technologia ta należy do typu GTL (*Gas to Liquid conversion*). Szczególnie dobrze sprawdzają się w niej wysokoprężne silniki Diesla, w których – po odpowiednich zmianach konstrukcyjnych, polegających także na wprowadzeniu odpowiedniego katalizatora – spalaniu ulega bogata w metan jego mieszanina z powietrzem (tlenem). Ze względu na niedostatek tlenu powstaje przejściowo także tlenek węgla, a ze względu na obecność azotu jednym z dodatkowych produktów może być również amoniak, którego otrzymywanie z bardzo mało reaktywnego azotu jest dodatkową korzyścią. W celu optymalizacji składu produktów taka mała fabryka może być zasilana mieszaniną metanu z powietrzem, z dodatkiem wodoru.

Chociaż idea takiego wykorzystania silników spalinowych nie jest nowa, dopiero dzięki pracom badaczy z MIT jej realizacja przyniosła konkretne, obiecujące efekty, tym bardziej że koszt szybkiego przygotowania takiego modułowego reaktora chemicznego to (zaledwie) 1-10 milionów dolarów, w zestawieniu z wieloletnim tworzeniem wielkiego zakładu chemicznego, wymagającego zainwestowania setek milionów dolarów.

[1] https://moto.rp.pl/ekologia/art41645541-rewolucyjny-patent-chemiczny-silniki-spalinowe-przeksztalcaja-metan-w-ekologiczne-paliwo

[2] https://news.mit.edu/2024/emvolon-turns-automotive-engines-into-green-fuel-chemical-plants-1119

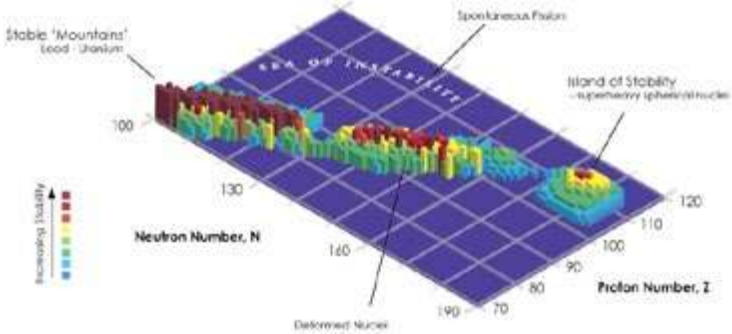
[3] Nicholas F. Dummer I in., *Chemical Reviews* **2023** *123* (9), 6359-6411, DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00439

Na drodze ku „wyspie stabilności” superciężkich pierwiastków?

Do elementarnego wykształcenia chemików (i nie tylko) należy diagram stabilności jąder atomowych sporządzony w układzie współrzędnych liczba protonów (Z) – liczba neutronów (N) w jądrze atomowym. Diagram ten, przedstawiony w wersji tradycyjnej (ulegającej późniejszym modyfikacjom) na rys. 1, przewiduje także istnienie - wciąż jednak hipotetycznej - „wyspy stabilności” – obszaru odpowiadającego superciężkim pierwiastkom, a dokładniej ich izotopom, wykazującym anomalnie długie czasy połowicznego rozpadu jąder atomowych, w zestawieniu z konfiguracjami jądrowymi otaczającymi tę wyspę. Na rys. 1 wyspa ta jest usytuowana wokół punktu o współrzędnych $Z = 110$ i $N = 180$ (odpowiada to izotopowi pierwiastka – darmsztadtu, Ds).

Zgodnie ze współczesnym stanem wiedzy, najcięższym pierwiastkiem o stabilnym jądrze atomowym jest ołów, w postaci izotopu $^{208}_{82}Pb$. Na podstawie analizy możliwych sposobów rozpadu jąder atomowych i czynników na nie wpływających, z uwzględnieniem powłokowego modelu jądra atomowego, przewidującego tzw. liczby magiczne, sformułowano hipotezę, iż pierwiastki o liczbach atomowych 120 i 126 również powinny mieć izotopy wykazujące anomalnie wysoką trwałość jąder atomowych. Pamiętajmy, że dotychczas zsyntetyzowany (w liczbie 5 atomów) najcięższy pierwiastek to oganeson o $Z = 118$ i czasie połowicznego rozpadu zaledwie 0,7 ms.

W styczniu 2025 r. [2, 3] pojawiła się informacja o możliwym zbliżeniu się do brzegów wyspy stabilności poprzez syntezę izotopu rutherfordu o liczbie porządkowej $Z = 104$ i liczbie masowej $A = Z + N = 252$, dokonaną przez niemieckich naukowców w Moguncji [3, 4]. Uzyskano to przez rejestrację wcale nie podstawowego, lecz zaskakująco długożyciowego stanu wzbudzonego tego izotopu, tworząc w ten sposób na diagramie – jak to określił jeden z autorów badań – w pobliżu wyspy stabilności *„chmurę stabilności” unoszącą się nad morzem niestabilności*.



Rys. 1. Diagram stabilności jąder atomowych [1]. Lic. Wikimedia Commons.

W praktyce osiągnięto to przez wykorzystanie akceleratora UNILAC, w którym ołowiana folia została poddana bombardowaniu jądrami tytanu-50. Na podstawie rejestracji produktów fuzji tych jąder stwierdzono powstawanie 27 atomów Rf-252 o czasie połowicznego rozpadu 13 ms, który w stanie podstawowym cechował się czasem półrozpadu wynoszącym 60 ns. Wyniki badań zostały opublikowane 14 stycznia br. w prestiżowym czasopiśmie *Physical Review Letters* [4]. W ten sposób, zamiast osiągnąć wyspę stabilności, wytworzono ^{252}Rf, który – dla kontrastu – okazał się najkrócej żyjącym znanym superciężkim pierwiastkiem. Droga do wyspy (lub wysp) stabilności jest zatem wciąż otwarta...

[1] https://pl.wikipedia.org/wiki/Wyspa_stabilno%C5%9Bci

[2] https://kopalniawiedzy.pl/okres-polowicznego-rozpadu-superciezkie-jadro-rutheford-252-Rf-252,37615

[3] https://www.hi-mainz.de/news-events/detail/land-in-sicht-kuestenlinie-der-insel-der-stabilitaet-der-superschweren-elemente-durch-experimente-bei-gsi-fair-enthuellt

[4] https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.134.022501

Foto – Adobe Stock, Dreamstime

eprasa.pl 69e74f4a51

Niebezpieczne „lustrzane” życie

Jedną z największych zagadek jest pochodzenie tzw. „czystości chiralnej” w organizmach żywych, czyli istnienie w nich wyłącznie L-aminokwasów i D-cukrów, mimo że w warunkach prostej syntezy chemicznej powstają w przypadku takich związków ich racematy. Zagadka ta, choć analizowana jest od dawna i stała się treścią wielu publikacji naukowych [1] oraz popularnonaukowych [2], pozostaje nierozwiązana.

Typowe propozycje odpowiedzi na pytanie o pochodzenie „czystości chiralnej” są bardzo różne – przywołują one np. stereospecyficzność reakcji w odpowiednich warunkach, jak i typową dla dynamiki nieliniowej ideę wzmocnienia przypadkowego zaburzenia mieszaniny racemicznej ulegającej serii reakcji z etapami autokatalitycznymi. Do tej pory D-aminokwasy czy L-cukry uważano po prostu za substancje „nieodżywcze”, jako nie dysponujące enancjomerami mogącymi wbudowywać się w naturalną tkankę. Ale już L. Carroll w opowieści o „Alicji po drugiej stronie lustra” [3] w 1871 roku kazał tytułowej bohaterce wstrzymać się od poczęstowania kotka „lustrzanym mlekiem”, bo być może ono nie nadaje się do picia.

W świetle najnowszych badań naukowych jego sceptycyzm wydaje się więcej niż uzasadniony. Naukowcy bowiem coraz poważniej ostrzegają przed kontynuowaniem badań nad „lustrzanymi” mikroorganizmami, które mogą stanowić wręcz zagrożenie dla życia na Ziemi, i to na łamach prestiżowego czasopisma „Science” [4]. Zdaniem autorów odnośnej pracy, obecność w środowisku ewentualnie wydostających się z laboratoriów homochiralnych biocząsteczek o lustrzanej w stosunku do naturalnej symetrii może spowodować katastrofalną w skutkach pandemię, ponieważ oparte na nich mikroorganizmy mogą być odporne na właściwe nam mechanizmy odpornościowe, a więc wywoływać śmiertelne zakażenia.

Co gorsza, organizmy takie mogłyby być wytwarzane intencjonalnie jako „perfekcyjna broń biologiczna”. Jedynym skutecznym sposobem zapobieżenia tragedii, może gorszej niż wciąż obecna w naszej pamięci niedawna pandemia COVID-19, będzie całkowite zaprzestanie badań nad „lustrzanymi mikroorganizmami ” [4-6]. Na szczęście mieszaniny racemiczne, które zawierają obie formy takich cząsteczek, nie wykazały się dotychczas zabójczym (z tego powodu) działaniem, ale problem w tym, aby nienaturalnym, „lustrzanym” molekułom nie stworzyć warunków do tworzenia mikroorganizmów... Potrzebne są zatem dyskusje na ten temat, dotyczące (nie po raz pierwszy) etycznej strony badań naukowych.

[1] A. Guijarro, The Origin of Chirality in the Molecules od Life, RSC, 2022
[2] M. Orlik, O pasjonującej zagadce homochiralności biomolekuł, Chemia w Szkole 3 (2023) 31-37
[3] L. Carroll: „O tym, co Alicja odkryła po drugiej stronie lustra”, tłum. M. Słomczyński, wyd. Zielona Sowa, Kraków 2000
[4] science.org/doi/10.1126/science.ads9158
[5] https://tech.wp.pl/naukowcy-ostrzegaja-swiat-mowia-o-lustrzanym-zyciu,7107731072748288a
[6] https://wyborcza.pl/7,75400,31545905,naukowcy-ostrzegaja-przed-lustrzanym-zyciem-niesie-ryzyko.html

Półprzewodnik z… hydrożelu

Technologia półprzewodnikowa kojarzy się głównie z materiałami krzemowymi (choć najstarszym Czytelnikom może przypominać się poprzedzający je w tej roli german). Nikogo nie trzeba przekonywać o rewolucyjnym znaczeniu półprzewodników dla rozwoju szeroko pojętego przemysłu elektronicznego, wraz z imponującą i wciąż postępującą miniaturyzacją jego produktów. Ostatni przełom w tej dziedzinie, osiągnięty przez naukowców z *University of Chicago* (USA) dotyczy bioelektroniki i stwarza nadzieję na postęp w kwestii biosensorów i wszczepialnych urządzeń elektronicznych (np. stymulatorów serca). Co więcej, dotyka on być może granicy zarezerwowanej dotychczas raczej dla literatury science-fiction, opisującej połączenia elektroniki z ludzkim ciałem.

Istotą wynalazku jest przetworzenie hydrożelu – materiału typu obecnie intensywnie badanego pod kątem wielu zastosowań – w półprzewodnik, który tym samym miałby właściwości znacznie bliższe naturalnej tkance ciała (w tym zdolność do wchłaniania wody) niż „twarde” elementy elektroniczne [1, 2]. Jednoczesne (ograniczone, jak na półprzewodnik przystało) przewodnictwo elektryczne i biokompatybilność zostało osiągnięte na podstawie zmiany rozpuszczalnika. W pierwszym etapie trudno rozpuszczalny w wodzie polimeryczny półprzewodnik rozpuszczono zamiast w niej – w dimetylosulfotlenku (DMSO), często stosowanego jako rozpuszczalnik, razem ze zdolnym do tworzenia żelu kwasem akrylowym.

Naświetlanie promieniowaniem UV takiej mieszaniny zainicjowało proces sieciowania molekularnego, prowadzącego do wytworzenia żelu. Po odizolowaniu od fazy DMSO żel ten dopiero teraz został umieszczony w wodzie, co spowodowało jego przejście w hydrożel – niebieski, biokompatybilny materiał o cechach półprzewodnika. Połączenie takiego materiału jako implantu z ludzką tkanką powinno zminimalizować reakcje immunologiczne i spowodowane nimi stany zapalne, jak również zoptymalizować działanie hydrożeli jako opatrunków na rany.

Co więcej, porowatość hydrożelu powinna podwyższyć jego czułość jako biosensora, jak również zdolność do stymulacji pod wpływem naświetlania (fotomodulacji). Odnośna praca została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie Science [2]. Autor opracowania [1] pozwala sobie nawet na sugestię, iż półprzewodnikowe hydrożele mogą być „pierwszym krokiem w kierunku cyfrowej personalizacji ciała” ... Brzmi dumnie, prawda?

[1] https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/naukowcy-z-usa-opracowali-nowy-polprzewodnik-powstal-z-zelu-i-wody/r2kp264
[2] https://www.science.org/doi/10.1126/science.adp9314

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime, Wikimedia Commons

eprasa.pl 69e74f4a51

Foto – Dreamstime

Biodegradacja a mikroplastiki – aktualne wyzwanie środowiskowe

Wpływ wybranych czynników środowiskowych na proces biodegradacji i fragmentacji materiałów plastikowych i bioplastikowych

Katarzyna **Darul**, Anna **Emiliańczyk**, Zuzanna **Kassner**, Tomasz **Wołowiec**

Zagadnieniem badanym w naszej pracy było uwalnianie mikroplastików do środowiska podczas rozkładu różnych typów reklamówek, w tym toreb oznaczanych jako „eko" z popularnych marketów, także tempo ich biodegradacji w różnych środowiskach.

Mikroplastiki, czyli cząstki plastiku o długości poniżej 5 mm, są obecnie jednym z najważniejszych wyzwań ekologicznych. Zanieczyszczają gleby, wody śródlądowe i oceany, a ich obecność potwierdzono również w powietrzu, wodzie pitnej oraz produktach spożywczych.[1]

Szacuje się, że roczna emisja mikroplastików do oceanów wynosi około 8 milionów ton, co stanowi poważne zagrożenie dla organizmów wodnych oraz globalnych cykli biogeochemicznych.[2]

Fragmentacja plastiku, zachodząca pod wpływem promieniowania UV, procesów mechanicznych i chemicznych, a także jego biodegradacja powodują, że mikroplastiki mogą pozostawać w ekosystemach nawet przez dziesięciolecia.[3]

Reklamówki, powszechnie uznawane za problematyczne odpady, mogą stanowić szczególne źródło mikroplastików, zwłaszcza w warunkach środowiskowych takich jak niskie pH i ograniczona dostępność tlenu.[8] Co więcej, badania pokazują, że nawet materiały biodegradowalne nie zawsze są tak ekologiczne, jak sugeruje ich nazwa. W niesprzyjających warunkach mogą rozkładać się wolno, uwalniając cząstki plastiku oraz substancje toksyczne, które mogą kumulować się w łańcuchu pokarmowym.[4]

Nasza hipoteza zakłada, że zarówno biodegradowalne reklamówki, jak i z recyklingu, mimo deklarowanej ekologiczności, uwalniają mikroplastiki do środowiska wodnego podczas ich rozkładu. Przewidujemy, że ilość uwalnianych mikroplastików będzie zależała od warunków środowiskowych, takich jak pH roztworu i dostępność tlenu. Badania mają na celu ocenę, które rodzaje reklamówek są najmniej szkodliwe dla środowiska wodnego oraz dostarczenie naukowych danych, które mogą wesprzeć rozwój bardziej zrównoważonych materiałów.

Metodologia

Materiały i próbki badawcze

W badaniu analizowano trzy rodzaje reklamówek:

1. Reklamówka zwykła – konwencjonalna plastikowa reklamówka, pochodząca z popularnej sieci supermarketów.
2. Reklamówka z recyklingu – pochodząca z popularnej sieci supermarketów, oznaczona jako produkt wykonany z materiałów z recyklingu.

eprasa.pl 69e74f4a51

3. Reklamówka biodegradowalna – produkt deklarowany jako ekologiczny i ulegający biodegradacji.

Każda z reklamówek została podzielona na próbki o początkowej masie 0,47 g. Próbki były przechowywane przez 30 dni w różnych środowiskach wodnych, które symulowały różne warunki rozkładu materiałów:

1. Woda destylowana – jako środowisko referencyjne (neutralne).
2. Woda destylowana w warunkach tlenowych – z dostępem do powietrza (warunki oksydacyjne).
3. Woda destylowana w warunkach beztlenowych – bez dostępu tlenu (warunki redukcyjne).
4. Woda wodociągowa – środowisko zbliżone do rzeczywistych warunków miejskich.
5. Woda kwaśna – przygotowana poprzez zakwaszenie wody roztworem HCl, o pH równym 5 i objętości 200 ml, w warunkach beztlenowych (symulacja kwaśnego środowiska beztlenowego).

Przygotowanie próbek i procedura badawcza

Próbki reklamówek o określonej masie (0,47 g) umieszczono w oddzielnych pojemnikach testowych, przezroczystych, zawierających 200 ml odpowiednio przygotowanego środowiska wodnego. Pojemniki użyte do próbek przechowywanych w warunkach tlenowych, posiadały 2 otwory wentylacyjne. Pojemniki były monitorowane w stałej temperaturze pokojowej (~22°C). Próbki były przechowywane przez okres 30 dni. Po zakończeniu okresu inkubacji pobrano próbki wody z każdego środowiska celu analizy zawartości mikroplastików.

Analiza mikroplastików

Pobraną wodę przesączano przez sączki celulozowe, aby wyizolować mikroplastiki. Filtry suszono w suszarce dostępnej w szkolnym laboratorium chemicznym. Filtry analizowano pod mikroskopem optycznym.

Fot. 1. Próbki przygotowane do analizy.

Fot. 2. Przygotowanie zestawu do sączenia roztworów.

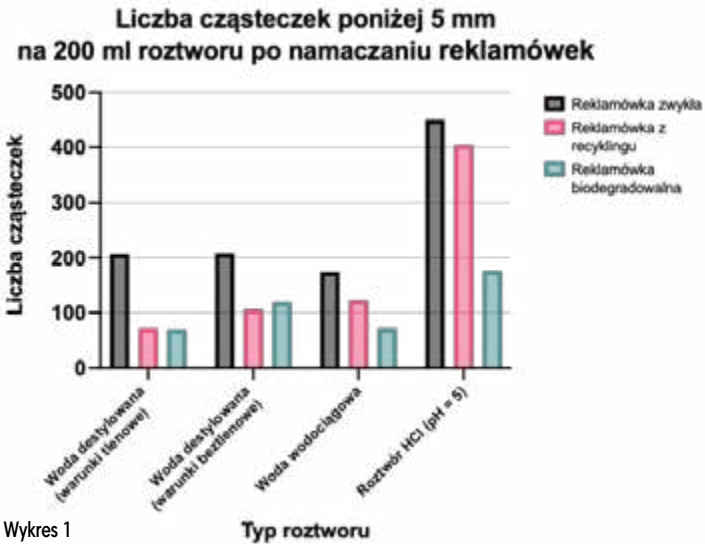
Analiza danych

Dane z przeprowadzonych pomiarów zapisywane były w uprzednio przygotowanych tabelach dokumentacyjnych w programie Microsoft Excel. Następnie przeniesione zostały do programu Graph Pad Prism. Stworzone zostały wykresy słupkowe. Nie zostały przeprowadzone testy statystyczne ze względu na brak odpowiedniej ilości powtórzeń, których wykonanie jest planowane na przyszłe badania. Z tego względu wszystkie wyciągnięte wnioski pozostają jedynie hipotetyczne.

Wyniki i wnioski

Porównanie liczby obecnych fragmentów poniżej 5 mm (mikroplastiku, lub biomikroplastiku) po okresie namaczania reklamówek. (Wykres 1)

Najwyższą ilość mikrofragmentów na sączkach celulozowych po filtracji roztworów, w których namaczane były reklamówki odnotowano dla reklamówek namaczanych w roztworze HCl: 450 dla reklamówki zwykłej, 404 dla



Wykres 1

eprasa.pl 69e74f4a51

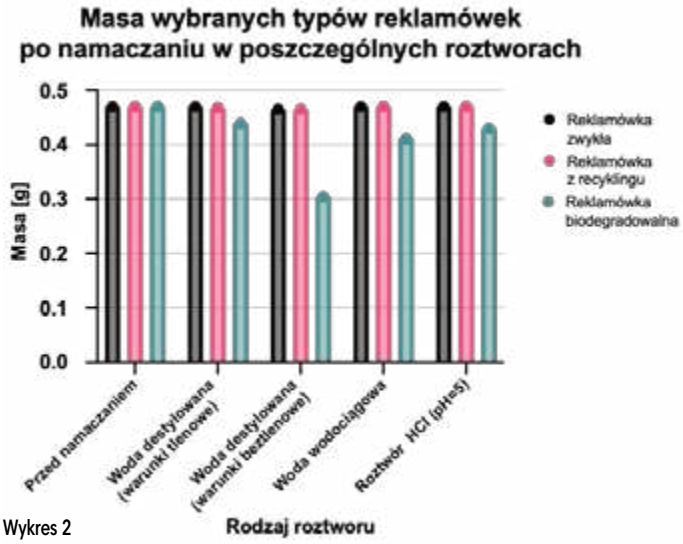
reklamówki z recyklingu, 176 dla reklamówki biodegradowalnej. Sugeruje to, że obniżone pH środowiska biodegradacji intensyfikuje proces defragmentacji u wszystkich badanych typów materiałów plastikowych.

Dla rozkładu w wodzie destylowanej w warunkach zarówno tlenowych, jak beztlenowych, najwięcej mikrofragmentów odnotowano dla zwykłej reklamówki (kolejno: 207 i 208). W warunkach tlenowych liczby mikrofragmentów na próbkę dla reklamówki z recyklingu i reklamówki biodegradowalnej były zbliżone: (kolejno: 72 i 70), natomiast w warunkach beztlenowych reklamówka z recyklingu uwolniła nieznacznie mniej fragmentów niż reklamówka biodegradowalna. (kolejno: 106 i 120).

W wodzie wodociągowej najwięcej mikrofragmentów uwolniła reklamówka zwykła (174), mniej – reklamówka z recyklingu (123) i najmniej – reklamówka biodegradowalna (72). Takie wyniki sugerują, że w środowisku najbardziej zbliżonym do naturalnych zbiorników i cieków wodnych (woda wodociągowa) najmniej mikrofragmentów uwalnia reklamówka biodegradowalna, co czyni ją najbezpieczniejszą. Natomiast we wszystkich badanych środowiskach najwięcej mikrofragmentów oddała reklamówka zwykła, co czyni ją najbardziej szkodliwą.

Porównanie zmiany mas próbek materiałów po okresie namaczania (Wykres 2)

Dla reklamówki zwykłej nie odnotowano żadnych zmian w masie po okresie namaczania, poza namaczaniem w wodzie destylowanej w warunkach beztlenowych – tu nastąpiła zmiana o 0,005 g, co mogło być spowodowane niedokładnym usuwaniem materiału z roztworu i jego przechowywaniem, bądź błędem przy ważeniu. Dla reklamówki z recyklingu sytuacja wygląda identycznie jak dla reklamówki zwykłej, poza materiałem namaczanym w wodzie destylowanej, który zmniejszył swoją masę o 0,002 g, co również mogło być wywołane wcześniej wymienionymi błędami. W obu przypadkach wykluczono możliwość utraty takiej masy w formie mikrofragmentów, ponieważ w próbie z HCl, gdzie odnotowano najwięcej fragmentów, masa próbek pozostała niezmienna.



Wykres 2

Dla reklamówki biodegradowalnej masa uległa zmianie po namaczaniu we wszystkich badanych roztworach. Zmiany wyniosły kolejno: 0,031 g dla wody destylowanej i warunków tlenowych, 0,166 g dla wody destylowanej i warunków beztlenowych, 0,059 g dla wody wodociągowej i 0,040 g dla roztworu HCl. Wskazuje to, że materiał, z którego wykonana została reklamówka biodegradowalna rozkłada się najszybciej w wodzie destylowanej w warunkach beztlenowych, a najwolniej w wodzie destylowanej w warunkach tlenowych.

Dyskusja

Interpretacja wyników

Wyniki naszych badań wskazują, że warunki środowiskowe mają istotny wpływ na tempo degradacji reklamówek oraz ilość uwalnianych mikroplastików. W szczególności:

1. reklamówki tradycyjne emitowały największą ilość mikroplastików w każdym badanym środowisku, co potwierdza ich znaczącą rolę jako źródła mikroplastików w ekosystemach wodnych.
2. reklamówki z recyklingu również wykazywały emisję mikroplastików, choć w niższych ilościach niż reklamówki tradycyjne. Może to wynikać z faktu, że proces recyklingu nie eliminuje całkowicie właściwości degradacyjnych tworzywa.[5]
3. reklamówki biodegradowalne, mimo że emitowały najmniej mikroplastików w warunkach zbliżonych do naturalnych zbiorników wodnych (woda wodociągowa), wykazywały większe zmiany masy próbki w warunkach beztlenowych, co sugeruje szybszą fragmentację materiału w tych warunkach.

Znaczenie wyników w kontekście obecnych badań

Nasze wyniki są zgodne z obserwacjami z literatury, które wskazują, że reklamówki biodegradowalne mogą uwalniać mikrobioplastiki, jeśli warunki środowiskowe są nieoptymalne dla ich pełnego rozkładu.[6] Równocześnie potwierdzają, że niskie pH znacząco przyspiesza proces fragmentacji, co jest szczególnie istotne dla środowisk zanieczyszczonych kwaśnymi deszczami lub substancjami chemicznymi.[3]

Ograniczenia badań

Jednym z ograniczeń naszych badań była niewystarczająca liczba powtórzeń oraz brak analizy statystycznej. W przyszłości konieczne będzie zwiększenie liczby próbek i wykonanie dokładniejszych pomiarów, np. z użyciem spektroskopii podczerwieni (FTIR).[7] aby precyzyjnie zidentyfikować skład fragmentów plastikowych.

Zastosowanie wyników i dalsze badania

Wyniki naszych badań mogą stanowić punkt wyjścia do opracowania bardziej ekologicznych materiałów, które nie tylko deklarują biodegradowalność, ale również

eprasa.pl 69e74f4a51

minimalizują emisję mikroplastików. Przyszłe badania powinny uwzględniać:

1. testy w warunkach naturalnych (np. rzeki, jeziora), aby ocenić realne tempo degradacji.[8]
2. analizę wpływu czynników biologicznych (np. aktywność mikroorganizmów) na proces biodegradacji.[9]
3. badania nad materiałami alternatywnymi dla plastikowych reklamówek, np. na bazie skrobi lub innych biopolimerów.[4]

Nasze badania wskazują, że reklamówki biodegradowalne stanowią lepszą alternatywę niż tradycyjne tworzywa sztuczne, ale nie są wolne od wad. W dalszych analizach niezbędne będzie opracowanie standardów degradacji i certyfikacji produktów, aby rzeczywiście zmniejszyć wpływ mikroplastików na środowisko.

Katarzyna Darul, **Anna Emiliańczyk**, **Zuzanna Kassner**, **mgr Tomasz Wołowiec**
I Liceum Ogólnokształcące im. Marii Skłodowskiej-Curie w Pile

Bibliografia

[1] Plastic Pollution. (n.d.). *Our World in Data*. https://ourworldindata.org/plastic-pollution
[2] Raport UNEP (2021). (2021). *UNEP Annual Report 2021*. United Nations Environment Programme. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/37946/UNEP_AR2021.pdf
[3] Microplastics in ecosystems: their implications and mitigation pathways. (n.d.). *Science of the Total Environment*. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896972101350X
[4] Napper, I. E., & Thompson, R. C. (2019). *Environmental Impact and Alternatives to Plastic Bags. Marine Pollution Bulletin*, 146, 60-6.7 https://biologyinsights.com/environmental-impact-and-alternatives-to-plastic-bags/
[5] Yale Experts Explain Microplastics. (n.d.). *Yale Sustainability*. https://sustainability.yale.edu/explainers/yale-experts-explain-microplastics
[6] Relationship between climate change and environmental microplastics: a one health vision for the platysphere health. (2024). *One Health Advances*. https://onehealthadv.biomedcentral.com/articles/10.1186/s44280-024-00049-9
[7] Ormaniec, P., & Mikosz, J. (2022). Przegląd metod identyfikacji mikroplastików w ściekach komunalnych. Wodociągi i Kanalizacja, 7-8, 54-58. https://informacjainstal.com.pl/wp-content/uploads/2022/08/art9.pdf
[8] Sweden Water Research. (2020). *Przegląd strategii i badań dotyczących mikroplastiku*. HELCOM Report. Sweden Water Research. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.swedenwaterresearch.se/wp-content/uploads/2020/06/raport_HELCOM_pl_final.pdf?utm_source=chatgpt.com
[9] Mikroorganizmy w walce z mikroplastikiem. (n.d.). Biotechnologia.pl. https://biotechnologia.pl/biotechnologia/mikroorganizmy-w-walce-z-mikroplastikiem,21479

Drugie życie robotów

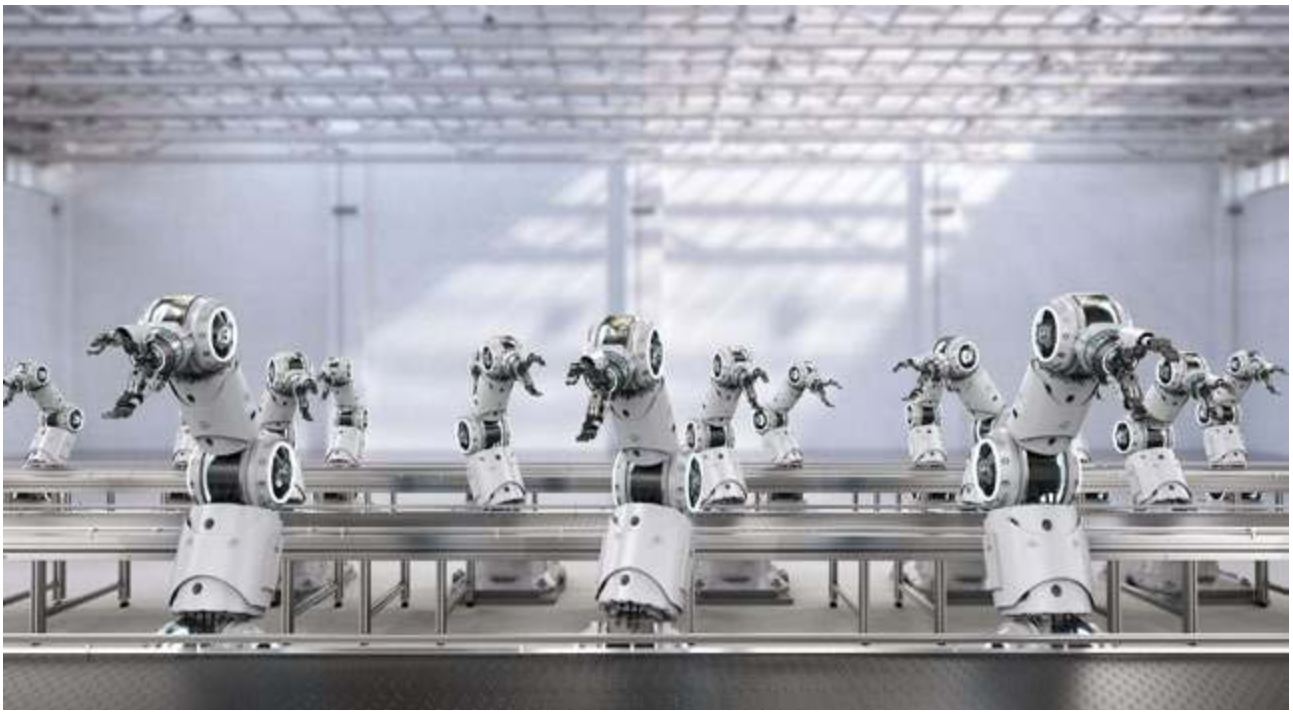
Branża robotyki powinna tworzyć roboty, które po zakończeniu okresu eksploatacji będzie można przeprogramować i przystosować do innych zadań, radzą naukowcy z Uniwersytetu Zachodniej Anglii w Bristolu, w artykule opublikowanym przez Towards Autonomous Robotic.

Obecnie 80% wpływu robota na środowisko ustala się w początkowych etapach projektowania cyklu życia produktu. Eksperci twierdzą, że kluczowe jest, aby badacze, projektanci i producenci rozumieli ograniczenia związane z recyklingiem produktu elektronicznego po zakończeniu jego cyklu życia. Takie roboty można całkowicie przeprogramować i zintegrować z nowym sprzętem, w wyniku czego może powstać produkt, który nadal jest robotem, ale ma inną użyteczność niż oryginał.

Odpadów elektronicznych „wyprodukowano" wg danych ONZ w 2019 roku 54 mln ton, a przewidywania do 2030 r. wielkość ta wzrośnie do 75 mln ton.

Obecnie roboty nie są zaliczane do produktów elektronicznych, ale to kwestia najbliższej przyszłości. Obecnie większość robotów i systemów robotycznych jest w swoistej „hibernacji" przechowywana w przedsiębiorstwach, ośrodkach akademickich i naukowych. Coraz większy zakres urządzeń opartych na robotach do domów, szkół i przedsiębiorstw stworzy problem utylizacji śmieci robotowych. Warto więc już teraz zastanawiać się, jak rozwiązać ten problem.

www-sciencedaily-com



Roboty na linii montażowej, foto Dreamstime

eprasa.pl 69e74f4a51

Chemiczne kameleony

Foto – Dreamstime

Zmiany barw to, obok wytrącania i rozpuszczania osadów oraz roztwarzania metali, jedne z najwyraźniejszych oznak zachodzących reakcji chemicznych. Zwłaszcza w warunkach szkolnego laboratorium, gdzie posługujemy się tylko najprostszymi metodami detekcji. Przemiany przebiegające ze zmianami barwy reagentów są również atrakcyjne wizualnie i pobudzające do zainteresowania chemią.

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Niektóre z metali posiadają zdolność do tworzenia połączeń na różnych stopniach utlenienia, zwłaszcza metale grup pobocznych. Jeżeli pierwiastki te łatwo przechodzą z jednego stopnia utlenienia na drugi, a powstające związki dodatkowo mają różne barwy, żartobliwie można je nazwać chemicznymi kameleonami.

W artykule prezentujemy niektóre barwne reakcje trzech czołowych pierwiastków grup 5, 6 i 7, czyli wanadu, chromu i manganu. Znajomość właściwości i reakcji związków dwóch ostatnich pierwiastków są wymagane zapisami podstawy programowej i z tego powodu obecne w podręcznikach szkolnych. Oprócz wyboru doświadczeń przedstawimy również krótkie historie odkryć tych metali do wykorzystania w formie ciekawostek podczas lekcji chemii.

Kameleon numer 1, czyli kto go odkrył?

Historia wanadu rozpoczęła się w roku 1801, gdy do Akademii Francuskiej, ówcześnie największego autorytetu naukowego, wpłynęło doniesienie z dalekiego Meksyku. Pracujący tam hiszpański mineralog **Andrés Manuel del Río** zbadał pewną rudę ołowiu (był to obecny minerał wanadynit $Pb_5(Cl(VO_4)_3)$) i oprócz tego pierwiastka, znalazł w niej również związki nieznanego do tej pory metalu. Obserwacja, że tworzy on połączenia o różnych kolorach skłoniła go do nadania nazwy **panchromium**, co z greckiego znaczy „wielobarwny". Odkrywca używał również nazwy **erythronium** (gr. *erythros* = czerwony, od barwy niektórych związków nowego metalu), aby uniknąć pomyłek ze znanym już wtedy chromem.

Francuscy chemicy nie potwierdzili jednak odkrycia (jak się później okazało, całkiem niesłusznie), a del Río pogodził się z ich werdyktem. Dopiero w roku 1830 uczeń Berzeliusa, **Nils Gabriel Sefström**, odkrył najlżejszy wanadowiec w rudach żelaza, z których otrzymywano niezwykle wytrzymałą i sprężystą stal. Do dziś zresztą wanad to cenny dodatek stopowy, dotyczy to również pozostałych bohaterów artykułu – chromu stosowanego do produkcji stali nierdzewnych i manganu zwiększającego odporność na ścieranie.

Nazwa **wanad** nadana nowemu metalowi pochodziła od imienia nordyckiej bogini Vanadis. Znana jest opowieść Berzeliusa o tym, jak do jej pałacu najpierw nieśmiało zastukał del Río, ale zniechęcił się, gdy bogini nie otworzyła mu drzwi. Natomiast młody Sefström okazał się tak przebojowy, że nie czekał na zaproszenie i sam wszedł do środka, dlatego też jemu przypadła sława odkrywcy. [1]

Doświadczenie ze związkami wanadu

Wanad to przede wszystkim dodatek stopowy do stali, ze związków zaś największe znaczenie ma pięciotlenek V_2O_5 stosowany jako katalizator utleniania, m.in. w procesie produkcji kwasu siarkowego(VI). Surowcem do otrzymywania katalizatora jest związek, którego użyjemy w eksperymencie – metawanadan amonu NH_4VO_3. Odczynnik ten działa drażniąco na oczy, skórę i drogi oddechowe, dlatego też unikajmy wdychania pyłu, na dłonie załóżmy gumowe lub silikonowe rękawice, a oczy chrońmy okularami. Zwykle ma on postać białego proszku, ale może być również żółtawy z powodu częściowego rozkładu do pomarańczowego V_2O_5. Wanad, jak wiele metali przejściowych, występuje na kilku stopniach utlenienia, co wykorzystamy w doświadczeniu 1 do pokazania różnych kolorów jego połączeń. [2, 3]

eprasa.pl 69e74f4a51

Doświadczenie 1. *Redukcja metawanadanu amonu.*

Odczynniki. Metawanadan amonu NH_4VO_3, 10 % roztwór kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4, 10 % roztwór wodorotlenku sodu NaOH, opiłki cynku. Reakcja z granulkami cynku przebiega zbyt wolno i w rozsądnym czasie nie dojdziemy do najniższego stopnia utlenienia wanadu, natomiast z pyłem cynkowym zbyt gwałtownie, co grozi nawet „wykipieniem" zawartości kolby, a całość będzie miała ciemną barwę z powodu wirujących w roztworze drobinek metalu. Opiłki cynku uzyskamy z granulek lub blachy cynkowej poprzez piłowanie przy użyciu pilnika do metalu o niezbyt drobnych ząbkach (wystarczy łyżeczka opiłek).

Przebieg doświadczenia. Szczyptę metawanadanu amonu wrzucamy do kolby, wlewamy 20-30 cm^3 wody i mieszamy zawartość naczynia. Ponieważ związek nie jest zbyt dobrze rozpuszczalny, dodatek 1-2 cm^3 roztworu NaOH ułatwi rozpuszczenie soli. Następnie wlewamy 5-10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI), co powoduje zmianę barwy zawartości naczynia na pomarańczową. Po wrzuceniu opiłków cynku wylot kolby zamykamy kłębkiem waty. Czynność ta ma na celu ograniczenie dostępu tlenu, który może wtórnie utleniać powstające związki wanadu, natomiast zamknięcie nie przeszkadza w ulatnianiu się powstającego wodoru. W naczyniu obserwujemy zmieniające się kolejno po sobie barwy roztworu: zieloną, niebieską, morską i w końcu liliową. Cały proces trwa około godziny.

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. Pod wpływem dodatku kwasu siarkowego(VI) z anionów metawanadanowych tworzą się jony dioksowanadu(V) VO_2^+ o pomarańczowym zabarwieniu. Wodór wydzielający się w wyniku reakcji cynku z kwasem powoduje redukcję związków wanadu, początkowo powstają jony oksowanadu(IV) VO^{2+} o barwie niebieskiej, natomiast poprzedzająca barwa zielona to efekt zmieszania pomarańczowego związku wanadu(V) z niebieskim połączeniem wanadu(IV). Dalsza redukcja powoduje powstanie jonów V^{3+} o morskim kolorze, a końcowym produktem są liliowe kationy V^{2+}. Jony wanadu(II) są jednak nietrwałe i łatwo ulegają utlenieniu przy dostępie powietrza.

Jak zatem zobaczyliśmy, ciąg przemian $VO_3^- \rightarrow VO_2^+ \rightarrow VO^{2+} \rightarrow V^{3+} \rightarrow V^{2+}$ zachodzący z wielokrotną zmianą barwy w pełni uzasadnia trafność nazwy nadanej przez del Río – wanad to prawdziwy „panchrom".

Doświadczenie 1. Redukcja metawanadanu amonu.

Kameleon numer 2, czyli *nomen omen*

Najlżejszy pierwiastek grupy VI, **chrom**, ma prostą historię odkrycia. W II połowie XVIII wieku opisano pewien syberyjski minerał zwany czerwonym szpatem ołowianym (obecnie nosi on nazwę krokoit, a w jego skład wchodzi chromian(VI) ołowiu(II) $PbCrO_4$). W końcu wieku próbki trafiły do Paryża, gdzie w roku 1797 znany analityk **Louis Vauquelin** rozłożył minerał i otrzymał początkowo żółtej, a potem pomarańczowoczerwonej barwy roztwór. Obserwowane podczas doświadczeń zmiany koloru zasugerowały chemikom nazwę nowego pierwiastka – *chroma* z greckiego znaczy barwa. [1]

Doświadczenia ze związkami chromu

Po krótkim wstępie historycznym pora na doświadczenia ze związkami chromu, które potwierdzą słuszność nazwy nadanej temu pierwiastkowi. Podczas wykonywania eksperymentów ściśle stosujemy zasady bezpieczeństwa pracy w laboratorium, ponieważ związki chromu(VI) są toksyczne, a nawet podejrzewane o kancerogenność. Połączenia chromu(III) nie mają tak niebezpiecznych właściwości, co więcej, chrom to nawet mikroelement niezbędny w naszej diecie, ale i w jego przypadku pamiętajmy, że to jednak metal ciężki. Doświadczenie 2 pokaże zmiany barwy związków tego pierwiastka. [4, 5]

Doświadczenie 2. *Utlenianie i redukcja związków chromu.*

Odczynniki. Siarczan(VI) chromu(III) $Cr_2(SO_4)_3$, około 10 % roztwory wodorotlenku sodu NaOH i kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4, woda utleniona (3 % roztwór nadtlenku wodoru H_2O_2).

Przebieg doświadczenia. Do roztworu soli chromu(III) o morskiej barwie dodajemy roztwór wodorotlenku sodu aż do rozpuszczenia powstającego początkowo szarofioletowego osadu. Roztwór w naczyniu reakcyjnym przybiera zielone zabarwienie. Dodatek porcji wody utlenionej powoduje zmianę koloru na żółty. Zakwaszenie roztworu przy pomocy kwasu siarkowego(VI) powoduje zmianę barwy na pomarańczową. Dodatek jeszcze jednej porcji wody utlenionej sprawia zaś, że powraca początkowy morski kolor roztworu.

eprasa.pl 69e74f4a51

Przejściowo możemy zaobserwować niebieskie zabarwienie. Ostatniej przemianie towarzyszy wydzielanie pęcherzyków gazu.

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. Pierwszy etap eksperymentu to wytrącenie osadu wodorotlenku chromu(III) $Cr(OH)_3$, który ma właściwości amfoteryczne i rozpuszcza się w nadmiarze zasady. Powstające jony $Cr(OH)_4^-$ mają zabarwienie zielone, natomiast za początkowy morski kolor roztworu odpowiadała obecność kationów heksaakwachromu(III) $Cr(H_2O)_6^{3+}$. W środowisku o odczynie zasadowym nadtlenek wodoru działa jak utleniacz i powoduje utworzenie anionów chromianowych(VI) o żółtej barwie.

(1) $2Cr(OH)_4^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$

Zakwaszenie środowiska sprzyja kondensacji anionów chromianowych(VI) do dichromianowych(VI), co wiąże się ze zmianą barwy na pomarańczową.

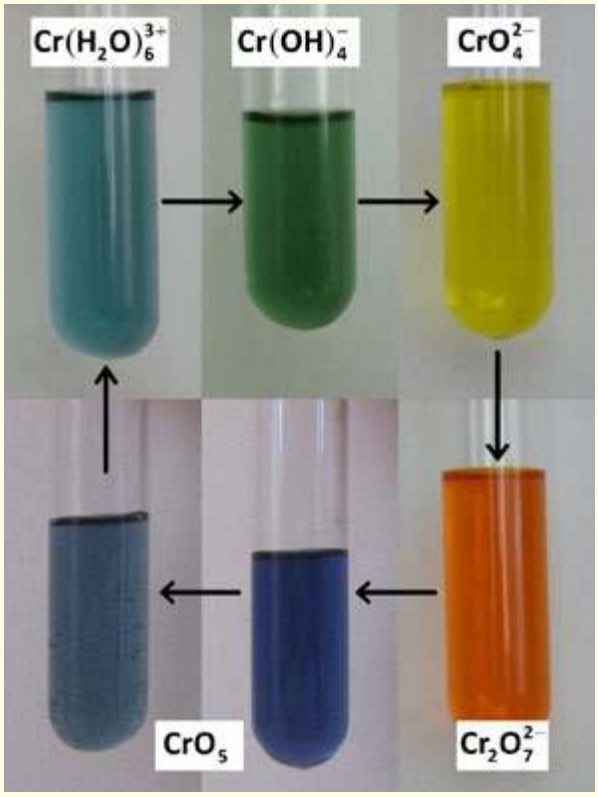
(2) $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

Dodajmy, że w silnie zakwaszonym środowisku reakcja przebiega dalej z utworzeniem kolejnych polikwasów, a końcowym produktem odwodnienia jest tlenek chromu(VI).

Woda utleniona w środowisku o odczynie kwasowym, w którym są obecne aniony dichromianowe(VI), działa jak reduktor.

(3) $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O$

W wyniku reakcji powstają morskiej barwy uwodnione jony chromu(III) oraz wydziela się tlen. Przejściowa niebieska barwa roztworu (czasem trudna do zauważenia) to efekt tworzenia się związku o wzorze CrO_5 zawierającego dwa ugrupowania nadtlenkowe (–O–O–), chrom więc pozostaje w nim sześciowartościowy. Połączenie można wyekstrahować rozpuszczalnikiem organicznym, np. alkoholem amylowym lub eterem, ale w wodzie jest ono nietrwałe i szybko ulega dalszym przekształceniom.



Doświadczenie 2. Utlenianie i redukcja związków chromu.

Kompleksem chromu(III) są jego uwodnione jony o morskiej barwie, ale zwykle w równaniach reakcji nie zapisujemy cząsteczek wody związanych z kationem metalu. W jednym z etapów przeprowadzonego eksperymentu powstawały kompleksowe jony tetrahydroksochromianowe(III) jako produkt rozpuszczenia osadu $Cr(OH)_3$ w nadmiarze zasady. Barwy dwóch kolejnych, łatwych do otrzymania kompleksów tego metalu zobaczymy w doświadczeniu 3, co w połączeniu z poprzednim eksperymentem dowiedzie, że nadana nazwa jest trafna również w przypadku i tego chemicznego kameleona. [4, 5, 6]

Doświadczenie 3. *Otrzymywanie wybranych związków kompleksowych chromu(III).*

Odczynniki. Siarczan(VI) chromu(III) $Cr_2(SO_4)_3$, azotan(III) sodu $NaNO_2$.

Przebieg doświadczenia. Roztworem soli chromu napełniamy dwie probówki. Pierwszą z nich ogrzewamy w płomieniu palnika i obserwujemy zmianę barwy z morskiej na zieloną. Do drugiej dodajemy roztwór azotanu(III) sodu, po czym zawartość naczynia staje się różowo-fioletowa.

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. W obu probówkach widzieliśmy przejście akwakompleksu

Doświadczenie 3. Kompleksy chromu(III) – z lewej siarczanowy, z prawej azotynowy.

eprasa.pl 69e74f4a51

chromu(III) o morskiej barwie, w inny kompleks tego metalu:

- ogrzewanie powoduje wymianę cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej kationu chromu(III) na jony siarczanowe(VI), co zmienia barwę połączenia na zieloną. W tym przypadku mamy do czynienia z izomerią kompleksu.
- w reakcji z azotynem(III) sodu powstaje kompleks azotynowy o różowo-fioletowej barwie.

Kameleon numer 3, czyli jak go nazwać?

W pobliżu starożytnego miasta Magnesia, leżącego na wybrzeżach Morza Śródziemnego w dzisiejszej Turcji, znajdowano minerał przyciągający opiłki żelaza. Nazwano go **magnezją**, obecnie jest to magnetyt, najbogatsza ruda żelaza. W tej samej okolicy występował bardzo podobny z wyglądu minerał, który otrzymał tę samą nazwę. Nie był on magnetyczny, ale ułatwiał otrzymywanie przezroczystego szkła. Minerał ten, znany dzisiaj jako **braunsztyn** MnO_2, od barwy zwany był **magnezją czarną** (łac. *magnesia nigra*) i zaliczany do rud żelaza. Czasem był opisywany jako **manganezja** od greckiego *manganizejn*, co znaczy „czyścić" (domyślnie szkło podczas wytopu). Aby historia odkrycia trzeciego kameleona stała się jeszcze bardziej zawiła, w czasach nowożytnych opisano kolejne związki z tej „rodziny": **magnezję białą** (*magnesia alba*, węglan oraz węglan wodorotlenek magnezu) i otrzymywaną z niej **magnezję paloną** (*magnesia usta*), czyli tlenek magnezu.

W roku 1774 **Karl Wilhelm Scheele** stwierdził, że w braunsztynie znajduje się nieznany do tej pory metal. Nie był jednak w stanie w swoim skromnie wyposażonym laboratorium wydzielić nowego pierwiastka. Posłał więc próbkę do uniwersytetu w Uppsali, gdzie **Johan Gottlieb Gahn** otrzymał metal i nadał mu oczywistą nazwę *Magnesium*. Antoine Lavoisier tworząc nowe słownictwo chemiczne, dla metalu otrzymanego z braunsztynu wybrał nazwę *Manganesium*, ale w wielu językach uległa ona skróceniu i w ten sposób mamy **mangan**. „Zwolniona" nazwa przydała się w roku 1808, gdy sir Humphry Davy rozłożył magnezję białą i nowemu pierwiastkowi nadał nazwę *Magnium*. Wkrótce jednak została zmieniona na *Magnesium*, czyli po polsku magnez. [1]

Foto – Dreamstime

Doświadczenia ze związkami manganu

Mangan ma zdolność do występowania na wielu stopniach utlenienia – wszystkich od -I do VII. Związków na trzech najniższych nie otrzymamy w szkolnym laboratorium, ale na pozostałych tak. Redukcja manganu(VII) do stopni utlenienia VI, IV i II jest obowiązującym punktem podstawy programowej, a odpowiednie eksperymenty są prezentowane uczniom. Otrzymanie związków manganu na dwóch kolejnych stopniach utlenienia również nie będzie zbyt trudne.

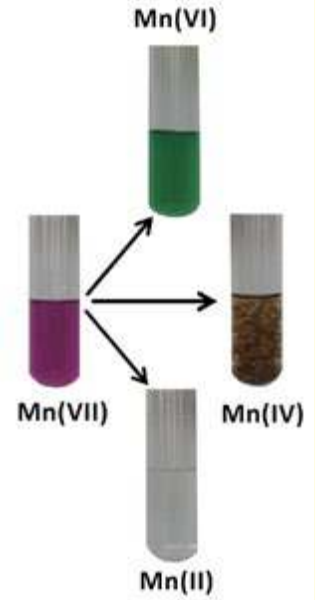
W doświadczeniu 4 proponujemy przeprowadzenie redukcji najpopularniejszego związku manganu, czyli nadmanganianu potasu (systematycznie manganianu(VII) potasu) na sposób „szkolny", czyli do stopni utlenienia VI, IV i II, natomiast w doświadczeniu 5 bardziej „egzotycznie" – do stopni utlenienia V i III. Podczas pracy pamiętajmy, że krople roztworu $KMnO_4$, które poplamią naszą skórę, odzież lub otoczenie, pozostawią brunatne plamy (można je usunąć, np. kwasem szczawiowym lub cytrynowym). Wykonując eksperymenty pamiętajmy więc o użyciu rękawic, fartucha i tacy chroniącej blat stołu. [7]

Doświadczenie 4. *Redukcja manganianu(VII) do związków manganu(VI), manganu(IV) i manganu(II).*

Odczynniki. Roztwory manganianu(VII) potasu $KMnO_4$, kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 o stężeniu wynoszącym kilka procent, wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu wynoszącym 20-30%, siarczanu(IV) sodu Na_2SO_3. Zamiast ostatniego związku w roli reduktora można użyć azotanu(III) sodu $NaNO_2$ czy też wody utlenionej, ale najwyraźniejsze wyniki otrzymaliśmy w przypadku siarczanu(IV).

Przebieg doświadczenia. Ciemnofioletowy roztwór manganianu(VII) rozlewamy do trzech probówek. Do pierwszej z nich dodajemy roztwór wodorotlenku sodu, do drugiej taką samą objętość wody, do trzeciej roztworu kwasu siarkowego(VI). Następnie do każdej z probówek dodajemy porcję roztworu siarczanu(IV) sodu lub też innego reduktora. Następuje zmiana zabarwienia zawartości naczyń:

- w środowisku o odczynie zasadowym pojawia się zielona barwa, stopniowo przechodząca w brunatną, po czym wytrąca się brunatny osad. Czasem efekt jest trudny do zauważenia, ponieważ reakcja wymaga dość mocno zasadowego środowiska, dlatego w przypadku braku zielonego zabarwienia, należy zwiększyć ilość dodanej zasady.



Doświadczenie 4. Redukcja manganianu(VII) do związków manganu(VI), manganu(IV) i manganu(II).

eprasa.pl 69e74f4a51

- w środowisku o odczynie obojętnym roztwór brunatnieje, a następnie wytrąca się takiej samej barwy osad.
- w środowisku o odczynie kwasowym rozwór staje się bezbarwny lub bladoróżowy.

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. Obserwowaliśmy reakcje redukcji manganianu(VII), których produkty są zależne od odczynu środowiska:

- w środowisku o odczynie mocno zasadowym powstają zielone aniony manganianowe(VI), stopniowo ulegające dalszej redukcji do brunatnego tlenku manganu(IV) MnO_2 wytrącającego się jako osad.

(4) $2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

- w środowisku o odczynie słabo zasadowym lub obojętnym produktem redukcji jest brunatny osad tlenku manganu(IV) MnO_2.

(5) $2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$

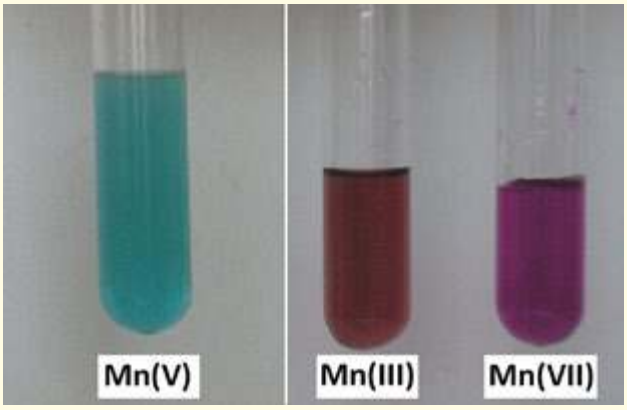
- w środowisku o odczynie kwasowym redukcja manganianu(VII) postępuje najdalej i powstają jony Mn^{2+}. Przy niewielkim stężeniu tych jonów roztwór je zawierający jest bezbarwny, gdy zaś stężenie będzie większe, możemy zaobserwować lekko różowe zabarwienie cieczy (takie są też barwy krystalicznych soli, np. siarczanu(VI) czy też chlorku).

(6) $2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$

Doświadczenie 5. *Redukcja manganianu(VII) do związków manganu(V) i manganu(III).*

Odczynniki. Roztwory manganianu(VII) potasu $KMnO_4$, siarczanu(VI) manganu(II) $MnSO_4$, siarczanu(IV) sodu Na_2SO_3, stężony roztwór kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4, 30-40% roztwór wodorotlenku sodu NaOH lub granulki związku.

Przebieg doświadczenia. Do pierwszej probówki wlewamy roztwór manganianu(VII) potasu i dodajemy stężony roztwór wodorotlenku sodu lub wrzucamy kilka granulek NaOH. Obserwujemy zmianę barwy na niebieską. Gdy jednak zawartość przyjmuje tylko zielone zabarwienie, dodajemy po kropli roztwór siarczanu(IV) sodu, co powinno wywołać podaną wyżej zmianę barwy (reakcja wymaga mocno zasadowego odczynu środowiska). Dodatek zaś porcji reduktora do niebieskiego roztworu powoduje zmianę barwy na zieloną i wytrącenie brunatnego osadu. Do drugiej probówki wlewamy roztwór siarczanu(VI) manganu(II) oraz stężony roztwór kwasu siarkowego(VI), a po wymieszaniu zawartości naczynia, dodajemy po kropli roztwór manganianu(VII) potasu. Porównujemy zabarwienie roztworu w probówce z barwą roztworu $KMnO_4$.



Doświadczenie 5. Redukcja manganianu(VII) do związków manganu(V) i manganu(III).

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. W pierwszej części eksperymentu otrzymaliśmy niebieskiej barwy aniony manganianowe(V), które powstały w wyniku redukcji manganianu(VII) przy pomocy jonów wodorotlenkowych.

(7) $2MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{3-} + O_2 + 2H^+$

Pozytywny wynik reakcji wymaga jednak wysokiego stężenia jonów OH^-, dlatego początkowo możemy otrzymać tylko jony manganianowe(VI), które należy zredukować dodatkiem siarczanu(IV) sodu. Dodatek reduktora do niebieskiego roztworu manganianu(V) powoduje **dysproporcjonowanie** tego związku:

(8) $2MnO_4^{3-} + 2H_2O \rightarrow MnO_4^{2-} + MnO_2 + 4OH^-$

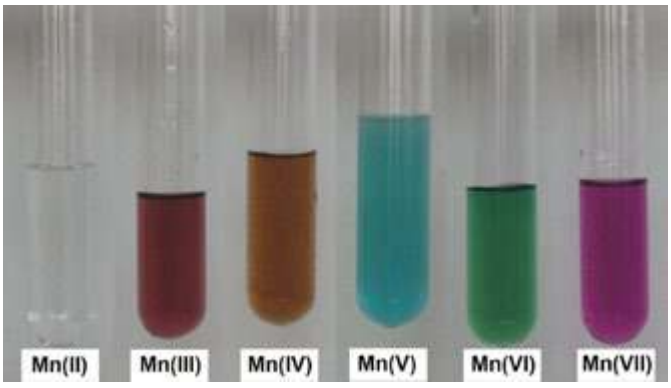
Dodany reduktor nie występuje w zapisanym wyżej sumarycznym równaniu przemiany, co sugeruje, że jej mechanizm jest bardziej skomplikowany i przebiega z utworzeniem kilku produktów pośrednich.

Druga część eksperymentu prowadziła do powstania jonów manganu(III) o ciemnoczerwonej barwie, wyraźnie odróżniającej się od fioletowego zabarwienia roztworu $KMnO_4$. Za wynik reakcji odpowiada tym razem **synproporcjonowanie** połączeń manganu(II) i manganu(VII) w środowisku o odczynie silnie kwasowym.

(9) $MnO_4^- + 4Mn^{2+} + 8H^+ \rightarrow 5Mn^{3+} + 4H_2O$

Po wykonaniu doświadczeń 4 i 5 zestawmy zaobserwowane barwy związków manganu:

Mn(II) – bladoróżowe, w mniejszym stężeniu roztwór jest bezbarwny
Mn(III) – ciemnoczerwone lub czerwonobrunatne
Mn(IV) – brunatne, czasem czarne
Mn(V) – niebieskie, określane także jako lazurowe
Mn(VI) – zielone
Mn(VII) – fioletoworóżowe, w większych stężeniach ciemnofioletowe



Paleta barw połączeń manganu.

eprasa.pl 69e74f4a51

Doświadczenie 6. *Wielobarwna redukcja.*

Odczynniki. Manganian(VII) potasu $KMnO_4$, wodorotlenek sodu NaOH, sacharoza. W domu uczniowie mogą użyć nadmanganianu potasu z domowej apteczki, granulek preparatu typu „kret", który jest praktycznie czystym wodorotlenkiem sodu, oraz spożywczego cukru.

Przebieg doświadczenia. Do kolby (w domu może być to większy słoik) wlewamy wodę i rozpuszczamy w niej kilka granulek NaOH i kilka kryształów $KMnO_4$. Osobno sporządzamy roztwór składający się z połowy łyżeczki cukru rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody, po czym wlewamy go do pierwszego naczynia. Wkrótce roztwór zaczyna zmieniać barwy: z fioletoworóżowej przechodzi w granatową, następnie staje się zielony, potem pojawia się żółtawe zabarwienie, które w końcu zmienia się w żółtopomarańczowe. Efekty barwne są tak atrakcyjne, że można pokusić się o ich sfotografowanie lub nagranie filmu.

Wyjaśnienie przebiegu doświadczenia. Za zmiany barw odpowiadają produkty stopniowej redukcji $KMnO_4$ w środowisku o odczynie zasadowym, podczas której utlenia on sacharozę. Początkowy kolor fioletoworóżowy to barwa anionów manganianowych(VII). Aniony manganianowe(VI) mają z kolei barwę zieloną. Pojawiające się w międzyczasie granatowe zabarwienie to efekt mieszania kolorów fioletoworóżowego i zielonego. Końcowa barwa żółta przechodząca w żółtopomarańczową jest rezultatem powstawania związków manganu(IV) jako ostatecznych produktów redukcji w środowisku o odczynie słabo zasadowym. Związki te mają brunatne zabarwienie, ale w roztworze znajdują się w stanie tak dużego rozdrobnienia, że sprawiają wrażenie żółtawej barwy zawartości naczynia.

Doświadczenie 6. Wielobarwna redukcja manganianu(VII) do związków manganu(IV).

Mangan to prawdziwy chemiczny kameleon: mnogość przyjmowanych stopni utlenienia połączona z łatwością przechodzenia pomiędzy nimi, a także reakcje dysproporcjonowania i synproporcjonowania w pełni upoważniają go do noszenia tego miana. Na zakończenie artykułu przedstawimy jeszcze doświadczenie 6, przeznaczone do wykonania przez uczniów, nawet w domu, w którym zobaczymy całą paletę barw związków manganu. Przepis na jego wykonanie jest dostępny zasobach Internetu, również u jednego z autorów publikujących w „Chemii w Szkole" [8]. Oczywiście samodzielny eksperyment uczniowski musi poprzedzić podanie zasad bezpieczeństwa, zwłaszcza przy posługiwaniu się „brudzącym" roztworem nadmanganianu potasu.

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

Literatura

[1] Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, wydanie II, Państwowe Wydawnictwo Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, s. 193-197 (wanad), 198-202 (chrom), 137-141 (mangan).
[2] H.W. Roesky, K. Möckel, *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1998, s. 59-60.
[3] Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979, s. 518.
[4] Szmal Z., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1998, s. 237-239.
[5] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2001, s. 286-288.
[6] Kacprzak K., *Chrom mało znany*, „Kurier Chemiczny", nr 4/1992, s. 19-23.
[7] Pietrzak M., Bernatowicz P., *Czy na pewno wiemy wszystko o manganie?*, „Kurier Chemiczny", nr 1/1992, s. 16-17.
[8] Ples M., *Kameleon z probówki*, Biologia w Szkole, 5/2022, Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 53-56.
Weird Science, *Kameleon z probówki*, online: https://weirdscience.eu/Kameleon z probówki.html, dostęp: 2024-12-18.

Jak chemia „oszukuje" w napojach bezalkoholowych

Bezalkoholowe piwo (NA) stało się o wiele lepsze, smaczniejsze, a naukowa wiedza jest tego sekretnym składnikiem. Browarnicy uważają diacetyl, siarczek dimetylu i 3-metylo-2-buteno-1-tiol za źródła niepożądanych smaków, wynikające ze złej techniki produkcji. Jeśli jednak obecne są w małych ilościach, stają się źródłem zapachów kojarzących się piwoszom z prawdziwym piwem alkoholowym.

Zwykłe piwo wydobywa terpeny z chmielu podczas długich godzin spędzonych na gotowaniu i dni lub tygodni spędzonych na fermentacji. Browarnicy skracają lub nawet pomijają te kroki podczas produkcji piwa NA, ponieważ starają się unikać warunków, które pozwolą drożdżom wytwarzać alkohol, mówi David Shapiro, naukowiec badający żywność w start-upie zajmującym się biologią syntetyczną EvodiaBio.

Rozwiązaniem tego problemu jest linia koncentratów terpenowych, wytwarzanych biotechnologicznie enzymów produkujących terpeny w peroksysomach komórek drożdży. Droga biotechnologiczna pozwala dostarczać produkt ze znacznie mniejszym śladem węglowym niż uprawa chmielu i kosztem zbliżonym do wymaganego w produkcji specjalistycznych odmian chmielu lub jego ekstraktów.

https://cen-acs-org.translate.goog/food/food-science/Drinks-Dry-January/103/i1?_x_tr_sl=en&_x_tr_tl=pl&_x_tr_hl=pl&_x_tr_pto=sc

eprasa.pl 69e74f4a51

Wzór wody amoniakalnej

Damian Mickiewicz

Fot. 1. Kryształy $CuSO_4 \cdot H_2O$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

„Woda amoniakalna to $NH_3 \cdot H_2O$" – ile razy to słyszeliśmy? Zdecydowanie dużo… Za dużo.

Zastanówmy się, czy wzór kwasu solnego to $HCl \cdot H_2O$ czy HCl(aq)? Tylko ten drugi, ale właściwie – dlaczego?

Co oznacza wzór $CuSO_4 \cdot H_2O$?

Czy może on oznaczać wzór roztworu $CuSO_4$ w wodzie? Takie wzory z kropką w środku stosuje się w przypadku związków addytywnych (adduktów): połączenia co najmniej dwóch substancji chemicznych w jedność. Mają ściśle określony skład i określone właściwości, takie jak barwa, gęstość, temperatura topnienia, temperatura wrzenia, rozpuszczalność w innych substancjach itd. Addukty na ogół istnieją w pewnych warunkach. Przykładem adduktów są hydraty. Siarczan(VI) miedzi(II) tworzy z wodą kilka adduktów, m. in. $CuSO_4 \cdot H_2O$, a także wszystkim chemikom znane niebieskie kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Fot. 1).

$CuSO_4$, $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ mają ściśle określony skład i ściśle określone właściwości – zgodnie z definicją substancji chemicznej, każda z nich jest osobną substancją chemiczną. Wszystkie mają zatem inne numery CAS (*Chemical Abstracts Service*) – chemiczny „dowód osobisty".

Jeśli wrzucimy do odpowiedniej ilości wody $CuSO_4$ (tzw. bezwodny siarczan(VI) miedzi(II)), to otrzymamy roztwór $CuSO_4$ o charakterystycznej niebieskiej barwie. Intensywność tej barwy zależy od stężenia, co obrazuje Fot. 2.

Ale… w wodzie rozpuszczają się także $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i inne hydraty tworzone przez $CuSO_4$ – co w wyniku tego otrzymujemy? Niebieski roztwór, którego intensywność barwy zależy od stężenia. Dokładnie taki sam, jak po rozpuszczeniu $CuSO_4$ (bezwodnego siarczanu(VI) miedzi(II)). Niczym się on nie różni. Ale dlaczego? Bo za każdym razem otrzymujemy to samo: jony miedzi(II) i siarczanowe(VI) poruszające się pomiędzy cząsteczkami wody, których jest znacznie więcej.

Inaczej mówiąc – jeśli dostaję niebieski roztwór $CuSO_4$, to nie wiem, w jaki sposób został przygotowany. Mogłem rozpuścić bezwodny $CuSO_4$ albo dowolny addukt tego związku z wodą (hydrat). Po prostu tego nie wiem, bo rozpuszczenie każdego z nich prowadzi do tego samego. Hydraty nie istnieją w wodnych roztworach. Gdyby istniały, to roztwór otrzymany z bezwodnego $CuSO_4$ miałby inne właściwości niż roztwór $CuSO_4 \cdot H_2O$, a jeszcze inne miałby roztwór $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ale tak nie jest, bo te hydraty nie istnieją w roztworze. Wzór $CuSO_4 \cdot H_2O$ albo innego hydratu jako „wzór roztworu $CuSO_4$" po prostu nie ma sensu.

Jeśli otrzymamy nasycony roztwór $CuSO_4$ w wodzie i zaczniemy go ochładzać, to wskutek spadku rozpuszczalności z roztworu zaczną wypadać niebieskie kryształy o wzorze $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, czyli addukt (Fot. 3). Tylko w tym przypadku ten wzór ma sens.

Błędem jest zatem mówienie o wodnych roztworach hydratów, skoro one w wodzie nie istnieją, a roztwory nie mają ściśle określonego składu. Jednak raz zdarzyło się, iż miałem okazję zobaczyć etykietę z napisem „roztwór $FeCl_3 \cdot 6H_2O$". W takim razie jaki jest wzór roztworu $CuSO_4$ w wodzie? Co najwyżej: $CuSO_4$(aq). Przyrostek (aq) podkreśla, że mamy do czynienia z wodnym roztworem. Dlatego też kwas solny to HCl(aq) – podkreślamy w ten sposób, że chlorowodór jest rozpuszczony w wodzie.

Wzory stosujemy dla substancji chemicznych – ściśle określonych połączeń chemicznych, które dzięki stałości składu mają też określone właściwości, np. woda to zawsze H_2O i wrze w 100°C pod normalnym ciśnieniem. Substancją chemiczną są też addukty. Roztwory nie są substancjami chemicznymi, tylko ich mieszaninami. Mieszaniny nie mają ściśle określonego składu i ściśle określonych właściwości i nie mają wzoru chemicznego. Co więc oznaczają wzory HCl(aq) i NaOH(aq)? Tylko to, w jakiej postaci

Fot. 2. Roztwory $CuSO_4$: rozcieńczony (po lewej) i stężony (po prawej)

Fot. 3. Kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na dnie zlewki z roztworem $CuSO_4$

eprasa.pl 69e74f4a51

znajduje się dana substancja, czyli HCl lub NaOH: są rozpuszczone w wodzie. Podczas zobojętniania zasady sodowej kwasem solnym zachodzi reakcja opisana równaniem:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

Reakcję tę możemy przeprowadzić (i najczęściej tak postępujemy) mieszając wodne roztwory substratów (zasadę sodową i kwas solny). Możemy to uwzględnić w równaniu reakcji:

$$NaOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(c)$$

Produktem jest wodny roztwór NaCl, czyli NaCl(aq).

Mogłem jednak przepuszczać gazowy chlorowodór przez wodny roztwór NaOH i wyrazić to równaniem reakcji:

$$NaOH(aq) + HCl(g) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(c)$$

Możliwości jest oczywiście więcej i nie trzeba się ograniczać do wody jako rozpuszczalnika. We wszystkich przypadkach zajdzie ta sama reakcja chemiczna:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

Nic się nie stanie, jeśli równanie reakcji napiszemy w tej postaci. Przyrostki typu (g), (c), (s), (aq) itp. informują tylko o tym, w jakiej postaci znajdują się substraty i produkty. Na obliczenia stechiometryczne nie ma to wpływu, ale może być informacją dla czytelnika np. jakich obserwacji się spodziewać, jak oddzielić żądany produkt od innych produktów itp.

Co jest wzorem wody amoniakalnej?

Zajmijmy się w końcu wodą amoniakalną. To roztwór amoniaku w wodzie, czyli mieszanina wody i amoniaku. Amoniak bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, stąd stężenie amoniaku w wodzie zmienia się w szerokich granicach: w temperaturze 25°C pod normalnym ciśnieniem od 0% do 25%. Stąd możemy mówić o rozcieńczonej i stężonej wodzie amoniakalnej.

Ile cząsteczek wody przypada na 1 cząsteczkę NH_3 w roztworze o stężeniu 25%? 2,83. Zatem jak ten wynik ma się do wzoru $NH_3 \cdot H_2O$? Nijak, bo przecież powinno być $NH_3 \cdot 2{,}83H_2O$… Co więcej, jeśli będziemy ochładzać stężoną wodę amoniakalną, to w pewnych temperaturach zaczną się w niej pojawiać kryształy o wzorze $NH_3 \cdot H_2O$, a z bardziej stężonych roztworów nawet kryształy o wzorze $2NH_3 \cdot H_2O$ (lub inaczej: $NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$). Co jest zatem wzorem wody amoniakalnej: $NH_3 \cdot H_2O$, czy $NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$? Żaden z nich. Takie kryształy opuszczają wodę amoniakalną, a nie są wodą amoniakalną. $NH_3 \cdot H_2O$ to tylko wzór adduktu, który można otrzymać w układzie amoniak-woda.

Pikanterii sprawie dodaje fakt, że ochładzając kwas solny (układ H_2O i HCl) także otrzymamy kryształy hydratów: $HCl \cdot H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot 3H_2O$ czy $HCl \cdot 6H_2O$. To jaki jest wzór kwasu solnego? Po prostu HCl(aq). **Żaden z tych adduktów nie jest kwasem solnym. I żaden z adduktów nie jest wodą amoniakalną.**

Z kolei ochładzając wodę chlorową otrzymamy kryształy o wzorze $Cl_2 \cdot 8H_2O$ – czy to jest wzór wody chlorowej, czy czegoś, co tę wodę opuszcza?

Nagminnie stosuje się w szkolnictwie wzór $NH_3 \cdot H_2O$ wmawiając uczniom, że to wzór wody amoniakalnej. Ale wzór ten jest nieprawdziwy dla wody amoniakalnej… Czyli herezję o NH_4OH zastąpiono (nieco mniejszą) herezją. Czy więc powinno się przy niej obstawać? Zapis ten nie dość, że błędny, to jest także źródłem błędów i nieporozumień.

Zatem, jaki w końcu ma wzór woda amoniakalna? Po prostu NH_3(aq), a nie jakieś $NH_3 \cdot H_2O$, bo to jest wzór czegoś, co tę wodę opuszcza w postaci **ciała stałego**, a nie woda amoniakalna. Ale zaraz! To dlaczego podręczniki szkolne i nauczyciele wmawiają nam, że $NH_3 \cdot H_2O$? No właśnie! Bo tak ktoś kiedyś zaproponował – prawdopodobnie jest to jeden z pomysłów dr. K. Pazdro, którego szanuję za jego wkład w edukację chemiczną, ale jednak nie wszystkie jego pomysły są trafione i mają rację bytu. Zwłaszcza takie, które nieprawidłowo używają jakichś wzorów i są źródłem zamieszania. Błędy omówimy sobie na końcu.

Amoniak w roztworach wodnych ulega „uwodnieniu" – poprzez tworzenie wiązań wodorowych. Oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru cząsteczki wody a wolną parą elektronową atomu azotu H_3N----H–O–H jest typowym wiązaniem wodorowym. Ale wiązania wodorowe z cząsteczkami wody tworzy większość związków, które w tej wodzie rozpuścimy. Dlatego więc nie zapisujemy np. $CH_3COOH \cdot H_2O$ jako wzór octu? Dlaczego tylko to jedno wiązanie wodorowe w układzie amoniak-woda miałoby być wyjątkiem?

Przez dziesiątki lat chemiczna społeczność całego świata wierzyła, że po rozpuszczeniu w wodzie amoniaku powstaje wodorotlenek amonu:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$$

Miał on być słabo zdysocjowany w wodzie, czyli być słabym elektrolitem.

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Oznaczałoby to, że istnieją cząsteczki o wzorze NH_4OH, jednakże utworzenie pięciu wiązań jest poza fizycznymi możliwościami atomu azotu. Taki związek musiałby mieć wyłącznie jonową strukturę, jak NaOH czy KOH, z tą różnicą, że zamiast jonów Na^+ czy K^+ byłyby tam jony NH_4^+, czyli $[NH_4]^+OH^-$. Ale taki związek byłby w wodzie mocnym elektrolitem, jak NaOH czy KOH. A czy tak jest? Ponadto, kiedy ochładzamy roztwór NaOH czy KOH, otrzymujemy hydraty NaOH lub KOH. Tymczasem ochładzając roztwór „wodorotlenku amonu" nie otrzymujemy kryształów o wzorze $NH_4OH \cdot H_2O$ i innych jego hydratów, tylko hydraty… amoniaku, czyli $NH_3 \cdot H_2O$, albo $NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$.

Jednak w wielu reakcjach woda amoniakalna zachowuje się tak, jakby była wodnym roztworem wodorotlenku amonu. Stąd zresztą nazwa: zasada amonowa – analogicznie jak zasada sodowa to wodny roztwór NaOH. Ot, dodając

eprasa.pl 69e74f4a51

wodę amoniakalną do roztworu odpowiedniej soli strącamy wodorotlenki: $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ – zupełnie tak samo, jak to robi zasada sodowa czy zasada potasowa…

Pierwsze dwa wodorotlenki są amfoteryczne. Powinny się roztworzyć w nadmiarze tej zasady amonowej. I $Zn(OH)_2$ się faktycznie roztwarza, ale przy $Al(OH)_3$ czeka nas niespodzianka. Nie roztwarza się! Tymczasem zastąpienie „zasady amonowej" roztworem NaOH czy KOH – powoduje roztworzenie osadu $Al(OH)_3$. Czy to jakiś „wyjątek", jak nam lubią wmawiać w szkole? Nie, po prostu $Zn(OH)_2$ w obecności wody amoniakalnej tworzy związek kompleksowy:

$$Zn(OH)_2(s) + 4NH_3(aq) \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Jednak nie są to kompleksy z jonami OH^-, tylko z cząsteczkami amoniaku – kolejny dowód na to, że woda amoniakalna to nie $NH_4OH(aq)$. Dlaczego zatem możemy za pomocą wody amoniakalnej strącić te wodorotlenki? Bo amoniak ulega w nieznacznym stopniu dysocjacji w wodzie zgodnie z równaniem:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Czy pamiętamy o regule przekory?

Usuwanie produktu reakcji przesuwa stan równowagi w prawo. A jony OH^- mogą być wiązane przez kationy metali w praktycznie nierozpuszczalne wodorotlenki. To zmusza układ do wytworzenia nowych jonów OH^-, czyli zwiększenia stopnia dysocjacji amoniaku. Ale wytworzenie kolejnej porcji jonów OH^- powoduje wytrącenie kolejnej porcji wodorotlenku. *Suma summarum*: można za pomocą wody amoniakalnej wytrącić wiele wodorotlenków ilościowo – tak samo, jak za pomocą zasady sodowej czy potasowej.

Sumaryczne równanie reakcji chlorku glinu z wodą amoniakalną zapiszemy więc tak:

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

To samo otrzymamy, gdy zapiszemy w równaniu reakcji ten mityczny wodorotlenek amonu:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Zwróćmy uwagę, że para $NH_3 + H_2O$ odpowiada jednej cząsteczce mitycznego NH_4OH oraz na to, że aby otrzymać NH_4Cl, nie potrzebujemy rozpuszczania amoniaku w wodzie, aby go najpierw przeprowadzić w „wodorotlenek amonu", a potem zobojętnić kwasem solnym. Gazowy amoniak reaguje bezpośrednio z gazowym chlorowodorem:

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$$

Zupełnie inaczej jest w przypadku strącania wodorotlenków. Tutaj woda bierze udział w reakcji, bo bez niej nie powstaną jony OH^-, aby owe wodorotlenki uległy wytrąceniu. Być może o to chodziło autorowi pomysłu, aby wodzie amoniakalnej przypisać wzór $NH_3 \cdot H_2O$, aby tej wody nie zgubić gdzieś w zapisywaniu równań, aby zawsze była gdzieś widoczna. I potem widzimy takie odrealnione równania reakcji:

$$AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Przecież nie używaliśmy hydratu amoniaku, tylko *roztworu* amoniaku. Skoro w reakcji bierze udział woda, to nic nie stoi na przeszkodzie, by zamiast powyższej herezji napisać $NH_3 + H_2O$:

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Jest to zapis bardziej poprawny, niż poprzednie równanie. Nie ma żadnych przeciwskazań ku temu, by przestać stosować niepoprawny wzór wody amoniakalnej, która nie ma przecież żadnego ściśle ustalonego wzoru.

Teraz się zajmijmy się tym, jakie błędy wynikają z zastąpienia jednej herezji nieco mniejszą herezją. Przyjmijmy więc, że wzór $NH_3 \cdot H_2O$ jest wzorem wody amoniakalnej. Najpierw zerknijmy na zadanie nr 15 z maja 2019 r.:

Zadanie 10.2. (0–2)

Podczas drugiego doświadczenia próbki roztworów z kolb I i III umieszczono w probówkach oznaczonych tymi samymi numerami i do każdej z nich dodawano kroplami roztwór amoniaku. Najpierw w obu probówkach wytrącił się biały osad, ale przy dodawaniu kolejnych porcji odczynnika zaobserwowano roztworzenie się osadu w probówce I.

Napisz:

- **w formie jonowej skróconej równanie reakcji, w wyniku której w probówce III wytrącił się biały osad;**

.....

- **w formie jonowej skróconej równanie reakcji, w wyniku której nastąpiło roztworzenie białego osadu w probówce I.**

.....

Spójrzmy teraz na odpowiedzi:

Poprawna odpowiedź

- równanie reakcji, w wyniku której w probówce III wytrącił się biały osad

$Al^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Al(OH)_3(\downarrow) + 3NH_4^+$

lub $Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3(\downarrow) + 3NH_4^+$

lub $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3(\downarrow)$

- równanie reakcji, w wyniku której nastąpiło roztworzenie białego osadu w probówce I

$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$

lub $Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$

Uwaga: Brak nawiasu kwadratowego we wzorze jonu kompleksowego nie powoduje utraty punktu.

Czy dostrzegamy to, że pomimo iż „wzór wody amoniakalnej to $NH_3 \cdot H_2O$", jedna z zaliczanych jako poprawna odpowiedzi to ta, w której nie pojawia się wzór ten „wzór wody amoniakalnej"? Dlaczego? Bo to jest właściwa odpowiedź. Znacznie właściwsza niż ta nad nią…

Ok, umówiliśmy się, że $NH_3 \cdot H_2O$ oznacza wodę amoniakalną, czyli amoniak w fazie wodnej. Popatrzmy zatem teraz na zadanie z marca 2021 r.:

eprasa.pl 69e74f4a51

Zadanie 15. (0–2)

Węglan sodu to jeden z najważniejszych produktów nieorganicznego przemysłu chemicznego. Jest otrzymywany metodą amoniakalną, w której surowcami są amoniak, chlorek sodu oraz węglan wapnia. Proces składa się z wielu etapów. Jednym z produktów ubocznych okazuje się chlorek amonu, z którego, w wyniku działania wodorotlenkiem wapnia, odzyskiwany jest amoniak. Ostateczny produkt (węglan sodu) powstaje w wyniku ogrzewania wodorowęglanu sodu w procesie zwanym kalcynacją.

Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji odzyskiwania amoniaku z chlorku amonu (równanie 1.) oraz równanie reakcji kalcynacji wodorowęglanu sodu (równanie 2.).

Równanie 1.: .....

Równanie 2.: .....

A oto odpowiedzi:

Rozwiązanie

Równanie 1.:

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$

Równanie 2.:

$2NaHCO_3 \xrightarrow{(T)} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Chlorek amonu jest rozpuszczony w wodzie. Jednakże brakuje tutaj odpowiedzi, w której uwzględniony byłby „wzór wody amoniakalnej”:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + CaCl_2$$

Dlaczego? Bo użycie tego wzoru właśnie w tym przypadku wyklucza się z odzyskaniem amoniaku. Taka odpowiedź oznaczałaby, że otrzymaliśmy roztwór, który jako substancje rozpuszczone zawiera amoniak i $CaCl_2$ – a przecież chcemy otrzymać amoniak, a nie jego roztwór. On musi ten roztwór opuszczać, a nie w nim pozostać. Przecież sami przyjęliśmy, że $NH_3 \cdot H_2O$ to wzór wody amoniakalnej, a nie amoniaku. ☺

Zauważmy, iż mimo tego założenia użycie tego wzoru **nie zawsze** jest dopuszczalne, bo może wykluczać się z możliwością zajścia pewnego procesu. Tymczasem, jeśli po tej samej stronie równania pojawia się amoniak i woda – to zapisanie znaku „+” pozbawia nas możliwości popełnienia tego błędu. Odpowiedź:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$$

nie wyklucza się z możliwością opuszczenia układu przez amoniak, co inaczej można zapisać jako:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 \uparrow + 2H_2O + CaCl_2$$

Natomiast odpowiedź:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 \cdot H_2O + CaCl_2$$

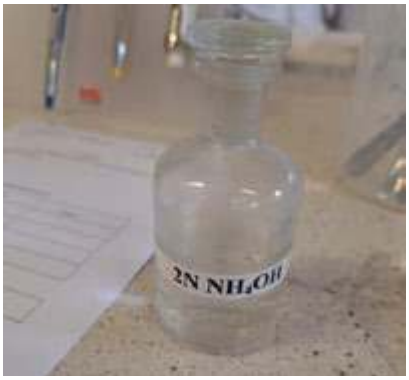
wyklucza się z możliwością odzyskania amoniaku, prowadząc do zapisu błędnego w stosunki do warunków zadania:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 \cdot H_2O \uparrow + CaCl_2$$

Powtarzam zatem, iż nie ma argumentów za tym, żeby błędnie stosować wzór krystalicznego adduktu amoniaku i wody jako wzór wody amoniakalnej. Jest dokładnie na odwrót – istnieje bardzo dużo argumentów za tym, aby zaprzestać nauczania herezji, bo jest… herezją. To nie jest nawet uproszczenie. To po prostu herezja, przekłamanie.

Postawmy teraz pytanie, czy wodę amoniakalną powinno się nazywać zasadą amonową? Uważam, że nie, ponieważ nazwa ta wynika z błędnego przekonania o tym, że istnieje dobrze rozpuszczalny wodorotlenek amonu, a zatem jego wodny roztwór to zasada amonowa, analogicznie jak wodny roztwór NaOH to zasada sodowa. Tyle że z pary NH_4OH i NaOH – istnieje tylko ten drugi związek.

No tak, rozpisałem się o tym mitycznym NH_4OH, a ludzie napiszą egzamin maturalny, pójdą na studia, do skostniałego i topornego na zmiany świata akademickiego i na zajęciach laboratoryjnych dostaną butelki z takim podpisem.



Fot. 4. Butelka z wodnym roztworem „NH_4OH”

Bo przecież po co coś takiego zmieniać? Zawsze tak było napisane w instrukcjach laboratoryjnych opracowanych 50 lat temu i było dobrze… A tymczasem już na początku lat 50-tych poprzedniego wieku wielu naukowców informowało, że NH_4OH to XIX-wieczny mit. Ale nie chce mi się już strzępić klawiatury o tym.

Podsumowując: ani $NH_3 \cdot H_2O$, ani NH_4OH, ani $NH_4OH(aq)$ to nie są wzory wody amoniakalnej. Woda amoniakalna nie ma wzoru – możemy tylko doprecyzować, że interesujący nas składnik jest rozpuszczony w wodzie i napisać $NH_3(aq)$. I to wystarczy.

Dr inż. Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Nagroda Nobla z chemii 2024 r.
- Chemia owoców granatu – polifenole
- Zadania z II etapu 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej

eprasa.pl 69e74f4a51

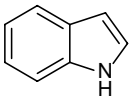
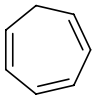
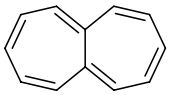
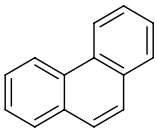
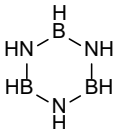
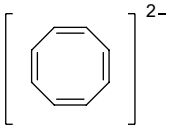
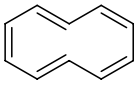
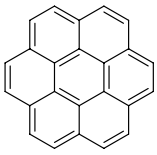
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap I

Rozwiązania zadań teoretycznych

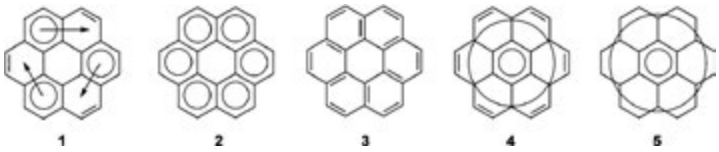
Rozwiązanie zadania 1

a.

struktura	cykliczny	sprzężone wiązania wielokrotne	wiązania π	wolne pary elektronów π	elektrony π	4n+2	spełnia warunki aromatyczności?
 indol	tak	tak	4	1	10	tak (n=2)	**tak**
 cykloheptatrien	tak	nie	3	0	6	tak (n=1)	**nie**
 heptalen	tak	tak	6	0	12	nie	**nie**
 fenantren	tak	tak	7	0	14	tak (n=3)	**tak**
 borazol	tak	tak	3	0	6	tak (n=1)	**tak**
 dwuanion cyklooktatetraenylowy	tak	tak	4	1	10	tak (n=2)	**tak**
 [10]annulen	tak	tak	5	0	10	tak (n=2)	**tak**
 koronen	tak	tak	12	0	24	nie	**nie**

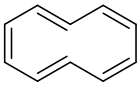
eprasa.pl 69e74f4a51

b. Aromatycznym związkiem jest koronen, mimo że nie spełnia reguły Hückla (24 elektrony π). Wynika to z tego, że jego struktura może być przedstawiona m.in. jako sześć połączonych, aromatycznych molekuł benzenu (jak na poniższym rys., struktura 2), z których każdy spełnia zasadę 4n+2 lub jako aromatyczny, środkowy pierścień benzenu otoczony aromatycznym superpierścieniem (jak na poniższym rys., struktura 5), z których każdy również spełnia zasadę 4n+2.

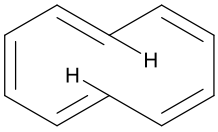


Antyaromatycznym związkiem jest heptalen, który spełnia regułę 4n i dla którego nie można zaproponować struktur analogicznych do powyższych dla koronenu.

c. Gdyby [10]annulen był związkiem aromatycznym, to konformacja [10]annulenu o minimalnej energii powinna być płaska i podobna do tej przedstawionej schematycznie, czyli:

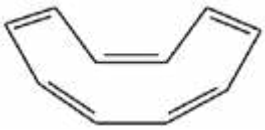


W takiej konformacji dwa „środkowe" atomy wodoru powinny być skierowane dokładnie ku sobie. Ponieważ odległość pomiędzy atomami węgla wynosi ok. 140 pm, a długość wiązania C-H 110 pm, nie ma możliwości, aby atomy wodoru były skierowane w taki sposób (jeden w stronę drugiego i vice versa), co powoduje zmianę kątów wiązań C-C-H, a to powoduje odkształcenie całej cząsteczki, którego wynikiem jest brak płaskiej geometrii i brak aromatyczności.

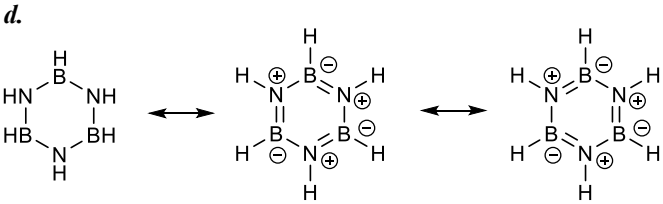


Alternatywna odpowiedź: w przypadku konformeru zawierającego same wiązania *cis* struktura całkowicie płaska, jak na rys. poniżej:

również nie jest minimum energetycznym i samoistnie odkształca się do konformacji przypominającej krzesełkową z powodu oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, stabilizujących taką konformację.



d.



e. $3\ B_2H_6 + 6\ NH_3 \rightarrow 2\ B_3H_6N_3 + 12\ H_2$.

f. Dla reakcji rozpuszczania tej soli:

$C_6H_5COOAg \rightleftarrows C_6H_5COO^- + Ag^+$

możemy zapisać $K_{s0} = [Ag^+] \cdot [C_6H_5COO^-]$.
Przyjmijmy $[Ag^+] = S$
oraz $[C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH] = S$, gdzie S jest rozpuszczalnością.
Jeśli pH = 4,0 to $[H_3O^+] = 10^{-4,0}$ mol·dm^{-3}.

Dysocjacja kwasu benzoesowego:

$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftarrows C_6H_5COO^- + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-4,0}} = 0,63$$

czyli:

$[C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COOH] = S$

$[C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COO^-] / 0,63 = S$

$2,59 \cdot [C_6H_5COO^-] = S$

Podstawiając tę zależność do równania na K_{s0} otrzymujemy:

$K_{s0} = [Ag^+] \cdot [C_6H_5COO^-] = S \cdot S / 2,59 = S^2 / 2,59$

$S^2 = 2,59 \cdot K_{s0} = 2,59 \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} = 6,48 \cdot 10^{-13}$

$S_1 = 8,05 \cdot 10^{-7}$ mol · dm^{-3}

Dla czystej wody (pH = 7,0) obliczamy analogicznie:

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-7,0}} = 631$$

$[C_6H_5COO^-] + [C_6H_5COO^-] / 631 = S$

$[C_6H_5COO^-] \approx S$

$K_{s0} = [Ag^+] \cdot [C_6H_5COO^-] = S^2$

$S_2 = 5 \cdot 10^{-7}$ mol · dm^{-3}

eprasa.pl 69e74f4a51

Ostatecznie:

$S_1 / S_2 = 8{,}05 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} / 5 \cdot 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = \mathbf{1{,}61}.$

Rozpuszczalność benzoesanu srebra jest 1,61 razy wyższa w roztworze wodnym o pH = 4,0 od pH = 7,0.

g. Z danych wiemy, że rozpuszczalność tego związku to 62,87 g na 100 cm^3. W nasyconym roztworze benzoesanu sodu mamy 62,87 g soli, 100 g wody (masa roztworu to 162,87 g), a gęstość tego roztworu wynosi 1,5 g/cm^3, czyli jego objętość wynosi 108,6 cm^3. Masa molowa C_6H_5COONa wynosi 144,1 $g \cdot mol^{-1}$, czyli 62,87 g benzoesanu sodu to 0,4363 mola, a to oznacza, że stężenie molowe benzoesanu sodu w nasyconym roztworze jest równe 0,4363/0,109 = 4,00 $mol \cdot dm^{-3}$. Jest to jednocześnie rozpuszczalność molowa tego związku S_3.
Obliczając S_3 / S_2 otrzymujemy $4{,}00/5 \cdot 10^{-7} = \mathbf{8{,}00 \cdot 10^6}$.
Rozpuszczalność benzoesanu sodu w wodzie jest ok. 8 milionów razy wyższa niż rozpuszczalność benzoesanu srebra.

Rozwiązanie zadania 2

a.

$$10KHC_2O_4 + 4KMnO_4 + 11H_2SO_4 \rightarrow 20CO_2\uparrow + 4MnSO_4 + 7K_2SO_4 + 16H_2O$$

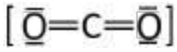
$$10KCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

Utleniaczem (*ox*) w obu reakcjach jest nadmanganian potasu, a reduktorami (*red*) są: w reakcji pierwszej wodoroszczawian potasu, a w reakcji drugiej chlorek potasu.

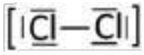
b. Z równania Clapeyrona możemy obliczyć liczbę moli gazów (CO_2 i Cl_2) powstających w reakcji wodoroszczawianu potasu oraz chlorku potasu z $KMnO_4$ w środowisku kwasowym:

$$pV = nRT \Rightarrow n_{gazów} = \frac{pV}{RT} = \frac{1{,}01 \cdot 10^5\ \text{Pa} \cdot 1{,}2149 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3}{8{,}3145\ \text{J/(mol} \cdot \text{K)} \cdot 295{,}15\ \text{K}} = 0{,}050\ \text{mol}\ CO_2\ \text{i}\ Cl_2$$

c. Wzory elektronowe (struktury Lewisa) cząsteczek CO_2 oraz Cl_2:



Cząsteczka związku **A**



Cząsteczka związku **B**

d. Cząsteczka CO_2 (związek **A**) ma budowę liniową, w której dla atomu węgla można przypisać hybrydyzację *sp*, co przedstawia poniższy rysunek:

e. Pierwszą przyczyną różnic w długości wiązań jest to, że w ujęciu teorii orbitali molekularnych cząsteczka CO_2 zawiera dwa wiązania sigma oraz dwa wiązania pi, natomiast w cząsteczce Cl_2 występuje tylko wiązanie sigma. Występowanie wiązań pi w cząsteczce dwutlenku węgla(IV) powoduje znaczące skrócenie wiązania C – O (116 pm), w porównaniu do wiązania Cl – Cl w cząsteczce Cl_2 (192 pm).
Drugą przyczyną różnic w długościach wiązań jest różnica w promieniach atomowych C i Cl. Atom chloru ma większy promień atomowy niż tlen i węgiel, dlatego też długość wiązania Cl – Cl w Cl_2 jest większa niż wiązania C – O w CO_2.

f. $CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$

$Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows HClO + Cl^- + H_3O^+$

g. $Cl_2 + 2KI \rightarrow I_2 + 2KCl$

h. $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

i. Obliczamy ilość zmiareczkowanego jodu (w 25 cm^3 roztworu):

$$n_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(V_{S_2O_3^{2-}} \cdot c_{S_2O_3^{2-}}\right) = \frac{1}{2} \cdot \left(2{,}29 \cdot 10^{-2}\ \text{dm}^3 \cdot 0{,}105\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\right) = 0{,}00120\ \text{mol}.$$

Zatem cała ilość powstałego jodu wynosiła: 10·0,00120 mol = 0,0120 mol, co odpowiada również ilości otrzymanego chloru.
Skład % mieszaniny **M1** był następujący:

$$\%_{KCl} = \frac{2 \cdot n_{Cl_2} \cdot M_{KCl}}{m_{\mathbf{M1}}} = \frac{2 \cdot 0{,}0120\ \text{mol} \cdot 74{,}55\ \text{g/mol}}{4{,}224\ \text{g}} \cdot 100\% = 42{,}4\%$$

$$\%_{KHC_2O_4} = \frac{\frac{1}{2} \cdot (n_{\mathbf{gazów}} - n_{Cl_2}) \cdot M_{KHC_2O_4}}{m_{\mathbf{M1}}} = \frac{\frac{1}{2} \cdot (0{,}050 - 0{,}0120)\ \text{mol} \cdot 128{,}128\ \text{g/mol}}{4{,}224\ \text{g}} \cdot 100\% = 57{,}6\%$$

Rozwiązanie zadania 3

a. $\sqrt{4{,}48 \cdot 10^{18}\ \text{Hz}} = 5{,}103 \cdot 10^7 Z - 7{,}854 \cdot 10^7;$

Otrzymujemy $Z \cong 43$ (technet).

b. $\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = 5{,}103 \cdot 10^7 Z - 7{,}854 \cdot 10^7$

więc: $\lambda_Z = \dfrac{2{,}998 \cdot 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{\left(5{,}103 \cdot 10^7 Z - 7{,}854 \cdot 10^7\ \text{Hz}^{1/2}\right)^2}$

eprasa.pl 69e74f4a51

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$\lambda_{Zr} = 7,78 \cdot 10^{-11}$ m; $\lambda_{Ca} = 3,38 \cdot 10^{-10}$ m;

$\lambda_{In} = 5,11 \cdot 10^{-11}$ m

$\lambda_{Ca} > \lambda_{Zr} > \lambda_{In}$

c.

$^{186}_{74}W + ^{1}_{1}p \rightarrow ^{185}_{74}\mathbf{W} + ^{1}_{1}p + ^{1}_{0}n$ (równanie 1)

$^{185}_{74}W \xrightarrow{\beta^-} ^{185}_{75}\mathbf{Re}$ (równanie 2)

$^{186}_{74}W + ^{1}_{1}p \rightarrow ^{185}_{75}\mathbf{Re} + 2\,^{1}_{0}n$ (równanie 3)

Poszukiwanymi izotopami są:

$^{A}_{Z}X : ^{185}_{74}\mathbf{W}$ $\quad ^{A'}_{Z'}X' : ^{185}_{75}\mathbf{Re}$ $\quad ^{A''}_{Z''}X'' : ^{185}_{75}\mathbf{Re}$.

Proszę zwrócić uwagę na to, że pod symbolami $^{A'}_{Z'}X'$ oraz $^{A''}_{Z''}X''$ kryje się ten sam izotop.

d.

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot n \cdot N_A \text{ stąd:}$$

$$n_{W-185(1)} = \frac{520 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot 75,1 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s}}{0,693 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

Tyle moli W-186 zostało przekształconych w W-185 w wyniku procesu opisywanego równaniem 1. Produkcja Re-185 wg równania 3 jest 18 razy mniej wydajna, czyli otrzymujemy:

$$n_{Re-185(3)} = \frac{8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mola}}{18} = 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ mola.}$$

Po 210 dniach otrzymamy wg równania 2:

$$n_{W-185(2)} = 8,085 \cdot 10^{-9} \text{ mola} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{75,1} \cdot 210\right)} = 1,164 \cdot 10^{-9} \text{ mola.}$$

Powstało więc Re-185 $n_{Re-185(2)} = 6,921 \cdot 10^{-9}$ mola .

Całkowita ilość Re-185 jest równa:

$$n_{Re-185(2+3)} = 6,921 \cdot 10^{-9} \text{ mola} + 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ mola} = 7,370 \cdot 10^{-9} \text{ mola.}$$

X:(X'+X") jest więc równa:

$1,164 \cdot 10^{-9}$ mola : $7,370 \cdot 10^{-9}$ mola $\cong$ **0,16 : 1**.

e. Konfiguracja elektronowa jonu hafnu(II) $_{72}Hf^{2+}$: [Xe] $4f^{14}5d^2$.

Suma wartości magnetycznej liczby kwantowej pochodząca od wszystkich elektronów z całkowicie zapełnionej dowolnej podpowłoki jest równa 0. W jonie hafnu(II) niezapełniona jest podpowłoka 5d, na której znajdują się 2 elektrony. Ze względu na to, że pytanie dotyczy podania maksymalnej sumarycznej wartości magnetycznych liczb kwantowych, to elektrony muszą być opisywane wartościami $m_l(1) = 2$ (lub –2) a drugi $m_l(2) = 1$ (lub –1). Tak więc suma $m_l(1) + m_l(2) = \mathbf{3}$. (lub –3).

Z warunków zadania wiadomo, że:

$$\frac{m^0_{Lu-176}}{m^0_{Hf-176}} = \frac{n^0_{Lu-176}}{n^0_{Hf-176}} = 0,2797 ,$$

a po upływie 4,56 mld lat ta proporcja wynosi:

$$\frac{n_{Lu-176}}{n_{Hf-176}} = 0,2511$$

$$n_{Lu-176} = n^0_{Lu-176} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}$$

$$n_{Hf-176} = n^0_{Hf-176} + n^0_{Lu-176} \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]$$

$$= n^0_{Hf-176} + 0,2797 n^0_{Hf-176} \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]$$

Po podzieleniu stronami otrzymujemy:

$$\frac{n_{Lu-176}}{n_{Hf-176}} = \frac{n^0_{Lu-176} \cdot e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}}{n^0_{Hf-176} + 0,2797 n^0_{Hf-176} \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]}$$

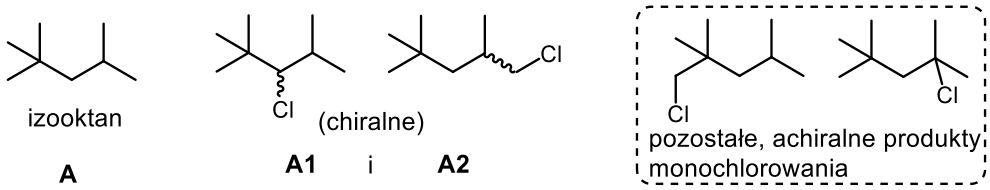
$$0,2511 = 0,2797 \frac{e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}}{1 + 0,2797 \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \cdot 4,56 \text{ mld lat}\right)}\right]}$$

otrzymujemy: $\boldsymbol{T_{1/2}} = 37$ **mld lat**.

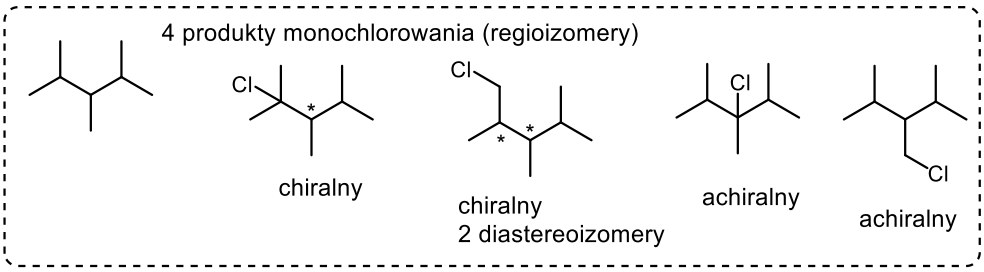
eprasa.pl 69e74f4a51

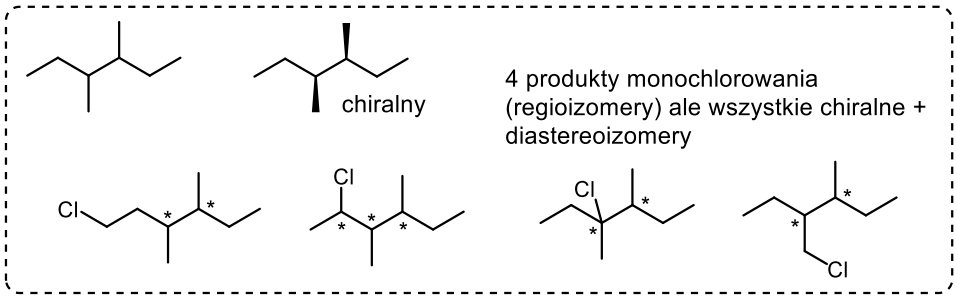
Rozwiązanie zadania 4

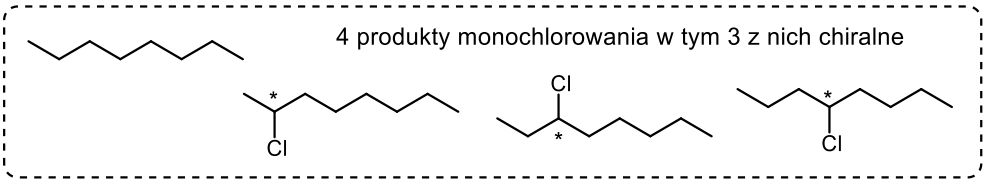
I. (podane nazwy związków nie są wymagane)



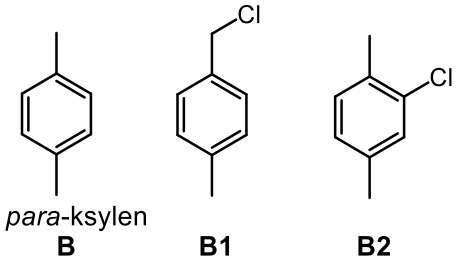
Inne częściowo poprawne rozwiązania:



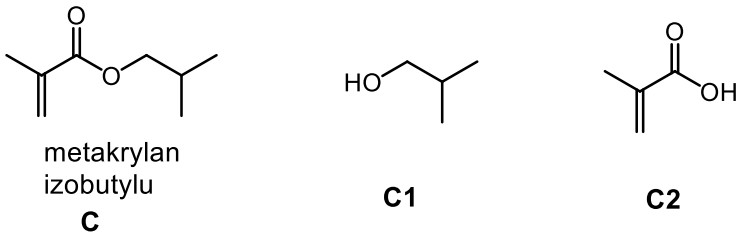




II.

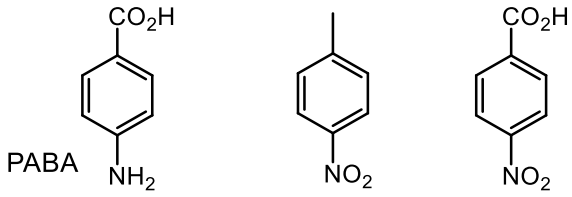


III.



eprasa.pl 69e74f4a51

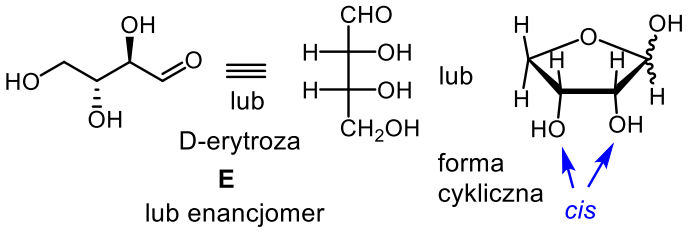
IV.

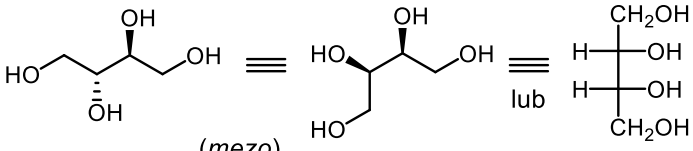


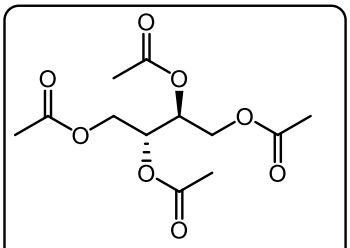
D **D1** **D2**

struktura PABA zawarta jest w:
kwasie foliowym (witamina B9),
środkach znieczulających, np: benzokaina, nowokaina

V.



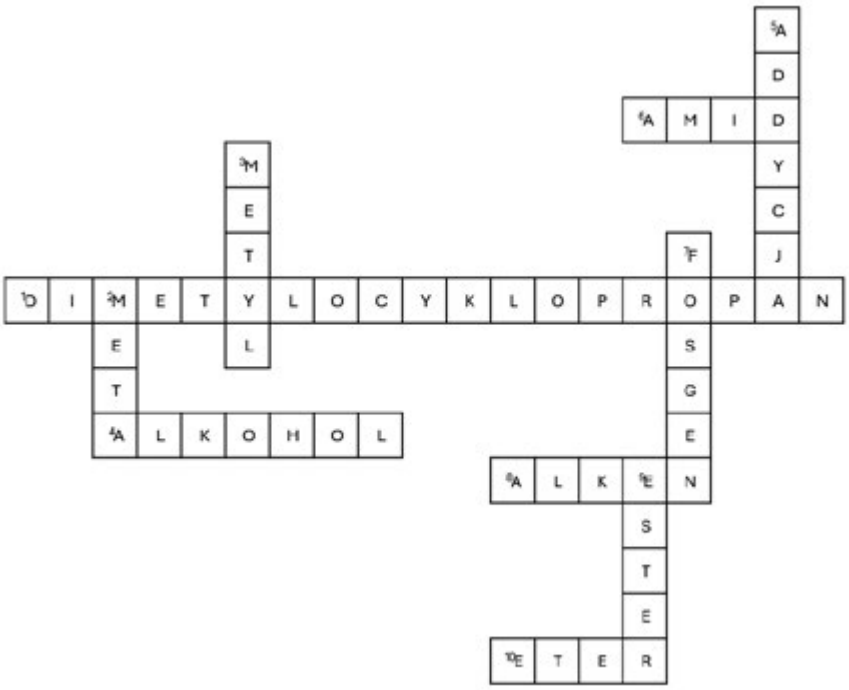




E2
(stereochemia nie jest wymagana)

Rozwiązanie zadania 5

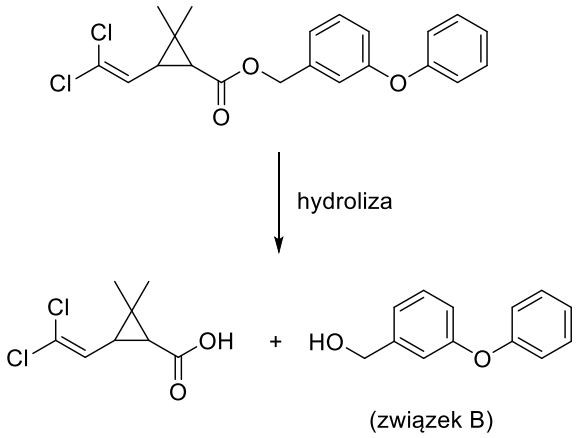
a.



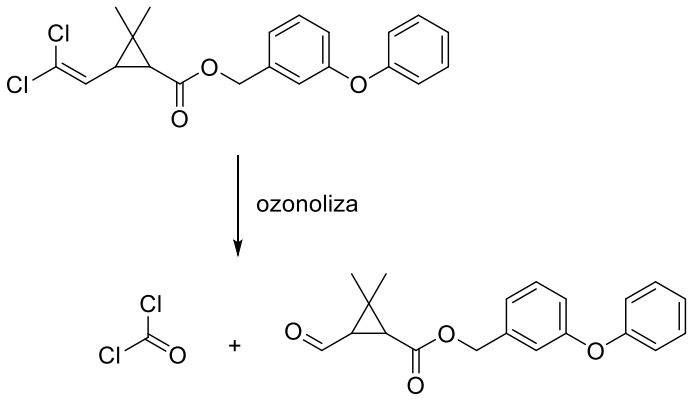
eprasa.pl 69e74f4a51

b. Permetryna

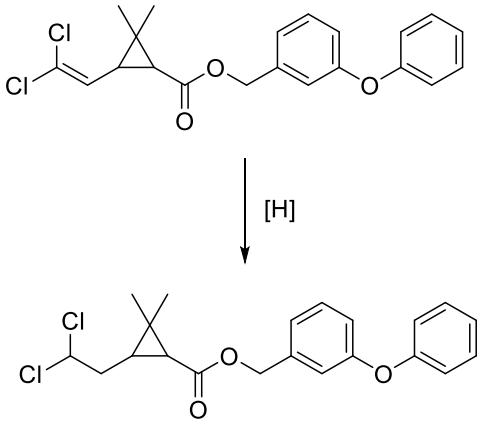
c.



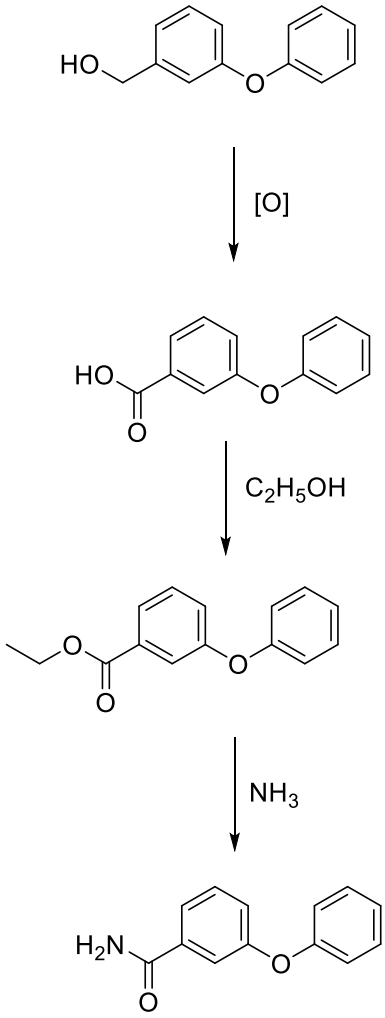
d.



e.



f.



g. 4 stereoizomery

Autorzy zadań:
zadanie 1 – **Bartosz Trzaskowski**, zadanie 2 – **Andrzej Ostrowski**, zadanie 3 – **Maciej Chotkowski**, zadanie 4 – **Piotr Kwiatkowski**, zadanie 5 – **Joanna Kowalska**

eprasa.pl 69e74f4a51

56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21–30.07.2024 r.)

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

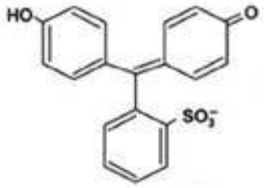
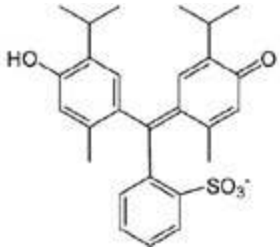
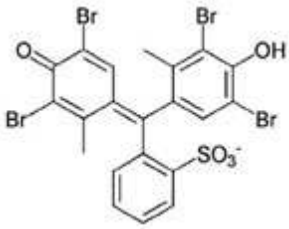
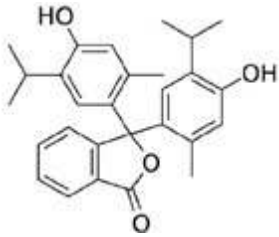
Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Guńka
Piotr Kwiatkowski

Zadanie 1 laboratoryjne

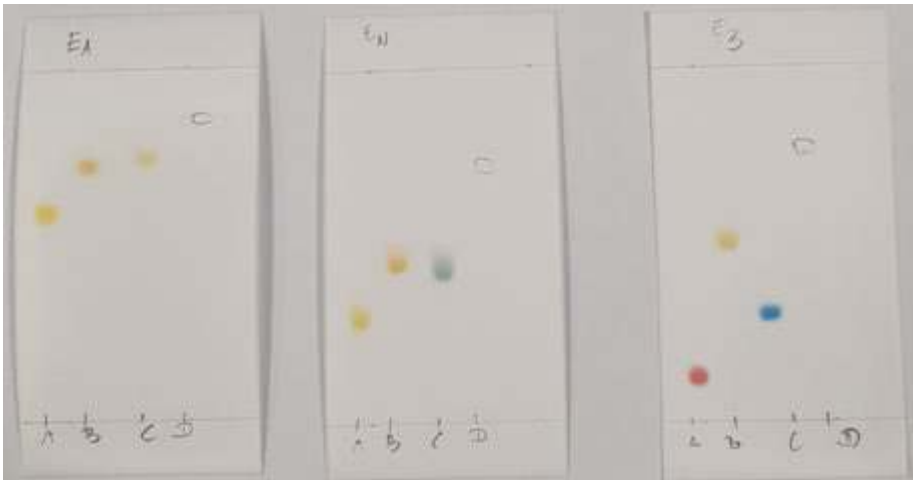
1.1. Wykorzystane zostały cztery wskaźniki **A**, **B**, **C** i **D** o barwach w odpowiednich zakresach pH zestawionych w poniższej Tabeli:

Czerwień fenolowa (PR, **A**)	żółta (pH < 6,8)	czerwona (pH > 8,2)	
Błękit tymolowy (TB, **B**)	czerwona (pH < 1,2)	żółta (2,8 < pH < 8,0)	niebieska (pH > 9,6)
Zieleń bromokrezolowa (BG, **C**)	żółta (pH < 3,8)	niebieska (pH > 5,4)	
Tymoloftaleina (TP, **D**)	bezbarwna (pH < 9,3)	niebieska (pH > 10,5)	

Wzory strukturalnych wybranych form (nie były wymagane):

PR (żółty monoanion)	TB (żółty monoanion)
	
BG (żółty monoanion)	TP (bezbarwna forma elektroobojętna)
	

eprasa.pl 69e74f4a51



Chromatogramy cienkowarstwowe tych wskaźników dla trzech różnych eluentów: kwasowego E_A, obojętnego E_N i zasadowego E_B, przedstawia fotografia obok (plamka **D** ujawniała się w świetle ultrafioletowym):

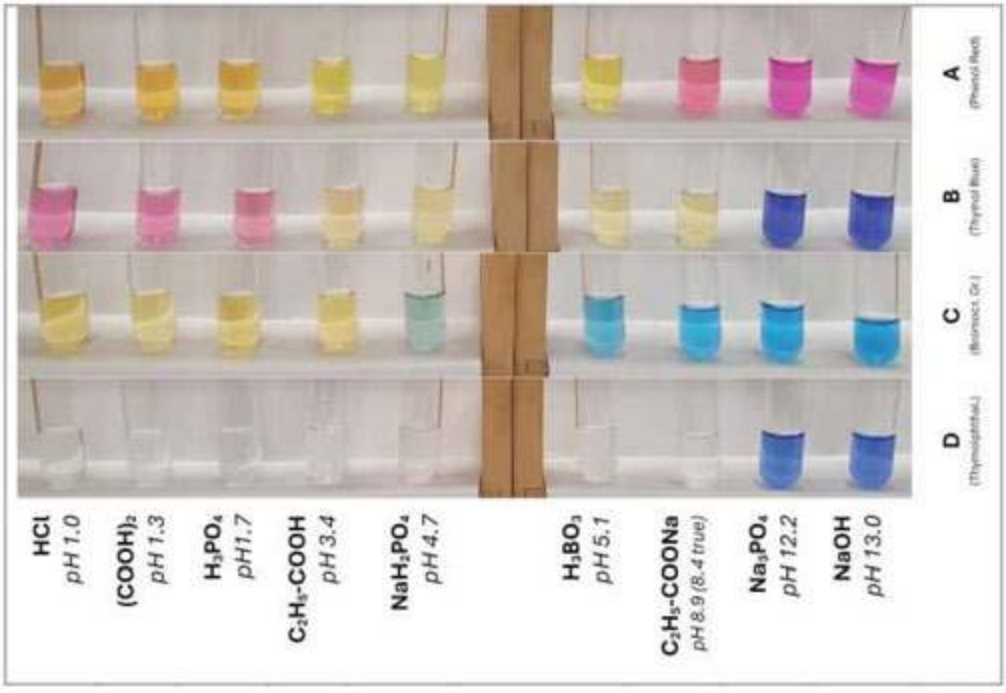
Plamka dla zieleni bromokrezolowej (BG, **C**) nie wykształca się dobrze, jeśli jako eluentu użyje się czystego alkoholu izopropylowego. Kwaśny eluent o składzie: kwas octowy + iPrOH (alkohol izopropylowy) oraz zasadowy eluent: amoniak + iPrOH zapewniają lepsze kształty plamek, ale dla eluentu kwasowego otrzymuje się zbliżone wartości współczynników retencji (R_f). Z tych względów optymalnym wyborem okazuje się mieszanina roztworu amoniaku z alkoholem izopropylowym. Typowe wartości R_f wynoszą wtedy: 0,12-0,13 (**A**), 0,50 – 0,52 (**B**), 0,27 – 0,32 (**C**) oraz 0,75-0,80 (**D**). W praktyce eksperymentalnej pewien wpływ na wartości R_f ma obecność „knota" nasycającego atmosferę komory elucyjnej. Krytycznym źródłem błędu było pozostawienie komory bez pokrywki lub niewłaściwe jej założenie.

1.2. Należy poszukiwać kwasowej formy wskaźnika o wysokiej wartości współczynnika retencji R_f. Plamka bezbarwnej (kwasowej) formy tymoloftaleiny (TP, **D**) porusza się blisko czoła rozpuszczalnika na każdej płytce. Zatem odpowiada ona elektroobojętnej cząsteczce we wszystkich trzech eluentach.

1.3. Formy dianionowe muszą być formami zasadowymi o niewielkich wartościach R_f. Większość plamek charakteryzuje się wartościami R_f powyżej 0,5, jedynie zasadowe formy BG (**C**) i PR (**A**) mają R_f niższe od 0,5. Odpowiadają one dianionom silnie oddziałującym z polarnym podłożem. Komentarz: *Wskaźnik TB (**B**) w czystym alkoholu izopropylowym także ma małą wartość R_f, ale plamka ma żółtą barwę, co odpowiada formie kwasowej.*

1.4. Identyfikacja składu roztworów zawierających następujące substancje:

H_3BO_3	$(COOH)_2$	H_3PO_4	CH_3CH_2COOH
NaH_2PO_4	NaOH	CH_3CH_2COONa	Na_3PO_4



z użyciem metanolowych roztworów wskaźników **A-D**, roztworu kwasu chlorowodorowego (stężonego i 0,1 mol dm^{-3}) oraz wody destylowanej prowadzi do wyników reakcji barwnych zestawionych na fotografii obok:

Uszeregowaniu roztworów według wartości pH służą podane w treści zadania stałe dysocjacji H_3BO_3, H_3PO_4, CH_3CH_2COOH i $(COOH)_2$. Kwas propionowy i jego sól sodowa wykazują unikatowy zestaw barw. Pozostałych 6 niewiadomych roztworów to – parami - dwie próbki o odczynie kwaśnym (takim jak HCl), dwie o odczynie lekko kwaśnym (2 wskaźniki przyjmują barwę inną niż dla HCl) oraz dwie o odczynie silnie zasadowym (wszystkie wskaźniki przyjmują inne barwy). Roztwory Na_3PO_4 i NaOH

eprasa.pl 69e74f4a51

można rozróżnić na przykład wykorzystując roztwór kwasu chlorowodorowego. Można przygotować mieszaninę obu roztworów w objętościowej proporcji 1:1 z roztworem HCl, otrzymując roztwór Na_2HPO_4 i NaCl o stężeniu 0,05 mol/dm^3 i wartościach pH odpowiednio około 9,2 i 7,0 (nie znając dokładnej wartości pH wystarczy uznać, że roztwór Na_2HPO_4 ma wyższe pH.) Można je rozróżnić za pomocą odpowiednio dobranego wskaźnika – błękitu tymolowego (TB, **B**). Zidentyfikowany w ten sposób roztwór NaOH można wykorzystać do rozróżnienia roztworów kwasu szczawiowego i kwasu ortofosforowego poprzez wytworzenie wodorosoli lub buforu. Kwas borowy i diwodorofosforan można rozróżnić za pomocą albo mocnego kwasu, albo mocnej zasady, w podobny sposób przez tworzenie buforu lub wykorzystanie różnicy wartościowości.

1.5. Kod kolorów użytych do identyfikacji par związków:

Wynik zmieszania 1 cm^3 $(COOH)_2$ i H_3PO_4 z 2 cm^3 roztworu NaOH:

$(COONa)_2$ Na_2HPO_4 $(COONa)_2$ Na_2HPO_4 $(COONa)_2$ Na_2HPO_4

+ **A** (czerwień fenolowa) +**B** (błękit tymolowy) +**C** (zieleń bromokrezolowa)

Rozróżnienie wartości pH dwóch roztworów jest niełatwe, ale możliwe za pomocą dwóch wskaźników, bez przeprowadzania reakcji chemicznej:

$(COOH)_2$ bardziej pomarańczowy H_3PO_4 bardziej żółty $(COOH)_2$ bardziej różowy H_3PO_4 bardziej czerwony

+**A** (czerwień fenolowa) +**B** (błękit tymolowy)

1.6. Wynik zmieszania 1 cm^3 Na_3PO_4 i NaOH z 2 cm^3 HCl

NaOH+HCl NaH_2PO_4 NaOH+HCl NaH_2PO_4 NaOH+HCl NaH_2PO_4

+ **A** (czerwień fenolowa) +**B** (błękit tymolowy) +**C** (zieleń bromokrezolowa)

eprasa.pl 69e74f4a51

1.7. Ze względu na to, że roztwory CH_3CH_2COOH i CH_3CH_2COONa mają różne wartości pH, dla ich rozróżnienia nie jest konieczne przeprowadzanie reakcji chemicznych.

W drugiej serii eksperymentów używa się zieleni bromokrezolowej (BG, **C**) zamiast błękitu tymolowego.

+**A** (czerwień fenolowa) +**B** (błękit tymolowy)

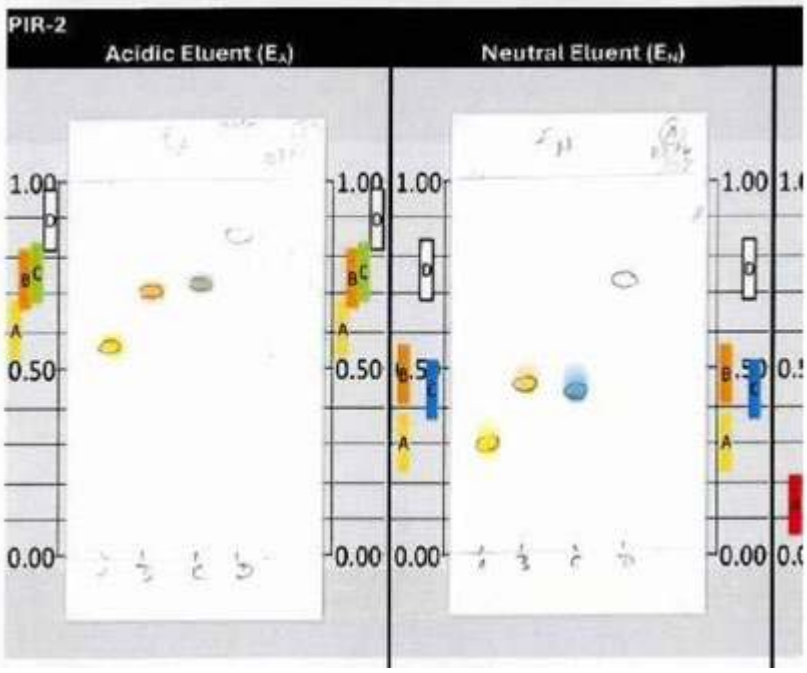
1.8. Wskaźnikiem wyraźnie zmieniającym barwę przy dwóch wartościach pH jest błękit tymolowy (**B**), przyjmujący przejściową barwę żółtą (Y według pokazanej wyżej skali barw).

1.9. Barwy wskaźników **A-D** dla pH ≈ 1,5 i pH ≈ 13 są następujące (według kodu kolorów):

A: O/Y R/P/V
B: R/P/V B/V
C: Y B
D: N B

1.10. Szereg wskaźników według rosnącej wartości pH zmiany barwy: **B** < **C** < **A** < **B** < **D**

1.11. Ocenie podlegały następujące cechy cienkowarstwowych chromatogramów: zaznaczenie linii startu/zatrzymania rozwijania, podanie nazw składników, obrysowanie plamek ołówkiem, akceptowalny rozmiar plamek, akceptowalny stopień rozdzielenia plamek (nawet jeśli wartości R_f wykraczają poza prawidłowy zakres), akceptowalne wartości R_f (zgodnie z podanymi wyżej zakresami), akceptowalna wysokość rozpuszczalnika (≥ 4 cm i poniżej górnej krawędzi). Przykładowa analiza 2 chromatogramów pokazana jest na zdjęciu obok:



Zadanie 2 . Miareczkowanie na wadze

A.1., **A.2.** Ułamek masowy (w_1) $Na_2S_2O_3$ (M = 158,11 g mol^{-1}) w roztworze przygotowanym z ok. 2,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (M = 248,18 g mol^{-1})

$$w_1 = \frac{m_{soli} \cdot 158{,}11\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{m_{roztworu} \cdot 248{,}18\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}$$

A.3.-A.5. Oczekiwana masa (m_1) roztworu tiosiarczanu sodu to ok. 8 g. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie nieprzekraczające ±0,08 g od prawidłowej wartości (*master value*), zero punktów – za odchylenie wyższe od ±0,40 g.

A.6.

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

lub

$$2S_2O_3^{2-} + 3I_2 = 2I_3^- + S_4O_6^{2-}$$

A.7. Ułamek masowy (w_2) $KMnO_4$ (M = 158,03 g mol^{-1}) w roztworze nadmanganianu wynika ze stosunku 1:5 nadmanganianu do tiosiarczanu:

$$w_2 = \frac{1}{5} \cdot \frac{m_1 w_1 \cdot 158{,}03\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{5{,}00\ \mathrm{g} \cdot 158{,}11\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}$$

eprasa.pl 69e74f4a51

B.1.-B.3. Oczekiwana wartość masy (m_2) roztworu nadmanganianu potrzebnego dla 10,00 g roztworu KI to ok. 4 g. Maksymalną liczbę punktów przyznawano za prawidłową wartość z odchyleniem nieprzekraczającym ±0,08 g. Zero punktów przyznawano za masę przekroczoną o 0,40 g lub mniejszą o 0,16 g. Możliwe było przemiareczkowanie próbki, jeśli równowagi chemiczne z udziałem jodu nie zostały jeszcze osiągnięte.

B.4. Prawidłowa odpowiedź to: b) fioletowy I_2.

B.5. Prawidłowa odpowiedź to: b) jony nadmanganianowe reagują z obecnymi w roztworze jonami chlorkowymi.

B.6. Stosunek stechiometryczny jonów nadmanganianowych do jodkowych:

$$\frac{n_{KMnO_4}}{n_{KI}} = \frac{m_2 w_2}{0{,}01 \cdot 10{,}00\ \text{g}} \cdot \frac{166{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{158{,}03\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0{,}4$$

B.7. Zmianę stopnia utlenienia jodu można obliczyć na podstawie liczby 5 elektronów, jakie przyjmuje jon nadmanganianowy. Jeden jon jodkowy utraci $5 \cdot \frac{n_{MnO_4^-}}{n_{I^-}} \approx 2$ elektrony. Zatem jod uzyska stopień utlenienia +1.

B.8. Ułamek masowy (w_3) KI (M = 166,00 g mol^{-1}) w roztworze wynika z idealnego stosunku jonów nadmanganianowych do jodkowych = 2:5 :

$$w_3 = \frac{5}{2} \cdot \frac{m_2 w_2 \cdot 166{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{10{,}00\ \text{g} \cdot 158{,}03\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

C.1. – C.3. Oczekiwana masa (m_3) roztworu mrówczanu odpowiadająca 5,00 g roztworu nadmanganianu to ok. 1,7 g. Odchylenie od prawidłowej wartości ±0,08 g gwarantowało maksymalną ocenę, podczas gdy zero punktów przyznawano za błąd przekraczający ±0,25 g.

C.4.

$$HCOO^-(aq) + 2MnO_4^-(aq) + 3OH^-(aq) + 3Ba^{2+}(aq) = BaCO_3(s) + 2BaMnO_4(s) + 2H_2O(c)$$

D.1. – D.2. Ułamek masowy (w_4) KI w roztworze:

$$w_4 = \frac{m_{\text{oryginalna}}\, w_3}{m_{\text{roztworu}}}$$

D.3. – D.5. Masa $KMnO_4$, który ulega reakcji z 10,00 g rozcieńczonego roztworu KI:

$$m_{10{,}00\ \text{g}}(KMnO_4) = 10 \cdot \frac{m_{KMnO_4} - \frac{5 m_{HCOONa}}{m_3}}{m_{KI}}$$

Otrzymana wartość powinna wynosić ok. 14 g. Ze względu na to, że w praktyce obciążona jest kumulacją błędów wielu danych eksperymentalnych, maksymalną ocenę przyznawano za błąd w granicach ±2,8 g, natomiast błąd przekraczający ±3,5 g dyskwalifikował wynik.

D.6. Stechiometryczny stosunek jonów nadmanganianowych do jodkowych w silnie zasadowym roztworze:

$$\frac{n_{KMnO_4}}{n_{KI}} = \frac{m_{D,\,10{,}00\ \text{g}\ (MnO_4)} \cdot w_2}{10{,}00\ \text{g} \cdot w_4} \cdot \frac{166{,}00\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{158{,}03\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 7$$

D.7. Akceptowana była wartość stopnia utlenienia jodu w produktach, wynikająca ze stechiometrycznego stosunku jonów: +7 i/lub +5.

Prof. dr hab. Marek Orlik
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz.
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Dr hab. Piotr Kwiatkowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dwutlenek węgla przekształcony w tusz do drukarek

Nowy proces przekształca dwutlenek węgla w nanorurki węglowe, które za pomocą druku w technologii 3D przekształcane są w nanokompozyty węglowe o wysokiej gęstości. Te mocne i lekkie materiały kompozytowe mają potencjalne zastosowania w transporcie i budownictwie.

System został opracowany przez zespół kierowany przez Kelvina Fu z *University of Delaware* i Feng Jiao z *Washington University*. Najpierw elektrolitycznie redukuje się dwutlenek węgla do tlenku węgla. Następnie jest on kierowany do reaktora termochemicznego, gdzie katalizator z wełny stalowej przekształca go w nanorurki węglowe. Nanorurki są następnie wykorzystywane w procesie drukowania 3D w celu tworzenia wysokiej jakości termoutwardzalnych nanokompozytów węglowych.

Naukowcy podkreślili wysoką zawartość nanorurek węglowych w końcowym materiale nanokompozytowym (38% wagowo), co, jak powiedzieli, było „niezbędne" do maksymalizacji wykorzystania dwutlenku węgla. Ich analiza techniczno-ekonomiczna wskazuje, że proces ten doprowadzi do 90-procentowej redukcji kosztów produkcji nanorurek węglowych w porównaniu z tradycyjnymi metodami opartymi na paliwach kopalnych.

Naukowcy wyjaśnili, że kompozyty węglowe, znane ze swojej wytrzymałości i stabilności termicznej, mogą stanowić lepsze alternatywne rozwiązanie dla metali, takich jak aluminium i tytan, w wielu zastosowaniach, od transportu po budownictwo, zmniejszając zależność od źródeł węgla pochodzących ze źródeł kopalnych.

www-chemistryworld-com.

eprasa.pl 69e74f4a51

Foto – pxhere.com

Reakcje redoks – inne spojrzenie.

Cz. 3 – reakcje redoks w chemii organicznej (artykuł dyskusyjny)

W dotychczasowych dwóch artykułach dyskusyjnych zatytułowanych „Reakcje redoks – inne spojrzenie" [1, 2] ograniczyliśmy się do przykładów z udziałem reagentów nieorganicznych. Obecnie skupimy się na reakcjach z udziałem związków organicznych. Również w chemii organicznej spotykamy się bowiem z dużą liczbą procesów redoks, jakkolwiek w tradycji dydaktycznej wprowadzanie tej tematyki wraz z jej szczegółowym omówieniem ma miejsce przy okazji nauczania chemii nieorganicznej. Niemniej jednak, z uwagi na wymóg jedności struktury pojęciowej chemii jako dziedziny nauki, a zarazem przedmiotu szkolnego, zrozumienie istoty procesów redoks jako takich nie powinno być ograniczane przez zakres danego działu chemii, w którego ramach pojawia się to pojęcie.

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Systematyczny przegląd reakcji redoks w chemii organicznej znajdziemy w monografii Jurowskiego i in. [3]. Inne przykłady interesującego, autorskiego podejścia do tego zagadnienia zawierają anglojęzyczne prace Yuen i Lau [4-6]. W niniejszym artykule wybraliśmy kilka reakcji, których mechanizmy są dobrze poznane i opisane w literaturze [7-12]. Pozwala to porównywać między sobą nie tylko struktury drobin substratów i produktów, ale także przekształcenia dokonujące się na etapach tworzenia produktów pośrednich. Takie wzbogacenie rozważań pomaga wyjść poza szablonowe podejście do zagadnienia reakcji redoks związków organicznych oraz pogłębić niektóre kwestie interpretacyjne.

Klasyfikacja morfologiczna prof. Górskiego i rozszerzony zapis macierzowy dla związków organicznych

Opisana wcześniej w artykule [13] notacja oparta na klasyfikacji morfologicznej prof. Andrzeja Wincentego Górskiego [14-17], eksponująca rdzenie atomowe oraz elektrony walencyjne jako podstawowe elementy budowy drobin, może być stosowana także dla związków organicznych i równań reakcji chemicznych przebiegających z ich udziałem. Ogólne zasady określania liczby elektronów walencyjnych dla grup rdzeni atomowych (tj. liczby E*v*) oraz liczby ładunków wnoszonych przez ligandy do otoczenia chemicznego tych rdzeni (liczba E*z*) pozostają w mocy [1, 2, 13], natomiast pewnego uzupełnienia wymagają zasady grupowania rdzeni atomowych.

Jak wiemy, w dydaktyce chemii organicznej stopień utlenienia nie pełni aż tak ważnej roli jak w przypadku substancji nieorganicznych, ale nadal jest stosowany pomocniczo, zwłaszcza dla rdzeni atomowych należących do tych fragmentów cząsteczek, które ulegają przekształceniu w interesującej nas reakcji. Również w notacji macierzowej stopień szczegółowości opisu łatwo dostosowywać do potrzeb związanych z analizowanym problemem.

Zazwyczaj nie ma konieczności rozpisywania pojedynczych liczb e*v* i e*z* dla wszystkich rdzeni, więc podobnie jak dla drobin nieorganicznych będziemy posługiwać się opisem grup rdzeni, dla których używamy sumarycznych liczb E*v* i E*z*. Co więcej, rdzenie i ich grupy obejmujące fragmenty łańcucha węglowego lub pierścienia, pozostające niezmienione w trakcie reakcji, możemy oznaczyć ogólnym symbolem „A", co skraca zapis, ale nie zniekształca informacji chemicznej. Istotny jest zatem kontekst, w jakim chcemy posłużyć się notacją macierzową oraz ewentualnie pojęciem stopnia utlenienia.

eprasa.pl 69e74f4a51

Jeśli fragment „A” zostaje wyodrębniony poprzez podział wiązań węgiel-węgiel, to elektrony tych wiązań dzieli się po równo między grupę „A” i rdzeń węgla, przy którym dokonano wydzielenia grupy. Jest to zgodne z regułą homolitycznego podziału wiązań homoatomowych na potrzeby „księgowania” elektronów walencyjnych [13-17]. W przypadku wiązań heteroatomowych dokonujemy podziału heterolitycznego, przy czym elektrony przypisywane są do otoczenia rdzenia pierwiastka bardziej elektroujemnego (tlen, azot, siarka, fluorowiec w stosunku do węgla, węgiel w stosunku do wodoru), a wyodrębniona grupa „A” odgrywa wobec tegoż rdzenia rolę ligandu o określonym ładunku elektrycznym [13].

Przykładowo: cząsteczka benzenu C_6H_6, złożona z 6 rdzeni węgla, 6 rdzeni wodoru i łącznie 30 elektronów walencyjnych oraz rodnik fenylowy C_6H_5, zawierający o 1 rdzeń wodoru i o 1 elektron mniej (Rys. 1), mogą być scharakteryzowane następującymi macierzami:

$$\begin{array}{c} C_6H_6 \\ \begin{bmatrix} +30 \\ 0 \\ 0 \\ 30 \end{bmatrix}_0 \end{array} \quad \begin{array}{cc} 6\,C & 6\,H \\ \begin{bmatrix} +24 & +6 \\ 0 & 6 \\ -6 & 0 \\ 30 & 0 \end{bmatrix}_0 \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \begin{bmatrix} +29 \\ 0 \\ 0 \\ 29 \end{bmatrix}_0 \end{array} \quad \begin{array}{cc} 6\,C & 5\,H \\ \begin{bmatrix} +24 & +5 \\ 0 & 5 \\ -5 & 0 \\ 29 & 0 \end{bmatrix}_0 \end{array}$$

Na Rys. 1 zieloną linią obwiedziono układ 6 rdzeni węgla w cząsteczce benzenu, którym przypisano łącznie 30 elektronów walencyjnych (stąd liczba Ev = 30). Zlokalizowane pary wiążące, składające się na ten zbiór, to elektrony wiązań typu σ C–C oraz C–H (zgodnie z różnicą elektroujemności pierwiastków przypisane do rdzeni węgla). W takiej konwencji układ pierścienia aromatycznego ma wypadkowy ładunek -6, co symbolizuje zapis C_6(-6).

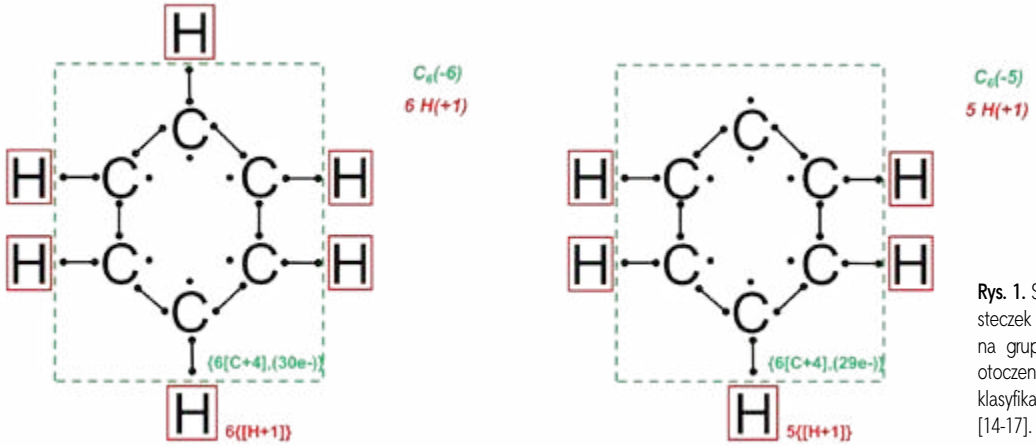
Każdy z 6 rdzeni wodoru, obrysowanych czerwoną linią, reprezentuje ładunek protonu równy +1, co składa się na układ o sumarycznym ładunku równym +6. Widzimy, iż zdelokalizowane elektrony π sekstetu aromatycznego w sposób naturalny przypadają rdzeniom węgla, z których każdy daje wkład po 1 elektronie[1]. Z uwagi na chemiczną równocenność tych rdzeni w cząsteczce benzenu, na pojedynczy rdzeń węgla przypada formalnie po 5 elektronów walencyjnych.

Można więc na dalszym poziomie szczegółowości opisać każdy rdzeń węgla identycznym zestawem liczb ev = 5 i ez = –1 oraz przypisać mu stopień utlenienia równy –I. W rodniku fenylowym brakuje 1 atomu wodoru, czyli 1 rdzenia [H+1] i 1 elektronu, dlatego pierścień węglowy reprezentuje zapis C_6(-5) oraz liczba Ev = 29. Zaprezentowana tu konwencja określania wypadkowego ładunku wyróżnionych układów rdzeni i elektronów, oparta na koncepcji prof. Górskiego [14-17], jest jednocześnie spójna z pojęciem stopnia utlenienia.

Gdy interesuje nas opis grupy funkcyjnej w takich cząsteczkach jak nitrobenzen, anilina i chlorobenzen, możemy oznaczyć umownie symbolem „A” fragment odpowiadający rdzeniom grupy fenylowej C_6H_5. Rodnik fenylowy jest zatem zbiorem rdzeni i elektronów o składzie: {6[C+4],5[H+1],(29e-)}. Formalnie można w ten sposób wyrazić także budowę benzenu (A–H) i jego pochodnych, traktując jeden z rdzeni wodoru jako fragment potencjalnie zastępowalny przez grupę funkcyjną. Macierze dla poszczególnych związków (których cząsteczki przedstawiono modelowo na s. 35) zapiszemy w sposób następujący:

$$\begin{array}{cc} A & H \\ \begin{bmatrix} +QA & +1 \\ 0 & 1 \\ -1 & 0 \\ QA+1 & 0 \end{bmatrix}_0 \end{array} \quad \begin{array}{ccc} A & N & 2\,O \\ \begin{bmatrix} +QA & +5 & +12 \\ 1 & 4 & 0 \\ 0 & -1 & -4 \\ QA-1 & 2 & 16 \end{bmatrix}_0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} A & N & 2\,H \\ \begin{bmatrix} +QA & +5 & +2 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & -3 & 0 \\ QA-1 & 8 & 0 \end{bmatrix}_0 \end{array} \quad \begin{array}{cc} A & Cl \\ \begin{bmatrix} +QA & +7 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ QA-1 & 8 \end{bmatrix}_0 \end{array}$$



Rys. 1. Schematyczny podział struktur cząsteczek benzenu oraz rodnika fenylowego na grupy rdzeni atomowych wraz z ich otoczeniem chemicznym, oparty o reguły klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [14-17].

1 W stwierdzeniach o przynależności elektronów walencyjnych do otoczenia danego rdzenia atomowego, pojęcie „otoczenia rdzenia” nie powinno być traktowane dosłownie – jako wyłącznie geometryczna bliska lokalizacja, ale szerzej – jako przynależność tych elektronów do pewnego zbioru, która uwarunkowana jest oddziaływaniami chemicznymi. W tym sensie, mimo iż zdelokalizowanym elektronom π w pierścieniu benzenu odpowiada zwiększenie gęstości ładunku ujemnego nad i pod płaszczyzną cząsteczki, to elektrony te należą do zbioru elektronów walencyjnych rdzeni węgla.

eprasa.pl 69e74f4a51

Ładunek oznaczony jako „+QA” reprezentuje tu wartość +29, tj. liczbę dodatnich ładunków elementarnych 6 rdzeni węgla i 5 rdzeni wodoru. Liczba E*v* = Q*A* + 1 dla benzenu odpowiada elektronom walencyjnym przypisanym do fragmentu drobiny „A”, wśród których są elektrony wszystkich 6 wiązań C–H z powodu większej elektroujemności węgla niż wodoru. W klasycznym ujęciu powiedzielibyśmy, że cały fragment „A”, oznaczający układ C_6H_5, miałby w benzenie efektywny stopień utlenienia równy –I przy jednoczesnej wartości równej I dla wybranego, szóstego atomu wodoru, wyróżnionego w zapisie A–H.

Liczba E*v* = Q*A* – 1, charakteryzująca liczbę elektronów walencyjnych fragmentu „A” w nitrobenzenie, anilinie i chlorobenzenie wyraża z kolei fakt, że elektrony wiązań C–N i C–Cl przypisane zostały do bardziej elektroujemnych w tych przypadkach rdzeni azotu i chloru. Podejście to jest równoważne tradycyjnemu przypisaniu fragmentowi „A” wypadkowego stopnia utlenienia równego I, przy jednoczesnej wartości stopnia utlenienia równej –I dla grup $–NO_2$, $–NH_2$ oraz –Cl.

Reakcja redukcji nitrobenzenu do aniliny przy udziale jonów cyny(II) w środowisku kwasowym

Rozpatrzmy proces redukcji grupy nitrowej $–NO_2$ do grupy aminowej $–NH_2$ w środowisku kwasowym z wykorzystaniem jonów cyny Sn^{2+}, któremu odpowiada schematyczny zapis:

$$\mathbf{A–NO_2 + 3\,Sn^{2+} + 6\,H^+ \rightarrow A–NH_2 + 3\,Sn^{4+} + 2\,H_2O}$$

Konkretna przemiana tego rodzaju, prowadząca od nitrobenzenu do aniliny, dana jest równaniem reakcji[2]:

$$\mathbf{C_6H_5NO_2 \quad + 3\,Sn^{2+} \quad + \quad 6\,H^+ \rightarrow}$$

$$\begin{bmatrix} +QA & +5 & +12 \\ 1 & 4 & 0 \\ 0 & -1 & -4 \\ QA-1 & 2 & 16 \end{bmatrix}_0 + 3\begin{bmatrix} +4 \\ 0 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix}_{+2} + 6\begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} =$$

$$\mathbf{C_6H_5NH_2 \quad + 3\;Sn^{4+} \;+\; 2 \quad H_2O}$$

$$\begin{bmatrix} +QA & +5 & +2 \\ 1 & 0 & 2 \\ 0 & -3 & 0 \\ QA-1 & 8 & 0 \end{bmatrix}_0 + 3\begin{bmatrix} +4 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+4} + 2\begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_0$$

W tym przypadku rdzenie grupy fenylowej nie ulegają przekształceniom. Cały ten fragment drobiny, oznaczony symbolem „A”, w połączeniu zarówno z grupą $–NO_2$, jak i grupą $–NH_2$ ma o 1 elektron mniej niż w rodniku fenylowym, gdyż elektroujemność azotu jest większa niż węgla. Liczba E*v* tego zbioru rdzeni, wyrażona ogólnie jako Q*A* – 1, zostaje zachowana w reakcji. Dla rdzenia azotu ten fragment drobiny jest układem o efektywnym ładunku +1 i vice versa: grupa rdzeni C_6H_5 „odczuwa” obecność grup $–NO_2$ i $–NH_2$ jako ligandów o efektywnym ładunku –1 (stąd liczba E*z*+ = 1). W celu analizy zmian chemicznych zachodzących w wyniku powyższej reakcji należy skupić się na rdzeniach azotu, cyny, tlenu i wodoru.

Wprawdzie wzór sumaryczny grupy nitrowej oraz liczba przestrzenna (L_p) rdzenia azotu, wynosząca 3, mogłyby sugerować, iż posiada ona identyczną konfigurację elektronową jak ditlenek azotu NO_2, to występują między nimi istotne różnice. Cząsteczka NO_2 (por. [1]) posiada niesparowany elektron, który wg konwencji metody VSEPR oraz ujęcia prof. Górskiego można formalnie przypisać do rdzenia azotu (liczba E*v* = 1), zaś w grupie nitrowej, połączonej z rdzeniem węgla w pierścieniu fenylowym, azot angażuje w wiązania komplet swoich 5 elektronów walencyjnych.

Para elektronowa wiązania C–N przypisana zostaje do otoczenia bardziej elektroujemnego rdzenia azotu. W obu przypadkach natomiast elektrony dwóch wiązań azot-tlen zaliczymy do otoczenia rdzeni tlenu. Ostatecznie zatem rdzeń azotu w grupie nitrowej, oprócz sąsiedztwa węglowodorowego fragmentu „A”, ma jeszcze w swoim otoczeniu chemicznym 2 anionowe ligandy tlenkowe O(-2), co wyraża liczba E*z*+ = 4 oraz 2 własne elektrony walencyjne (E*v* = 2). Zatem wg konwencji wykorzystującej pojęcie stopnia utlenienia, jego wartość dla azotu w nitrobenzenie wynosi III, w odróżnieniu od wartości IV dla azotu w ditlenku azotu.

Z kolei w grupie aminowej $–NH_2$, jako pochodnej amoniaku, na otoczenie elektronowe rdzenia azotu składają się: 1 wolna para elektronowa oraz 3 pary wiążące z rdzeniami pierwiastków o mniejszej elektroujemności (1 rdzeń węgla i 2 rdzenie wodoru). Zgodnie więc z ujęciem prof. Górskiego [14-17], w grupie aminowej rdzeń azotu otoczony jest 8 elektronami walencyjnymi (E*v* = 8) oraz wyłącznie grupami ligandów o wypadkowym ładunku dodatnim (1 grupa rdzeni C_6H_5 oraz 2 rdzenie wodoru, zatem E*z*- = -3). Odpowiada to wartości stopnia utlenienia azotu wynoszącej –III zarówno w anilinie, jak i w amoniaku.

Różnica liczb E*v* dla azotu po reakcji i przed nią wynosi 6, stąd potrzeba równocześnie przekształcenia się 3 jonów cyny(II) w 3 jony cyny(IV), oddających łącznie 6 elektronów. Zauważmy przy tym, iż z uwagi na zmianę liczby elektronów azotu wykorzystanych na potrzeby wiązań, wartościowość elektronowa azotu zmniejszyła się w wyniku reakcji od V w $C_6H_5NO_2$ do III w $C_6H_5NH_3$ (pojawienie się wolnej pary elektronowej). Zmianę tę odzwierciedlają inne sumy wartości bezwzględnych w wierszach nr 2 i nr 3 w kolumnach dla azotu odpowiednich macierzy (por. [13]):

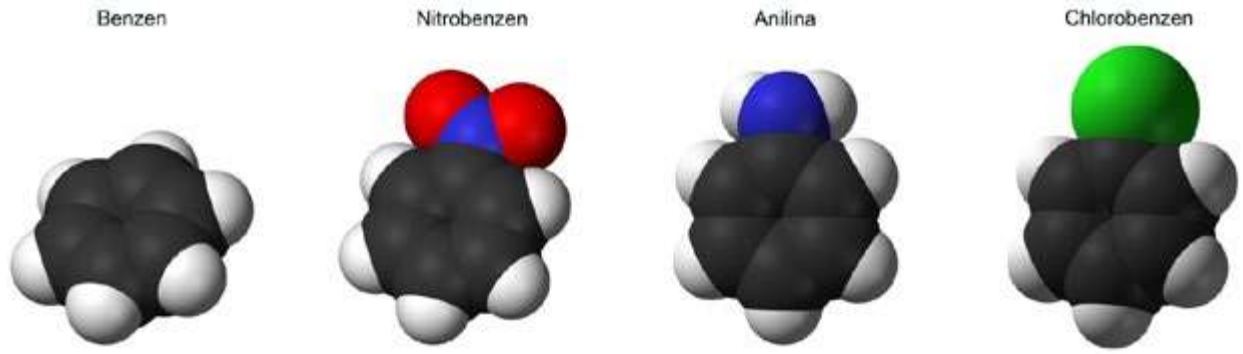
$|4| + |–1| = 5$ w przypadku $C_6H_5NO_2$

oraz:

$|0| + |–3| = 3$ w przypadku $C_6H_5NH_2$.

2 W niniejszym artykule przy zapisie rzeczywistych reakcji chemicznych oraz ich etapów, gdy są one omawianie w kontekście przemian realnych drobin, istniejących w środowisku reakcji, stosujemy pogrubioną czcionkę oraz symbol strzałki: „→”. Natomiast dla zaznaczenia, iż dany zapis ma przede wszystkim sens bilansowy, stosujemy zwykłą czcionkę i znak równości: „=”.

eprasa.pl 69e74f4a51



Modele cząsteczek benzenu i jego pochodnych, których reakcje redoks są omawiane w tekście. Wg en.wikipedia.org: autor: Benjah-bmm27

Widzimy przy okazji na tym przykładzie, iż nie można w ogólności utożsamiać stopnia utlenienia i wartościowości elektronowej, które wywodzą się z innych sposobów opisu drobiny.

Redukcja nitrobenzenu do aniliny skutkuje zmianami w strukturze przestrzennej. Grupa nitrowa posiada budowę płaską (co w ujęciu posługującym się hybrydyzacją orbitali atomowych, wciąż stosowanym w szkolnictwie, odpowiada hybrydyzacji typu sp^2 azotu), natomiast po reakcji chemicznej w jej miejscu znajduje się grupa aminowa, która z powodu pojawienia się wolnej pary elektronowej przy rdzeniu azotu nie posiada już budowy płaskiej, ale bliższą konfiguracji przestrzennej dla hybrydyzacji typu sp^3. Wolna para elektronowa przyczynia się m.in. do właściwości zasadowych aniliny, należy jednak pamiętać iż lokalizacja tej pary przy rdzeniu atomu azotu oraz pojedynczy charakter wiązania azot-węgiel są tylko przybliżeniem.

W bardziej szczegółowym opisie [7, 18] uwzględnia się pewien stopień delokalizacji tej pary elektronów na układ rdzeni atomów węgla pierścienia aromatycznego oraz związane z tym zwiększenie gęstości elektronów π pierścienia, skrócenie wiązania azot-węgiel i spłycenie geometrii piramidy trygonalnej w porównaniu z konfiguracją azotu w cząsteczkach amin alifatycznych lub w amoniaku. Znanymi chemicznymi konsekwencjami tej delokalizacji są m.in. większa reaktywność aniliny niż benzenu w reakcji substytucji elektrofilowej oraz wyraźnie słabszy zasadowy charakter aniliny niż amoniaku [8].

Jeśli porównamy wzory sumaryczne substratu i produktu organicznego tej reakcji, to widzimy że drobina traci dwa atomy tlenu, jednocześnie zyskując dwa atomy wodoru. Z punktu widzenia budowy rdzeniowo-elektronowej reagentów, w otoczeniu rdzenia azotu ubyły 2 rdzenie tlenu [O+6] wraz z ich oktetami elektronowymi, a pojawiły się 2 rdzenie wodoru [H+1] oraz 6 elektronów walencyjnych. Istotą tej reakcji jako procesu redukcji jest więc transfer 6 elektronów do pierwotnego zbioru cząstek: {A, (2e-), [N+5]}, co prowadzi do zbioru: {A, (8e-), [N+5]}, a towarzyszy temu wymiana 2 ligandów tlenkowych O(-2) na 2 protony przy rdzeniu azotu:

$$A–NO_2 + 2\ H^+ + 6\ e^- = A–NH_2 + 2\ O^{2-}$$

Pamiętajmy, że w roztworze kwaśnym w rzeczywistości zamiast aminy tworzy się forma kationowa (w przypadku aniliny jest to jon aniliniowy, $C_6H_5NH_3^+$, gdzie dodatkowy proton jest koordynowany przez parę elektronową azotu):

$$A–NO_2 + 3\ H^+ + 6\ e^- = A–NH_3^+ + 2\ O^{2-}$$

samą zaś aminę można otrzymać w reakcji jej soli z mocną zasadą:

$$\mathbf{A–NH_3^+ + OH^- \rightarrow A–NH_2 + H_2O}$$

Zbilansowanie elektronów zapewnia reakcja utlenienia jonów Sn^{2+} do jonów cyny Sn^{4+}:

$$3\ Sn^{2+} = 3\ Sn^{4+} + 6\ e^-$$

Ponieważ ligandy tlenkowe nie mogą istnieć w środowisku omawianej reakcji jako wolne jony O^{2-}, wchodzą w skład cząsteczek wody jako rdzenie tlenu [O+6] z 8 elektronami walencyjnymi. Do utworzenia 2 cząsteczek H_2O potrzebne są dodatkowo 4 rdzenie wodoru (protony), co jednak nie zmienia już bilansu elektronowego:

$$A–NO_2 + 6\ H^+ + 6\ e^- = A–NH_2 + 2\ H_2O$$

$$A–NO_2 + 7\ H^+ + 6\ e^- = A–NH_3^+ + 2\ H_2O$$

Wg przyjmowanego w literaturze [9, 11] mechanizmu procesu, jego pierwszym etapem jest reakcja, w której grupa nitrowa ulega przekształceniu w grupę nitrozową, –N=O:

$$\mathbf{A–NO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow A–NO + H_2O}$$

Następnie grupa –N=O przekształca się w resztę hydroksyloaminy, –NH–OH:

$$\mathbf{A–NO + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow A–NH–OH}$$

Ostatnim etapem jest przekształcenie fragmentu –NH–OH w grupę aminową, $–NH_2$:

$$\mathbf{A–NH–OH + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow A–NH_2 + H_2O}$$

Wszystkie etapy to akty redukcji, w których otoczenie rdzenia azotu wzbogaca się w 2 elektrony, a jednocześnie przekształceniu ulega też otoczenie ligandowe. Warto zwrócić uwagę, że etap drugi formalnie odpowiada uwodornieniu wiązania podwójnego N=O. Jedna z jego par elektronowych oraz 2 dodatkowe elektrony, przekazane od drobin reduktora, wykorzystane zostają do utworzenia wiązań N–H i O–H. Ponieważ elektroujemność azotu jest większa niż wodoru, parę elektronów nowego wiązania N–H wliczamy do otoczenia rdzenia azotu. Z kolei w etapie pierwszym i trzecim wprowadzanie do układu ładunków ujemnych w postaci elektronów zachodzi przy równoczesnym usuwaniu innych ładunków ujemnych, tj. ligandów tlenkowych. Jest to możliwe przy udziale protonów, dzięki którym każdy z rdzeni tlenu wraz z jego 8 elektronami walencyjnymi opuszcza początkowy zbiór cząstek jako drobina wody.

eprasa.pl 69e74f4a51

Reakcja otrzymywania aniliny z nitrobenzenu stanowi przykład procesu redoks z udziałem związku organicznego, w której przekształcenie chemiczne obejmuje tylko grupę funkcyjną, nie zaś szkielet węglowy cząsteczki. Liczba elektronów walencyjnych w otoczeniu rdzeni węgla nie ulega zmianie, co odpowiada zachowaniu stałych wartości stopnia utlenienia tych rdzeni. Sześć elektronów pochodzących z przemiany 3 jonów cyny(II) w 3 jony cyny(IV) wpływa efektywnie do otoczenia rdzenia azotu.

Reakcja chlorowania benzenu

Przyjrzymy się przemianom, których istota jako procesów redoks kryje się tym razem w przekształceniach otoczenia chemicznego rdzeni węgla. Typową reakcją omawianą w kontekście właściwości chemicznych benzenu jest jego chlorowanie w procesie substytucji elektrofilowej, katalizowanej chlorkiem żelaza(III). Równanie tej reakcji jest następujące:

$$\mathbf{C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl}$$

Posługując się tradycyjnym ujęciem stopnia utlenienia, stwierdzamy, iż jest to reakcja redoks. Atomy węgla w benzenie występują na stopniu utlenienia –I, zaś stopień utlenienia chloru w dwuatomowej cząsteczce tego pierwiastka wynosi 0. Podstawienie przy atomie węgla bardziej elektroujemnego atomu chloru w miejsce mniej elektroujemnego wodoru powoduje wzrost stopnia utlenienia tego atomu węgla do wartości I oraz zmniejszenie stopnia utlenienia chloru do wartości –I. Stopień utlenienia w cząsteczce chlorowodoru chloru również wynosi –I.

Uczeń, kierując się wiedzą zdobytą podczas bilansowania równań reakcji redoks przebiegających z udziałem związków nieorganicznych, może zaproponować równanie połówkowe redukcji:

$$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^-$$

Skład substratów wskazuje, że elektrony przyłączane do atomów chloru pochodzą z reakcji utleniania, w której udział biorą cząsteczki benzenu:

$$C_6H_6 = [C_6H_5]^+ + H^+ + 2\,e^-$$

Po zsumowaniu obu równań oraz uwzględnieniu realiów doświadczenia, zgodnie z którymi produktem jest cząsteczka gazowego chlorowodoru, otrzymujemy podane powyżej równanie sumarycznej reakcji. Widzimy przy tej okazji ponownie, iż reakcje połówkowe wyrażają wprawdzie poprawny bilans masy i ładunku, lecz nie mogą stanowić bezwzględnej podstawy do wnioskowania o konkretnym mechanizmie i formie, w jakiej występują reagenty; potrzebne są potwierdzone dane empiryczne i wiedza chemiczna.

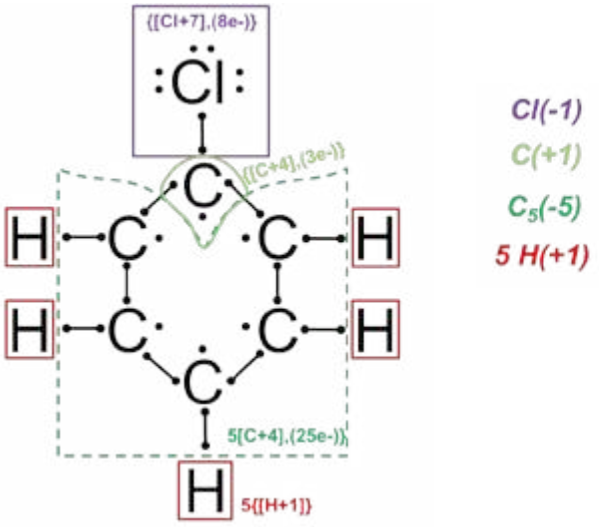
Zapis macierzowy niniejszej reakcji na podstawowym poziomie szczegółowości przedstawiono poniżej, gdzie wzorem A–H oznaczono formalnie benzen jako układ C_6H_5–H:

$$\mathbf{A{-}H \quad + \quad Cl_2 \quad \rightarrow \quad A{-}Cl \quad + \quad HCl}$$

$$\begin{bmatrix} +QA & +1 \\ 0 & 1 \\ -1 & 0 \\ QA+1 & 0 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} +14 \\ 0 \\ 0 \\ 14 \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} +QA & +7 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ QA-1 & 8 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} +1 & +7 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_0$$

Analiza budowy drobin substratów i produktów pozwala zauważyć, że o ile dla przemiany nitrobenzenu do aniliny rdzeń atomowy węgla pozostawał połączony z rdzeniem azotu, to w reakcji substytucji jeden rdzeń wodoru połączony z jednym z rdzeni węgla ulega wymianie na rdzeń chloru. Wg reguł klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [14-17] oznacza to zmianę otoczenia elektronowego i ligandowego tego rdzenia węgla. Efekt ten może być uwzględniony we wprowadzonej już notacji macierzowej. Początkowy zbiór równocennych rdzeni węgla i rdzeni wodoru w benzenie różnicuje się teraz na dwa podzbiory: układ rdzeni o sumarycznym wzorze C_5H_5 oraz połączony z nim, zamykający pierścień pojedynczy rdzeń węgla, z którym związany jest rdzeń chloru. Aby zgodnie z regułami notacji macierzowej opisać na tym poziomie szczegółowości budowę drobiny chlorobenzenu, należy ustalić otoczenie elektronowe i ligandowe poszczególnych grup rdzeni atomowych, a następnie przypisać tym grupom liczby Q*r*, E*z*+, E*z*- oraz E*v*, biorąc pod uwagę konstytucję cząsteczki i elektroujemność sąsiadujących ze sobą rdzeni pierwiastków.

Jak pokazuje schematycznie Rys. 2, najbardziej elektroujemny rdzeń chloru [Cl+7] otoczony jest 8 elektronami walencyjnymi, zaś 5 rdzeni wodoru [H+1], jako pierwiastka o elektroujemności mniejszej od pozostałych, nie posiada elektronów walencyjnych. Stąd też oba powyższe zbiory cząstek można sprowadzić formalnie do odpowiednika jonu chlorkowego Cl(-1) oraz zbioru 5 protonów.



Rys. 2. Schematyczny podział cząsteczki chlorobenzenu na grupy rdzeni atomowych wraz z ich otoczeniem chemicznym, oparty na regułach klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [14-17]. Z prawej strony, w nawiasach okrągłych, podano wartości wypadkowego ładunku wyróżnionych na schemacie układów rdzeni i elektronów.

eprasa.pl 69e74f4a51

Połączony z rdzeniem chloru rdzeń węgla [C+4] ma 3 elektrony walencyjne, a zatem wypadkowy ładunek tego układu wynosi +1. Wreszcie układ 5 rdzeni węgla [C+4] pierścienia aromatycznego ma w swoim otoczeniu elektronowym 25 elektronów walencyjnych, co nadaje temu zbiorowi cząstek wypadkowy ładunek -5.

Z kolei otoczenia ligandowe wyróżnionych grup rdzeni są następujące (wyniki liczbowe w wierszach nr 2 i nr 3 macierzy): rdzeń chloru „widzi" sumaryczny ładunek +1 układu $[C_6H_5]^+$, wszystkie 5 protonów oddziałuje z układem o ładunku -5: $[C_6Cl]^{-5}$, 5 rdzeni węgla „widzi" 5 protonów H^+ oraz pozbawiony wypadkowego ładunku układ [C–Cl], natomiast pojedynczy rdzeń węgla „widzi" jednoujemny ligand chlorkowy Cl(-1) oraz pozbawiony wypadkowego ładunku układ $[C_5H_5]$.

Oto zapis macierzowy dokładniej uwzględniający omówione zmiany w otoczeniu chemicznym rdzeni w pierścieniu benzenu:

$$\mathbf{C_6H_6} \quad + \quad \mathbf{Cl_2} \quad \rightarrow \quad \mathbf{C_6H_5Cl} \quad + \quad \mathbf{HCl}$$

$$\begin{array}{cc} 6\,C & 6\,H \end{array} \quad \begin{array}{cc} 2\,Cl \end{array} \quad \begin{array}{cccc} 5\,C & C & Cl & 5\,H \end{array} \quad \begin{array}{cc} H & Cl \end{array}$$

$$\begin{bmatrix} +24 & +6 \\ 0 & 6 \\ -6 & 0 \\ 30 & 0 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} +14 \\ 0 \\ 0 \\ 14 \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} +20 & +4 & +7 & +5 \\ 0 & 1 & 0 & 5 \\ -5 & 0 & -1 & 0 \\ 25 & 3 & 8 & 0 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} +1 & +7 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_0$$

Wszystkie przedstawione powyżej równania, poprawne pod względem stechiometrycznym, nie oddają jednak mechanizmu procesu reakcji benzenu z chlorem [7-12]. Pierwszy etap reakcji to powstanie właściwego czynnika elektrofilowego w postaci kompleksu Cl_2 z katalizatorem tej reakcji – chlorkiem żelaza(III). Tworzy się układ zasada Lewis-kwas Lewisa:

$$\mathbf{Cl_2 + FeCl_3 \rightarrow Cl{-}Cl{-}FeCl_3}$$

Następnie w wyniku oddziaływania tego kompleksu z elektronami π pierścienia benzenu powstaje karbokation $[C_6H_6Cl]^+$ oraz anion kompleksowy $[FeCl_4]^-$:

$$\mathbf{C_6H_6 + Cl{-}Cl{-}FeCl_3 \rightarrow [C_6H_6Cl]^+ + [FeCl_4]^-}$$

po czym w kolejnym, szybkim etapie powstają ostateczne produkty reakcji oraz odtwarza się katalizator:

$$\mathbf{[C_6H_6Cl]^+ + [FeCl_4]^- \rightarrow C_6H_5Cl + HCl + FeCl_3}$$

Charakter redoks reakcji chlorowania benzenu widoczny jest już na etapie heterolitycznego rozpadu wiązania homoatomowego chlor-chlor. Cząsteczka Cl_2 stanowi układ dwóch rdzeni [Cl+7] i łącznie 14 elektronów walencyjnych, czyli po 7 elektronów walencyjnych przypadających na 1 rdzeń chloru, tak jak w atomie Cl. W rezultacie niesymetrycznego podziału ładunku między rdzeniami chloru, jeden rdzeń traci 1 elektron (ulega utlenieniu), drugi rdzeń zyskuje 1 elektron (ulega redukcji), zatem formalnie przeniesienie elektronu zachodzi pomiędzy atomami chloru.

Zbiór cząstek przyłączający się do jednego z rdzeni węgla pierścienia aromatycznego obejmuje 1 rdzeń chloru wraz z 6 elektronami walencyjnymi: {[Cl+7],(6e-)}. Ten układ odpowiada dodatniemu jonowi chloroniowemu Cl^+. Drugi z rdzeni chloru, wraz z 8 elektronami, czyli układ {[Cl+7],(8e-)}, staje się kolejnym ujemnym ligandem chlorkowym Cl^- w kompleksie z rdzeniem żelaza. Rozpad heterolityczny cząsteczki Cl_2 jest więc trwały i w produktach nie odtwarza się już takie otoczenie chemiczne rdzeni chloru, jakie było ich udziałem w tej cząsteczce.

Barwniki anilinowe firmy Badische Anilin- & Soda-Fabrik w Ludwigshafen nad Renem i ich zastosowanie na wełnie, bawełnie, jedwabiu i innych włóknach tekstylnych, 1901. Źródło: https://timelessmoon.getarchive.net/amp/media/the-aniline-colours-of-the-badische-anilin-and-soda-fabrik-ludwigshafen-on-89e81e

Utworzenie wiązania węgiel-chlor zmienia niewątpliwie strukturę elektronową całego pierścienia benzenu, w tym zmienia gęstość ładunku zarówno przy rdzeniu węgla z przyłączonym rdzeniem chloru, jak i przy sąsiednim rdzeniu węgla. W typowym ujęciu z wykorzystaniem struktur rezonansowych [7-12], dwa spośród sekstetu zdelokalizowanych elektronów π pierścienia przypisuje się do zlokalizowanego wiązania węgiel-chlor, zaś sąsiedni rdzeń węgla uzyskuje ładunek dodatni, jakkolwiek należy pamiętać, iż w aspekcie mierzalnym ów jednostkowy ładunek dodatni dotyczy całego karbokationu $[C_6H_6Cl]^+$.

eprasa.pl 69e74f4a51

W sposób uproszczony przemiana chemiczna cząsteczki benzenu w karbokation może być zapisana następująco:

$$\text{–}\dot{C}H\text{—}\dot{C}H\text{–} + Cl^{+} \rightarrow [\text{–}CH\text{–}CHCl\text{–}]^{+}$$

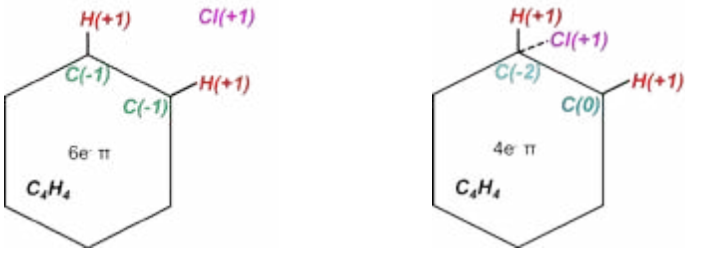
fragment pierścienia ***karbokation***

gdzie fragment pierścienia aromatycznego w benzenie obejmuje wiązanie typu σ C–C oraz C–H, jak też pochodzące od rdzeni węgla zdelokalizowane elektrony π (po 1 elektronie na każdy rdzeń węgla, co zaznaczono symbolem **Ċ**).

Powyższy schemat można uzupełnić o stopnie utlenienia poszczególnych rdzeni. Zauważmy, że po przyłączeniu do benzenu jonu chloroniowego możemy formalnie tak rozpisać liczby elektronów walencyjnych wokół rdzeni węgla i chloru, że zmieniamy stopnie utlenienia obu rdzeni węgla oraz rdzenia chloru, zachowując dodatni ładunek utworzonego karbokationu. Dopóki ładunek całej tej drobiny pozostaje stały, wewnętrzny podział ładunku pomiędzy rdzenie jest arbitralny. Odwołując się do wzorów standardowo stosowanych w podręcznikach przy opisie etapów reakcji halogenowania benzenu [7-12], możemy zilustrować ten obraz następującą sekwencją zmian stopni utlenienia, towarzyszących tym etapom:

– Gdy dodatnio spolaryzowany przez elektrony π pierścienia benzenu fragment kompleksu Cl_2–$FeCl_3$ oddaje rdzeń chloru wraz z 6 elektronami, mamy sytuację, jakby efektywnym reagentem był kation Cl^{+}, zaś dwa elektrony potrzebne do wytworzenia pojedynczego wiązania C–Cl pochodziły z pierścienia benzenu. Na rys. 3 struktura z prawej strony wyraża symbolicznie pojawienie się oddziaływania wiążącego węgiel-kation chloroniowy dzięki formalnej lokalizacji pary elektronów π pierścienia przy jednym z rdzeni węgla. Wówczas rdzeń ten ma 6 elektronów walencyjnych, zaś zbiór elektronów π obejmuje tylko 4 elektrony. Można schematycznie ująć tę zmianę jako formalne rozdzielenie ładunków wokół sąsiadujących rdzeni węgla, co jest równoważne chwilowemu obniżeniu stopnia utlenienia jednego rdzenia węgla od wartości –I do –II, kosztem podwyższenia stopnia utlenienia drugiego rdzenia od wartości -I do 0. Formalnie byłaby to dysproporcjonacja:

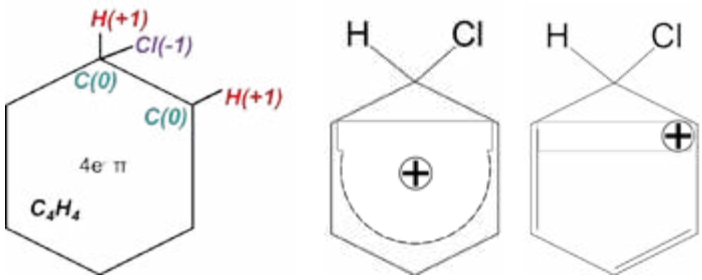
$$\text{–}C(-1)H(+1)\text{–}C(-1)H(+1)\text{–} + Cl(+1) \rightarrow [\text{–}C(0)H(+1)\text{–}C(-2)H(+1)Cl(+1)\text{–}]^{+}$$



Rys. 3. Schemat zmian stopni utlenienia rdzeni atomowych (wartości podane w nawiasach okrągłych) podczas początkowych stadiów reakcji chlorowania benzenu. Szkielet węglowy pierścienia pokazano w uproszczeniu, z zaznaczeniem liczby elektronów π.

– Oddziaływanie elektronów π z reagentem elektrofilowym, opisywane jako kompleks π, prowadzi do układu odpowiadajcego produktowi pośredniemu. Jest nim karbokation $[C_6H_6Cl]^{+}$, określany jako kompleks σ, gdyż 1 para spośród sekstetu elektronów π ulega lokalizacji w obszarze między rdzeniami węgla i chloru. W stanie karbokationu parę elektronową wiązania C–Cl można przypisać do bardziej elektroujemnego rdzenia chloru, który obniża wówczas stopień utleniania od wartości I do –I, kosztem podwyższenia stopnia utlenienia rdzenia węgla od wartości –II do 0 (Rys. 4):

$$[\text{–}C(0)H(+1)\text{–}C(0)H(+1)Cl(-1)\text{–}]^{+}$$



Rys. 4. Schemat strukturalny karbokationu $[C_6H_6Cl]^{+}$ wraz z wartościami stopni utlenienia rdzeni atomowych (podanych w nawiasach okrągłych). Szkielet węglowy pierścienia pokazano w uproszczeniu, z zaznaczeniem liczby elektronów π. Po prawej stronie: dwa typowe sposoby przedstawienia tego samego układu, spotykane w podręcznikach (wg [8-10]).

Karbokation jako niearomatyczny układ o ładunku dodatnim graficznie przedstawia się w podręcznikach [8-10] w postaci struktur rezonansowych ze zlokalizowanymi wiązaniami i ładunkiem dodatnim albo wprowadza się pojedynczy symbol struktury pierścieniowej z przerywanym łukiem, symbolizującym delokalizację ładunku dodatniego w obszarze pierścienia z jednoczesnym naruszeniem sekstetu aromatycznego (zamiast pełnego okręgu, zarezerwowanego dla sekstetu aromatycznego elektronów π).

Obie te konwencje ilustrują także fakt, iż w sensie bilansowym pierścień aromatyczny benzenu dostarczył na tym etapie reakcji 2 elektronów wiążących rdzeń węgla i chloru. Formalnie mamy więc do czynienia z redukcją chloru i utlenieniem węgla.

– Gdy karbokation traci rdzeń wodoru (czyli proton) i przy udziale zasady Lewisa $[FeCl_4]^{-}$ dochodzi do utworzenia cząsteczek HCl i $FeCl_3$, zerwanie wiązania C–H przyczynia się do odtworzenia układu pierścienia aromatycznego. Prowadzi to ponownie do zmiany rozkładu gęstości ładunku w układzie rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych, które składają się teraz na produkt końcowy – cząsteczkę chlorobenzenu. Wobec zachowania wytworzonego już wiązania C–Cl przy tym samym rdzeniu węgla, bilans elektronów dla tego rdzenia i rdzenia sąsiedniego odpowiada formalnej dysproporcjonacji węgla od zerowych wartości stopnia utlenienia do wartości wynoszących odpowiednio: I oraz –I (Rys. 5).

Jeśli porównamy skutki reakcji chemicznej z punktu widzenia rdzeni węgla w pierścieniu benzenu, to widzimy, iż doszło do zaburzenia pierwotnie symetrycznego rozkładu ładunku. W konwencjonalnym opisie posługujemy się interpretacją w postaci stwierdzenia, że doszło do

eprasa.pl 69e74f4a51

$$[–C(0)H(+1)–C(0)H(+1)Cl(-1)–]^{+} + [FeCl_4]^{-} \rightarrow [–C(-1)H(+1)–C(+1)Cl(-1)–] + H(+1)Cl(-1) + FeCl_3$$

Rys. 5. Schemat zmian stopni utlenienia rdzeni atomowych (wartości podane w nawiasach okrągłych) podczas końcowych stadiów reakcji chlorowania benzenu – struktura reprezentująca umowny stan tuż po utracie protonu oraz struktura produktu końcowego po odtworzeniu układu aromatycznego. Szkielet węglowy pierścienia pokazano w uproszczeniu, z zaznaczeniem liczby elektronów π.

utlenienia jednego z atomów węgla (wypadkowy wzrost stopnia utlenienia od wartości –I w substracie do wartości I w produkcie). Widzimy, iż rozważania zmian stopnia utlenienia rdzeni węgla na etapach pośrednich mogą pełnić rolę pomocniczą w rozumieniu symboliki stosowanej w literaturze. Pamiętajmy jednak, iż zmiany wartości tego umownego parametru nie stanowią chemicznej istoty procesu redoks jako takiego.

Faktem empirycznym, który należy podkreślić przy interpretacji reakcji chlorowania benzenu jako procesu redoks, jest niesymetryczny podział ładunku pomiędzy 2 rdzenie chloru, początkowo równocenne w cząsteczce Cl_2. Jest ona wprawdzie substratem nieorganicznym, ale skutek jej heterolitycznego rozkładu jest jednocześnie doświadczalnie potwierdzony dodatnim ładunkiem organicznego produktu przejściowego, czyli karbokationu.

We wskazaniu chemicznego wyróżnika przemiany redoks pomocna może być ponownie analiza możliwych zmian stopni utlenienia pierwiastków. Gdybyśmy nawet nie znając mechanizmu reakcji podzielili arbitralnie ładunek w cząsteczce chlorobenzenu tak, aby utrzymać wszystkie atomy węgla na stopniu utlenienia wynoszącym –I, czyli tak jak w benzenie, to wówczas zasada zachowania ładunku wymusiłaby przypisanie chlorowi stopnia utlenienia równego I, tj. takiego, jak podstawiony przez ten chlor atom wodoru. Zatem przy takim założeniu przyłączony do benzenu atom choru utrzymałby stopień utlenienia taki, jak bezpośrednio po heterolitycznym rozpadzie homoatomowego wiązania Cl–Cl, natomiast drugi z atomów chloru i tak zmieniłby stopień utlenienia na –I, gdyż wszystkie atomy chloru w drobinach $[FeCl_4]^{-}$ i $FeCl_3$ są równocenne.

Zwróćmy uwagę, że istotne są tu nie tyle konkretne zmiany liczbowe stopni utlenienia, ale fakt, że nawet matematycznie prawidłowe kombinacje wzajemnych zmian tego parametru nie mogą być zupełnie dowolne z punktu widzenia chemizmu samej reakcji. Jest to równoważne stwierdzeniu, że po reakcji chlorowania (lub też bromowania) benzenu nie można w tym samym zbiorze rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych zachować wszystkich rdzeni w tym samym otoczeniu elektronowym, jakie miały przed reakcją. Wyjątkiem byłaby sytuacja formalnego podziału tego zbioru na czyste atomy pierwiastków, co jednak negowałoby same oddziaływania chemiczne, warunkujące połączenia rdzeni w związku chemicznym oraz ich przekształcenia.

Ciąg dalszy rozważań na temat reakcji redoks w chemii organicznej nastąpi w artykule (cz. 4) w kolejnym numerze czasopisma.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

[1] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks-inne spojrzenie. Cz.1 (artykuł dyskusyjny),* Chemia w Szkole, 2024, nr 4, 20-27.
[2] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks-inne spojrzenie. Cz.2 (artykuł dyskusyjny),* Chemia w Szkole, 2024, nr 6., 36-45.
[3] Kamil Jurowski, Anna Jurowska, Małgorzata Krzeczkowska, *Stopień utlenienia atomów (C, N, O, S i P) w związkach organicznych oraz reakcje utlenienia-redukcji w chemii organicznej i biochemii*, Wydawnictwo Scientie et Didactics, Kraków, 2015. Dostępne online: https://scientiaeetdidactics.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/03/surrwcob_setd_2015_ii.pdf
[4] Pong Kau Yuen, Cheng Man Diana Lau, *Exploring the relationships among, stoichiometric coefficients, number of transferred electrons, mean oxidation number of carbons, and oxidative ratio in organic combustion reactions*, Chemistry Teacher International 2022, 4(1), 39-46. Dostępne online: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/cti-2021-0020/html
[5] Pong Kau Yuen, Cheng Man Diana Lau, *From balancing redox reactions to determining change of oxidation numbers,* Faculty Publications, 2022, 253, 21-26. Dostępne online: https://digitalscholarship.tsu.edu/facpubs/253
[6] Pong Kau Yuen, Cheng Man Diana Lau, *Simple mathematical equations for calculating oxidation number of organic carbons, number of transferred electrons, oxidative ratio, and mole of oxygen molecule in combustion reactions*, Chemistry Teacher International, 5(1), 2023, 47-60. Dostępne online: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/cti-2022-0020/html?lang=en
[7] Francis A. Carey, *Organic chemistry, fourth edition*, McGraw-Hill Higher Education, 2000.
[8] Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, *Chemia organiczna. Tom 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
[9] Daniela Buza, Wojciech Sas, Przemysław Szczeciński, *Chemia organiczna. Kurs podstawowy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
[10] Graham L. Patrick, *Krótkie wykłady. Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
[11] Ewa Drozd-Szczygieł, Henryk Mastalarz, Marcin Mączyński, Beata Tylińska, Aleksandra Sochacka-Ćwikła, *Preparatyka organiczna. Skrypt dla studentów Farmacji Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu v.4.0,* Wrocław, 2019. Dostępne online: https://www.umed.wroc.pl/sites/default/files/tomasz.machynia/files/PREPARATYKA%20ORGANICZNA%20SKRYPT%20DLA%20STUDENT%C3%93W.pdf
[12] John McMurry, Chemia organiczna, część 2, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2020.
[13] Mariusz Łukaszewski, *Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego jako źródło inspiracji dydaktycznych na lekcje chemii*, Chemia w Szkole, 2024, nr 3, 18-29.
[14] Andrzej Górski, *Współczesne systemy klasyfikacji związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971. Dostępne online: https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4462/edition/4372
[15] Andrzej Górski, *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986.
[16] Andrzej Górski, *Morphological classification of chemical structural units*, Polish J. Chem. 2001, 75, 159-207.
[17] 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
[18] K. P. Sudlow, A. A. Woolf, *What is the geometry at trigonal nitrogen?*, J. Chem. Educ. 75(1), 1998, 108–110.

eprasa.pl 69e74f4a51

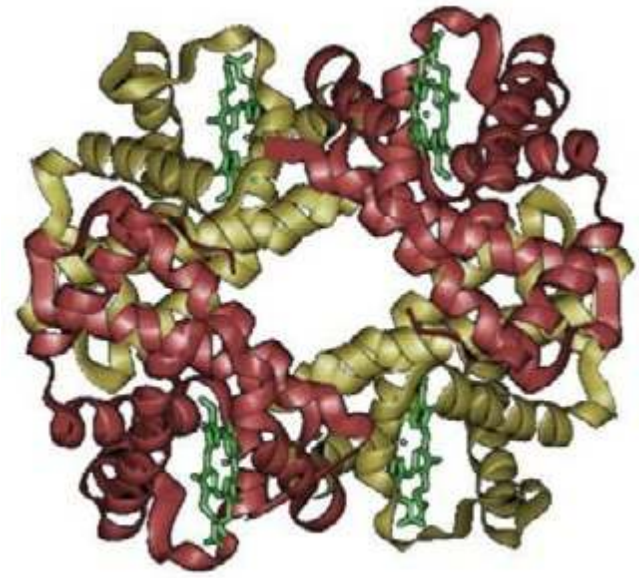
Barwniki oddechowe u zwierząt

Rafał Simon
Marta Wąsik

Przenoszenie gazów oddechowych między powierzchnią oddechową a tkankami (z wyjątkiem tchawek u owadów) odbywa się za pośrednictwem krwi, która krąży w układzie krwionośnym, docierając do wszystkich miejsc organizmu. W 100 cm^3 krwi kręgowców, wypływającej z nabłonka oddechowego, znajduje się od 5 do 20 cm^3 tlenu, z czego tylko 0,3 cm^3 sześciennego rozpuszczone jest w osoczu. Oznacza to, że prawie cała ilość tlenu przenoszonego przez krew związana jest z **hemoglobiną** (Hb), czerwonym barwnikiem oddechowym, białkiem globularnym o strukturze czwartorzędowej (Rys. 1), zawartym w krwinkach czerwonych – erytrocytach.

Cząsteczka hemoglobiny jest zbudowana z czterech łańcuchów polipeptydowych, z których każdy jest połączony z resztą jednego ugrupowania hemu – barwnika zawierającego jon Fe^{2+}. W procesie utlenowania hemoglobiny jon ten nie zmienia stopnia utlenienia. Należy pamiętać, że utlenienie żelaza hemowego do stopnia III powoduje utratę zdolności wiązania tlenu cząsteczkowego przez hemoglobiną (powstaje Hb nieczynna, tzw. methemoglobina).

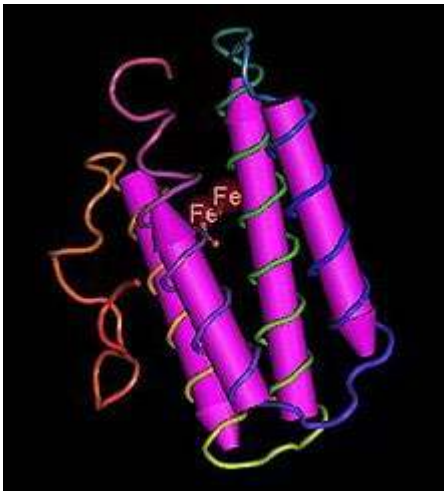
U bezkręgowców hemoglobina może być zarówno zamknięta w komórkach, jak i występować w postaci rozpuszczonej w osoczu. Bezkręgowce cechujące się szczególnie niskim tempem przemiany materii wykorzystują w pewnym stopniu tlen cząsteczkowy rozpuszczony we krwi lub hemolimfie, jednak większość z nich wykorzystuje tlen transportowany w znacznie bardziej wydajny sposób – za pośrednictwem różnych barwników oddechowych, do których należy nie tylko hemoglobina, ale także **hemoerytryna, hemocyjanina** i **chlorokruoryna**.



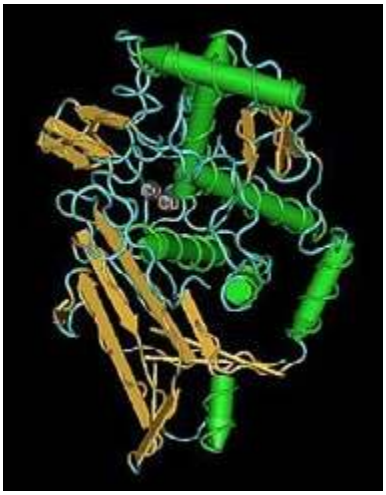
Rys. 1. Model wstęgowy cząsteczki hemoglobiny. Cztery zasocjowane podjednostki, z których każda zawiera cząsteczkę hemu (zaznaczoną na zielono). Lic. Wikimedia Commons.

Obecność barwników oddechowych jest charakterystyczna nie tylko dla zwierząt o większych wymaganiach metabolicznych, ale także dla tych, które bytują w środowiskach ubogich w tlen. Wspólną cechą barwników oddechowych jest obecność jonów metali związanych z białkiem o różnych wielkościach cząsteczek. Ich zabarwienie zależy w głównej mierze od stopnia wysycenia barwnika tlenem.

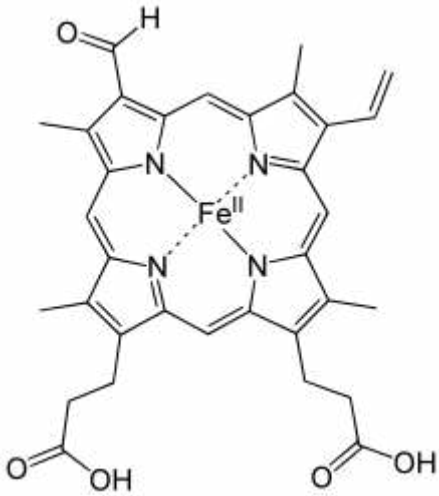
Hemoerytryna (Rys. 2), podobnie jak hemoglobina, zawiera w cząsteczce jony żelaza (Fe^{2+}), ale są one połączone z częścią białkową bezpośrednio, bez udziału grupy hemowej. Barwnik ten występuje wyłącznie jako zamknięty



Rys. 2. Struktura pojedynczego peptydu tworzącego hemoerytrynę. Lic. Wikimedia Commons.



Rys. 3. Model hemocyjaniny ośmiornicy. Lic. Wikimedia Commons.



Rys. 4. Grupa hemowa chlorokruoryny. Lic. Wikimedia Commons.

eprasa.pl 69e74f4a51

Tabela 1. Charakterystyka podstawowych barwników oddechowych i ich występowanie.

Barwnik	Charakter chemiczny	Masa cząsteczki w kDa	Lokalizacja we krwi	Występowanie
Hemoglobina	Białko połączone z żelazem (Fe^{2+}) w układzie porfirynowym	17-3000	Zawsze zamknięta w komórkach	Kręgowce (oprócz larw węgorza i ryb arktycznych), niektóre szkarłupnie, mięczaki, stawonogi, pierścienice, nicienie, płazińce, pierwotniaki, rośliny
Hemoerytryna	Białko połączone z żelazem w układzie nieporfirynowym	108	Zawsze zamknięta w komórkach	Sikwiaki, wieloszczety i ramienionogi
Hemocyjanina	Białko zawierające miedź (Cu)	300-9000	Rozpuszczona w płynach ustrojowych	Niektóre mięczaki, stawonogi, szczękoczułkowce
Chlorokruoryna	Białko połączone z żelazem (Fe^{2+}) w układzie nieporfirynowym	2750	Rozpuszczona w płynach ustrojowych	Wieloszczety, rozgwiazdy

w komórkach krwi i po związaniu z tlenem cząsteczkowym uzyskuje zabarwienie różowofioletowe.

Hemocyjanina (Rys. 3) występuje u mięczaków i niektórych stawonogów oraz szczękoczułkowców. Cząsteczki hemocyjaniny nie zawierają grupy porfirynowej, zawierają natomiast jony miedzi, skompleksowane resztami histydyny jako ligandami. Jony miedzi w takim otoczeniu są źródłem intensywnej niebieskiej barwy utlenowanej postaci hemocyjaniny (oksycyjaniny), podczas gdy postać odtleniona jest bezbarwna.

Chlorokruoryna (Rys. 4), występująca jedynie w czterech rodzinach wieloszczetów, jest wielkocząsteczkowym białkiem hemowym, występującej wyłącznie na zewnątrz komórek. Może być uważana za odmianę hemoglobiny, w której w której jedna z grup winylowych ($-HC=CH_2$) została zastąpiona grupą aldehydową (-CHO).Ta modyfikacja struktury powoduje zielonkawo-czerwone zabarwienie chlorokruoryny w połączeniu z tlenem.

W Tabeli 1 podane jest zestawienie charakterystyk omówionych wyżej barwników oddechowych.

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] H. Wiśniewski (red.) „Podręcznik do biologii dla klasy 3. LO", Agmen, W-wa 1998
[2] L. Stryer, J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto: „Biochemia", Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2018
[3] https://pl.wikipedia.org/wiki/Hemoglobina
[4] https://pl.wikipedia.org/wiki/Hemoerytryna
[5] https://pl.wikipedia.org/wiki/Hemocyjanina
[6] https://pl.wikipedia.org/wiki/Chlorokruoryna

Części metalowe z drukarki?

Metoda druku 3D – ekstruzja materiałów (MEX) - może służyć do produkcji metalowych komponentów ze stali. Czy będzie to tańsze, alternatywne rozwiązanie dla zaawansowanych metod laserowych stosowanych w przemyśle, sprawdzają naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej.

Pierwsze badania pokazują, że technologia MEX ma duży potencjał w druku metali. Metoda ta wiąże się również z ideą tzw. cyfrowego magazynu części. Produkcja addytywna pozwala na drukowanie komponentów na żądanie, nie trzeba zatem magazynować części zamiennych. Jest to szczególnie interesujące dla przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego czy obronnego, gdzie możliwość natychmiastowej produkcji elementów na miejscu przynosi zarówno oszczędności, jak i usprawnia procesy logistyczne.

Właściwości stali 17-4 PH wytwarzanej przyrostową metodą ekstruzji materiałów MEX (ang. *Material Extrusion*) bada Katarzyna Jasik, doktorantka z Wydziału Inżynierii Mechanicznej WAT. Jak wyjaśnia badaczka w popularnonaukowym cyklu na stronie uczelni (https://www.wojsko-polskie.pl/wat/articles/najlepsze-publikacje-4/np-nowa-stal-i-technologia-mex-przyszlosc-druku-3d-metali/) badania są uzasadnione znacznie niższym kosztem metody MEX w porównaniu z innymi technikami druku 3D metali, takimi jak techniki łączenia proszku metalowego za pomocą lasera. Drukarka pracująca w technologii MEX kosztuje około 4,5 tys. złotych. To znacznie mniej niż koszt drukarek laserowych, których cena może przekraczać nawet milion złotych.

Technika MEX jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod druku 3D, szczególnie w druku polimerów. Obecnie naukowcy na świecie sprawdzają jej przydatność do druku nowych materiałów, takich jak ceramika lub metal. W druku metodą MEX stosuje się termoplastyczny drut nawinięty na szpulę potocznie nazywany filamentem. W druku metalu materiałem wejściowym jest kompozyt polimerowo-metalowy, dopiero po dodatkowej obróbce wydrukowanych części (debindowaniu i spiekaniu) uzyskuje się końcowy produkt o strukturze czystego metalu. PAP – Nauka w Polsce

eprasa.pl 69e74f4a51

Ciekawe kwasy porostowe

Foto – Dreamstime

Joanna Kurek

Zazwyczaj są tak drobne i tak skutecznie swą barwą zlewają się z otoczeniem, że ich zwykle w codziennym życiu nie dostrzegamy. Jednak bardziej uważny obserwator otaczającego nas świata rozpoznane je na pobliskim murku, pniu drzewa w parku, obok mchu w lesie, czy nawet na kostce brukowej. O czym mowa? O porostach właśnie!

Porosty są niezwykłymi organizmami, gdyż prawie nie występują w wodach, zasiedlają natomiast niemal cały lądowy obszar kuli ziemskiej – w tym na obszarach wysokogórskich, w strefie równikowej, na dalekiej północy… Zbudowane są z minimum dwóch elementów, w skład których wchodzi jeden gatunek grzyba i jeden gatunek glonu. Obecnie opisanych jest 13500 gatunków porostów, przy czym w Polsce – 1600 gatunków, z czego 240 znajduje się pod ochroną. Mimo swoich małych rozmiarów i wtapiania się w otoczenie porosty stanowią jednak bardzo ważny element układów biologicznych, pomagając roślinom zasiedlać coraz to nowsze obszary ziemi, sprawiając, że podłoże staje się lepiej przygotowane do ich wzrostu (Fot. 1).

Fot. 1. Białe i zielone „plamy naskalne" to porosty wraz z towarzyszącym mchem.

Ponadto porosty są ważnym elementem leśnych ekosystemów, dając schronienie i pożywienie zwierzętom, co ma szczególne znaczenie w krajach Północy. Z punktu widzenia chemika najważniejsze jest jednak to, iż porosty wytwarzają tak zwane „kwasy porostowe", które mają liczne zastosowania, m. in. w barwiarstwie, w przemyśle perfumeryjnym, a także farmaceutycznym. Kolejną ich cenną właściwością jest wrażliwość na stan otoczenia, dzięki czemu porosty mogą być naturalnymi wskaźnikami stanu środowiska – na podstawie ich obserwacji można oceniać stan nie tylko zbiorowisk leśnych, ale także wnioskować o stanie zanieczyszczenia powietrza będącego zagrożeniem dla lasów, a także w obszarach miejskich i uprzemysłowionych.

Czym są porosty?

We współczesnej nauce porosty nazywane są grzybami zlichenizowanymi, czyli takimi, które odżywiają się po-

eprasa.pl 69e74f4a51

przez lichenizację – utworzenie nowej plechy w wyniku symbiotycznego współistnienia grzybów z jednokomórkowymi zielenicami lub sinicami. W porostach występują grzyby będące głównie workowcami lub podstawczakami. Z biologicznego punktu widzenia zarówno grzyby, jak i glony są zdolne do życia osobno, jednak w tym szczególnym połączeniu, tworząc porost w wyniku symbiozy, czerpią z niej wzajemnie korzyści. Autotroficzne glony dostarczają grzybom produkty asymilacji dwutlenku węgla, czyli przede wszystkim węglowodany, grzyby natomiast przekazują glonom wodę wraz z solami mineralnymi i dwutlenkiem węgla, a także chronią je przed odwodnieniem i działaniem czynników mechanicznych. Dzięki tej swoistej symbiozie porosty mogą zasiedlać miejsca trudno dostępne dla innych organizmów, takie jak pnie drzew, suche i nasłonecznione powierzchnie skalne czy jałowa, naga gleba. Nauka zajmująca się porostami nosi nazwę lichenologii.

Jak zbudowane są porosty?

Ciało porostów to plecha będąca zwartą strukturą o charakterystycznym dla gatunku kształcie i zazwyczaj skomplikowanej budowie wewnętrznej. Plecha porostów ma różnorodne kształty, a także wykazuje zróżnicowane zabarwienie: białe, szare, żółte, pomarańczowe, brunatne, różowe, fioletowe, zielone, czy nawet czarne. Przykładowe zabarwienia porostów nadrzewnych i naskalnych zostały zaprezentowane na Fot. 2. Z kolei sztywność porostów wynika z obecności chityny znajdującej się w ścianach komórkowych grzybów. Ponadto, to właśnie grzyby nadają ten różnorodny kształt plesze porostów, która też odznacza się zróżnicowanym zabarwieniem, jednak jest ono związane z obecnością glonów bądź sinic.

Wyróżnia się kilka podstawowych typów plech:

- skorupiaste – tworzące zwarte, barwne skorupki o gładkiej lub spękanej powierzchni, silnie wrośnięte w podłoże, przykładem jest literak właściwy;
- nitkowate i krzaczkowate – są silnie rozgałęzione, tworzą kępki lub zwarte murawki, w niewielkim stopniu kontaktujące się z podłożem, przykładami są: odnożyca i chrobotek.
- listkowate – grzbietobrzusznie spłaszczone i mniej lub bardziej przylegające do podłoża; zazwyczaj przymocowane są do niego krótkimi, nitkowatymi chwytnikami, przykładami są złotorost czy tarczownica.
- dwupostaciowe – charakterystyczne dla chrobotków; składają się z łuseczkowatej plechy pierwotnej i wyrastających z niej pionowych struktur zwanych **podecjami**, o rozmaitych kształtach: kieliszkowatych, pałeczkowatych, szydlastych lub drzewkowato rozgałęzionych (Fot. 3).

Fot. 2. Barwy różnorodnych porostów.

eprasa.pl 69e74f4a51

Fot. 3. Podecjum – kieliszkowata plecha chrobotków

Występowanie i klasyfikacja porostów

Porosty są organizmami wszędobylskimi, potrafią żyć prawie wszędzie, gdyż są odporne na wysoką i niską temperaturę i suszę, brak ich jedynie na łąkach, a także w miejscach o silnie zanieczyszczonym powietrzu. Jako typowe organizmy lądowe wrażliwe na długotrwały kontakt z wodą, tylko nieliczne gatunki zdołały przystosować się do środowiska wodnego w sposób częściowy (skalne wybrzeża północnej Norwegii) lub trwały (na głębokości kilku metrów u wybrzeży Antarktydy).

Ze względu na to, jaki typ podłoża zajmują porosty, wyróżnia się kilka ich grup siedliskowych: porosty naskalne (**epilityczne**), występujące na skałach naturalnych (granity, gnejsy, wapienie, piaskowce i inne) i wytworzonych przez człowieka (np. beton, zaprawa murarska, cegły), porosty naziemne (**epigeiczne**), rosnące na odsłoniętej glebie, na humusie i szczątkach roślinnych, porosty nadrzewne (**epifityczne**), zasiedlające pnie i gałęzie drzew, krzewów i krzewinek, porosty rosnące na martwym drewnie (**epiksyliczne**), kolonizujące pniaki i kłody oraz rozmaite konstrukcje drewniane. Poszczególne typy porostów w zależności od zajmowanego podłoża prezentuje Fot. 4.

Historyczne i obecne znaczenie porostów

Badaniami relacji między porostami a ludźmi jest dziedzina nauki zwana etnolichenologią. Porosty na różne sposoby towarzyszą ludziom na całym świecie od wieków i przez różne lokalne kultury były używane do wielu różnych celów. Stosowano je w medycynie jako leki, a także jako barwniki. Na dalekiej Północy przez wieki stanowiły i nadal stanowią

Fot. 4. Poszczególne typy porostów w zależności od zajmowanego podłoża (od lewej do prawej: naskalne, naziemne, nadrzewne i porastające martwe drewno.

eprasa.pl 69e74f4a51

pożywienie dla zwierząt – są chętnie zjadane zarówno przez bezkręgowe, np. ślimaki, skoczogonki, termity, korniki, koniki polne, motyle i ćmy, jak i kręgowce, takie jak świstaki, wiewiórki, lemingi, norniki, jelenie, wielbłądy, salamandry, a przede wszystkim przez renifery (80-90% ich diety pokarmowej) i karibu oraz piżmowoły. W przeszłości, w okresach głodu lub wojen porosty stanowiły źródło pożywienia także dla ludzi (jako mąka porostowa), obecnie taką rolę pełnią w krajach o gorącym klimacie.

Plechy porostów służą jako budulec gniazd ptasich, np. zięb zwyczajnych, są również schronieniem dla wielu gatunków bezkręgowców (np. owadów i pajęczaków). Porosty były także stosowane w balsamowaniu zwłok, co przypisuje się XVIII dynastii władców starożytnego Egiptu (1550–1292 p.n.e.). Gatunek *Pseudevernia furfuracea*, znaleziony w egipskim wazonie z tamtego okresu, zawiera substancje o właściwościach konserwujących i aromatyzujących, ale również antybiotycznych oraz stanowi wysoce chłonny i lekki materiał opakowaniowy, które to cechy łącznie pomagały zahamować rozkład mumii. Gatunek porostów *Pertusaria albescens Erichs* z Francji oraz porosty *Orchrolechia tartararea* L., charakterystyczne dla krajów skandynawskich i celtyckich, poza barwieniem tkanin, znalazły zastosowanie jako składnik również obecnie stosowanego płynu do balsamowania o nazwie Cudbear.

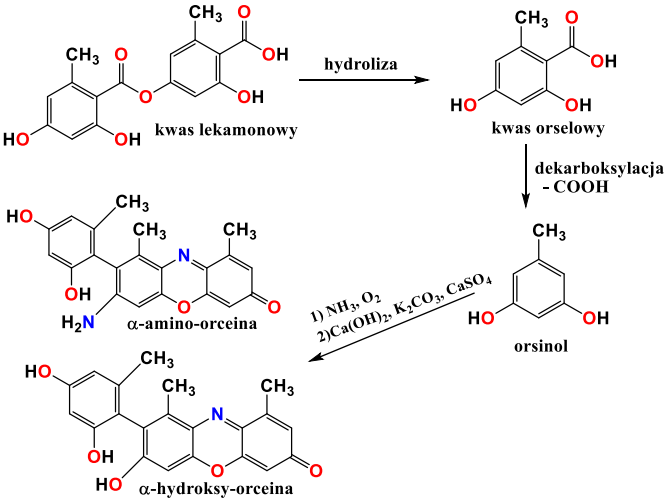
Porosty od dawna były wykorzystywane do produkcji nalewek i alkoholi. Przykładowo plechy granicznika płucnika (*Lobaria pulmonaria*) wykorzystywano do produkcji piwa. Wykorzystywano je także jako źródło substancji zapachowych i utrwalaczy perfum.

Porosty jako naturalne barwniki

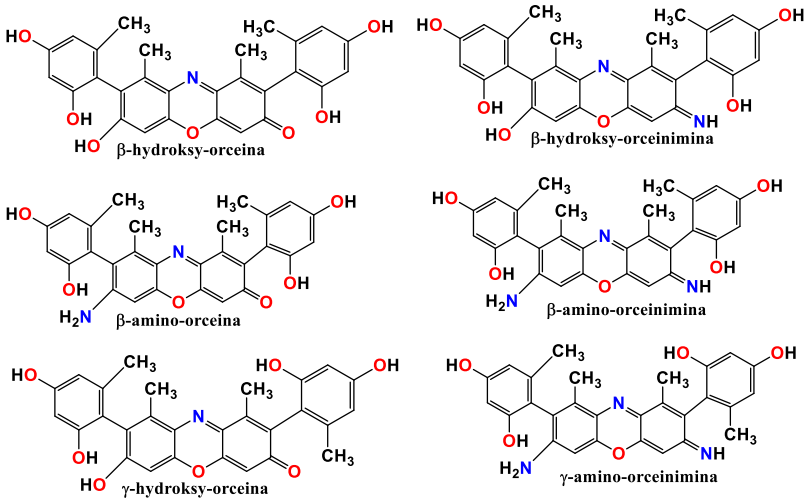
Jak wspomniano wyżej, w przeszłości porosty były wykorzystywane jako źródło naturalnych barwników, w szczególności tych, które zapewniały fioletowe i purpurowe zabarwienie, na wszystkich kontynentach. W starożytności naturalne barwniki o takich barwach, pozyskiwane wcześniej z mięczaków i wymagające czasochłonnych procesów ekstrakcji i oczyszczania, były bardzo drogie. Alternatywnym rozwiązaniem stały się barwniki porostowe, pochodzące z surowca łatwiejszego do uzyskania, ponieważ występowały powszechnie na obszarach przybrzeżnych. Ponadto sam proces barwienia barwnikami porostowymi był znacznie prostszy, a jedyną ich wadą była wrażliwość na światło. Prawdopodobnie głównym źródłem fioletowego barwnika dla starożytnych Greków i Rzymian były porosty określane wspólną nazwą storczykowych. Z kolei barwniki znajdujące się np. w orselce barwierskiej są wykorzystywane od wieków do barwienia tkanin np. jedwabiu, wełny Tweed, gdyż odznaczają się dużą trwałością, a ponadto substancje w nich zawarte działają odstraszająco na owady.

Porosty były źródłem ważnych barwników bawełny i wełny także w średniowiecznej i późniejszej Europie. Od XV do XVII wieku fioletowe i purpurowe barwniki pozyskiwane z porostów (głównie *Roccella spp.*) były używane do barwienia ubiorów ważnych osobistości. Takim fioletowym barwnikiem jest ***Orchil***, produkowany także z innych gatunków porostów. Współcześnie, z gatunków rodzaju *Rocella* pozyskuje się lakmus, czyli wskaźnik pH, dlatego terminy: *orchil*, lakmus oraz *cudbear* są niekiedy utożsamiane w słownikach angielsko-polskich.

Porosty zanurzano w roztworze wodnym bogatym w amoniak, np. w moczu. Związki azotowe z moczu były dla barwników swoistą zaprawą utrwalającą kolor i dlatego w takiej mieszaninie zanurzano przędzę i tkaniny. Z chemicznego punktu widzenia istotne jest to, że składnikami obecnymi w porostach i jednocześnie odpowiedzialnymi za ich właściwości barwiące są **kwasy porostowe**. W wyniku reakcji chemicznych powstawały barwne ekstrakty, hydrolizowane następnie do kwasów, których utlenianie na powietrzu prowadziło do powstawania takich barwników jak wyżej wspomniany *orchil*. Kluczowe etapy zestawione są na Schemacie 1. Kwas lekamonowy ulega hydrolizie do kwasu orselowego, który w wyniku dekarboksylacji zostaje przekształcony w orsinol. Z kolei orsinol ulega sekwencji reakcji kondensacji poprzez dołączenie azotu z amoniaku, co w powoduje powstanie różnych pochodnych orseiny.



Schemat 1. Reakcje pozwalające otrzymać fioletowy barwnik orchil.



Rysunek 1. Pozostałe 'orceiny' – składniki fioletowego barwnika orchil.

eprasa.pl 69e74f4a51

Fot 5. Wydzielanie barwników porostowych pod wpływem wodnego roztworu KOH.

W zależności od pH i obecności wodorotlenków czy soli nieorganicznych (tzw. zapraw), mogą dalej powstawać barwniki jaskrawoczerwone, fioletowe lub pomarańczowe. Poza wymienionymi na Schemacie 1. α-amino-orceiną i α-hydroksy-orceiną istnieje jeszcze cały szereg związków z tej grupy, pokazany na Rys. 1.

Na Fot. 5 zestawiono najpierw różne porosty o zróżnicowanych plechach, a następnie pokazane są kolejne etapy uwalniania barwników porostowych w wyniku działania na plechę porostów wodnego roztworu wodorotlenku potasu.

Każdy z porostów wytwarza ostatecznie ekstrakt o innej barwie, których zestawienie (wraz z wybarwionymi przez zanurzenie w nich tkaninami) zostało pokazane na Fot. 6.

Tartany (tkaniny brytyjskie) były intensywnie produkowane i wybarwiane ekstraktami z czerwonych, brązowych i żółtych barwników z porostów *Parmelia saxatilis*. Brązowawy barwnik z liściastego porostu *Parmelia omphalodes* jest tradycyjnie także współcześnie stosowany do ręcznie tkanych tweedów Harris z Hebrydów Zewnętrznych. Wiele szkockich tradycyjnych barwników z regionu *Scottish Highlands* było także otrzymywanych z porostów: czerwone barwniki z pospolitych porostów *Lecanora tartarea*, barwniki pomarańczowe z pospolitych porostów *Xanthoria parietina*. W Europie Północnej, Szkocji i Skandynawii żółtawe, brązowawe i czerwonobrązowe kolory były uzyskiwane prostszą metodą barwienia, w której porosty gotowano w wodzie wraz z wełną zabejcowaną lub niezaprawioną. Grzyby należące do *Polyporales* (żagwiowców) były używane do farbowania wełny we Włoszech i Francji. Z kolei w Ameryce Północnej najważniejszy żółty barwnik – kwas wulpinowy – pozyskuje się z porostów gatunku *Letharia Vulpina*, rosnących na korze sosen i jodeł, a do jego ekstrakcji stosowana jest wrząca woda. Stwierdzono także, iż Indianie amerykańscy uzyskiwali czerwony barwnik z *Echinodontium tinctorium*.

Porosty jako bioindykatory

Lichenoindykacja jest metodą bioindykacji zaproponowaną na przełomie XIX/XX wieku, a jej pomysłodawcą był William Nylander (1822-1899). Metoda ta wykorzystuje porosty jako czułe wskaźniki (bioindykatory) stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w miastach, ale także jako wskaźnik naturalności lasów czy nawet stopnia zmian klimatu.

Podstawową zaletą porostów jako biowskaźników jest to, iż są one zaliczane do stenobiontów, czyli organizmów mających wąski zakres tolerancji ekologicznej, co oznacza,

Fot 6. Barwne ekstrakty z porostów i zabarwione nimi tkaniny

eprasa.pl 69e74f4a51

że ich zdolność do adaptacji przy zmieniającym się czynniku środowiskowym jest niewielka. Wykazują przy tym odporność na wiele rodzajów zanieczyszczeń, które kumulują się w ich plechach, np. śladowe ilości pierwiastków, również radionuklidów. Cechuje je jednak wyraźny próg tolerancji wywołany zanieczyszczeniem powietrza, gdyż w wyniku zaburzenia homeostazy zanieczyszczenia te wywołują w porostach zmiany fizjologiczne, morfologiczne i anatomiczne, które to efekty są mierzalne. Wynika to m. in. z tego, iż porosty nie mają tkanki okrywającej, która jest obecna w liściach roślin i pobierają wodę jedynie bezpośrednio z opadów atmosferycznych

W monitoringu jakości powietrza najczęściej stosowane są porosty nadrzewne, ze względu na to, że są one czułym wskaźnikiem zakwaszenia środowiska, wynikającego z zanieczyszczenia powietrza tlenkiem siarki(IV), SO_2. Plechy tych porostów: listkowatych i krzaczkowatych łatwo można oddzielić od podłoża do badań. W przypadku porostów z innych grup, np. epilitycznych, podłoże betonowe, na którym rosną, neutralizuje kwaśne zanieczyszczenia powietrza.

Zastosowania lecznicze porostów

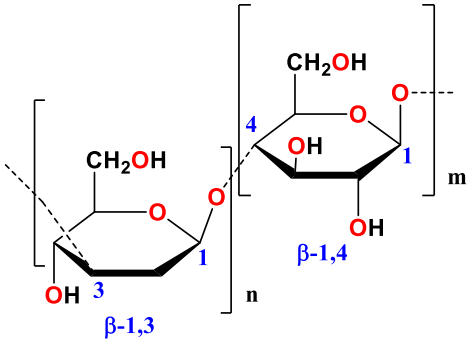
Wiele porostów od dawna znajduje zastosowanie lecznicze. Przykładowo w schorzeniach górnych dróg oddechowych stosowany jest na całym świecie porost płucnica (tarczownica) islandzka *Cetraria islandica*, w Europie – co najmniej od czasów renesansu. Wyciągi z tego porostu zawierają substancje śluzowe, które są bardzo pomocne w leczeniu schorzeń charakteryzujących się nadmierną suchością i podrażnieniem błony śluzowej krtani i gardła: około 50% śluzopodobnych glukanów (lichenin i izolichenin) oraz glukomannany i polisacharydy wraz z kwasem glukuronowym, a także kwasy porostowe odznaczające się gorzkim smakiem (fumaroprotocetrariowy, lichesterynowy). Wyciągi z plechy porostu islandzkiego najczęściej dostępne są w formie pastylek do ssania lub syropów. W warunkach domowych można przygotować odwar z tego porostu poprzez zalanie 2 łyżeczek produktu szklanką wody, a następnie gotowanie przez 15 minut, a po ostudzeniu odcedzenie i spożywanie 2 szklanek dziennie. Zalecane jest to w szczególności osobom cierpiącym na chrypkę czy suchość w gardle, wywołaną także długim przebywaniem w klimatyzowanych pomieszczeniach. Badania kliniczne udowodniły, że wyciągi z porostu są nie tylko skuteczne w leczeniu tych dolegliwości (za sprawą działania nawilżającego i osłaniającego), ale również bezpieczne, także dla osób starszych i dzieci. Ponadto w skład porostu islandzkiego wchodzą witaminy B_1 i B_{12} oraz składniki mineralne, zawierające bor, krzem, miedź i jod, których połączone działanie może powodować efekt antybakteryjny, a może nawet przeciwnowotworowy.

Skład chemiczny porostów

W porostach znajdują się węglowodany (monosacharydy, hemicelulozy i polisacharydy), kwasy porostowe, które bardziej szczegółowo zostaną opisane w dalszej części opracowania, substancje śluzowe, a także minerały, takie jak krzemionka (kwas krzemowy) oraz związki jodu i miedzi. Do polisacharydów zawartych w porostach zalicza się licheninę i izolicheninę.

Lichenina

Lichenina nazywana jest też skrobią porostową lub mchową, występującą w wielu porostach, jak choćby we wspomnianej wyżej płucnicy islandzkiej. Jest to polisacharyd, w którym naprzemienne połączone są jednostki glukozy wiązaniem β-1,3 i wiązaniem β-1,4, co zostało pokazane na Rys. 2.



Rysunek 2. Budowa i sposób połączenia jednostek glukozowych w licheninie.

Kwasy porostowe

Jednym z chemicznych składników porostów jest kwas szczawiowy. Wraz z rozwojem nauki odkryto jednak, że szczególne właściwości porostów związane są z obecnością w ich plechach specyficznych związków chemicznych, które są ich charakterystycznymi dla nich metabolitami wtórnymi. Te wytwarzane wyłącznie przez porosty substancje określane są jako „**kwasy porostowe**", które stanowią obszerną grupę związków o dość złożonej budowie i charakterystycznym zabarwieniu. Z uwagi na różnorodność porostów nie każdy kwas występuje w każdym poroście.

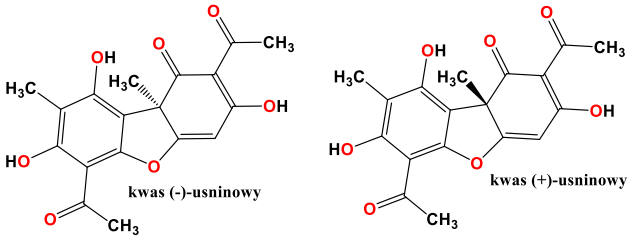
W 1826 r. otrzymano jedną z pierwszych substancji tego typu: kwas **fumaroprotocetrarowy**. Nieco później, w roku 1844, wyizolowano kwas **usninowy**. Na początku wieku XX znano już około 150 porostowych metabolitów wtórnych. Dotychczas zostało scharakteryzowanych 800 związków wytwarzanych przez porosty.

W niniejszym krótkim opracowaniu nie sposób ująć i opisać tak dużej grupy związków, poniżej zestawiono więc informacje i wzory cząsteczek kilku wybranych kwasów porostowych.

Kwas usninowy – to jeden z częstych metabolitów wtórnych porostów, występujący w postaci dwóch enancjomerów różniących się usytuowaniem grupy metylowej w pozycji 9b (Rys. 3). Ten żółty barwnik jest także przedmiotem licznych badań biologicznych, w tym również dotyczących aktywności przeciwdrobnoustrojowej, ze względu na to, że m. in. hamuje rozwój bakterii, takich jak Gram-dodatnie: gronkowiec złocisty (*Staphylococcus aureus*),

eprasa.pl 69e74f4a51

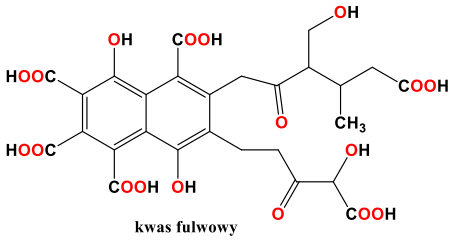
maczugowiec błonicy (*Corynebacterium diphtheriae*) i laseczka sienna (*Bacillus subtilis*). Po raz pierwszy wykazał to w 1946 roku włoski chemik-organik G. Bargellini.



Rysunek 3. Budowa cząsteczek enancjomerów kwasu usninowego.

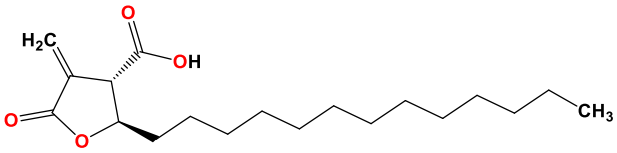
Kwas ten nie działa jednak na bakterie Gram-ujemne. W kolejnych latach badania kontynuowano i okazało się, że kwas (+)-usninowy, wyizolowany z *Ramalina reticulata*, hamował wzrost bakterii z następujących rodzajów: prątek gruźlicy (*Mycobacterium tuberculosis*), gronkowiec *Staphylococcus* sp., dwoinka zapalenia płuc (*Streptococcus* sp.). Z kolei w 1948 roku wyizolowano substancję o nazwie ewozyna, która stanowiła mieszaninę kwasu ewerniowego i usninowego oraz dwóch innych nieznanych substancji. Co ciekawe, ewozyna wykazała wysoką aktywność przeciwbakteryjną wobec wyżej wymienionych bakterii. Okazuje się, że stosowano ją lokalnie w Niemczech w leczeniu chorób skóry, takich jak czyraki i liszaje. Pod koniec lat 80. XX wieku zbadano aktywność kwasu usninowego względem bakterii odpowiedzialnej za rozwój próchnicy – paciorkowca *Streptococcus mutans*. Zastosowanie 1% roztworu kwasu usinowego w płynie do płukania ust powodowało ochronę przed rozwojem próchnicy oraz powstawaniem kamienia nazębnego. W kolejnych badaniach dowiedziono aktywności kwasu usninowego poprzez hamowanie rozwoju bakterii: enterokoków (*Enterococcus* sp.), w tym paciorkowca kałowego (*Enterococcus faecalis*) i *Enterococcus faecium* oraz gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*).

Kwasy fulwowe są grupą związków (Rys. 4), które z uwagi na istotną liczbę grup karboksylowych i hydroksylowych w ich cząsteczkach mają zdolność chelatowania jonów metali; z tego powodu uznawane są za środek skutecznie usuwający metale ciężkie i toksyny z organizmu człowieka.



Rys. 4. Budowa cząsteczki typowego kwasu fulwowego.

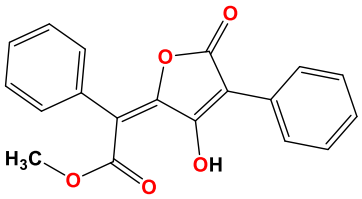
Kwas protolichesterynowy, o wzorze sumarycznym $C_{19}H_{32}O_4$ i o strukturze α-metyleno-γ-butyrolaktonu (Rys. 5), został zidentyfikowany w porostach *Rhizoplaca melanophthalma* i *Hypotrachyna cirrhata*. Prowadzone w latach 50-tych ubiegłego wieku prace eksperymentalne wykazały jego wpływ na prątki gruźlicy, paciorkowca beta-hemolizującego (wywołujący anginę) oraz gronkowca złocistego. W nowszych badaniach aktywność przeciwdrobnoustrojowa została określona wobec Gram-ujemnej pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*), Gram-dodatniej laseczki siennej (*Bacillus subtilis*), Gram-ujemnej pałeczki ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa)* i Gram-dodatniej bakterii *Listeria monocytogenes*. Stwierdzono, że działanie kwasu protolichesterynowego na *B. subtilis* i *L. monocytogenes* miało charakter bakteriobójczy, natomiast na *E. coli* i *P. aeruginosa* – bakteriostatyczny.



Rys. 5. Budowa cząsteczki kwasu protolichesterynowego.

Inne prowadzone w latach 90. ubiegłego wieku prace dowiodły działania kwasu protolichesterynowego (a także jego soli sodowej) z płucnicy islandzkiej (porostu islandzkiego) na Gram-ujemną bakterię *Helicobacter pylori*, której przypisuje się udział w powstawaniu wrzodów żołądka i dwunastnicy. Może to tłumaczyć korzystne działanie *Cetraria islandica* w schorzeniach żołądka i dwunastnicy.

Kwas wulpinowy o wzorze sumarycznym $C_{19}H_{14}O_5$ i strukturze pokazanej na Rys. 6, został zidentyfikowany w porostach *Letharia columbiana* i *Candelaria concolor*. W przeprowadzonych badaniach dotyczących jego działania przeciwdrobnoustrojowego sprawdzono jego aktywność wobec kilku wzorcowych szczepów bakterii (beztlenowych laseczek i tlenowych ziarniaków), jak również klinicznych szczepów *Enterococcus* sp. i *S. aureus*, wrażliwych bądź opornych na metycylinę lub mupirocynę. Okazało się, że kwas wulpinowy wykazywał silne działanie przeciwdrobnoustrojowe, ale słabsze niż kwas usninowy. W szczególności kwas wulpinowy wykazał słabsze działanie na bakterie *Enterococcus* sp. niż na *Staphylococcus* sp.

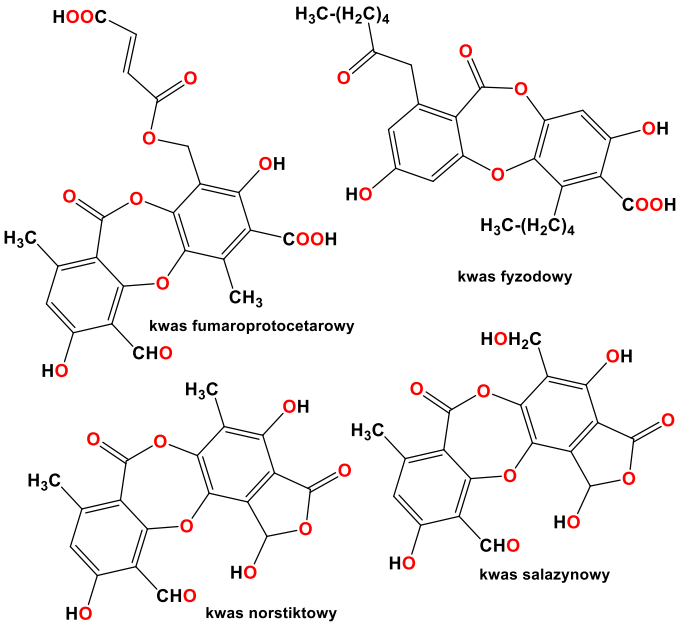


Rysunek 6. Budowa cząsteczki kwasu wulpinowego.

Kwas fumaroprotocetarowy o wzorze sumarycznym $C_{22}H_{16}O_{12}$ (Rys. 7) został zidentyfikowany w wielu gatunkach porostów, np. w chrobotkach: *Callopisma teicholytum, Cetraria fahluensis, Cetraria islandica, Cladonia rangiferina, Cladonia silvatica, Cladonia chlorophaea, Cladonia fimbriata*, *Cladonia foliacea, Cladonia gracilis*. W testach biologicznych wykazał działanie przeciwbakteryjne.

Kwas fyzodowy (Rys. 7) nie wykazywał aktywności wobec testowanych grzybów pleśniowych, słabsze okazało

eprasa.pl 69e74f4a51



Rysunek. 7. Budowa cząsteczek kwasów fumaroprotocetarowego, fyzodowego, norstiktowego i salazynowego.

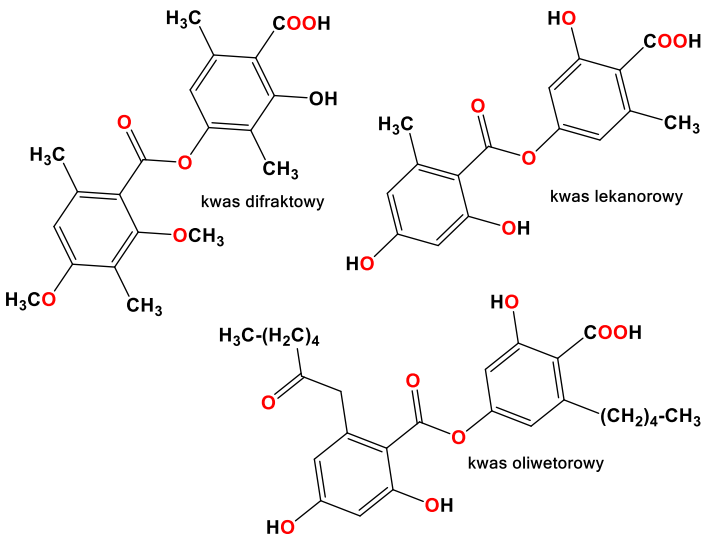
się także jego działanie przeciwbakteryjne, w porównaniu z większością kwasów porostowych.

Kwas salazynowy (Rys. 7), o wzorze sumarycznym $C_{18}H_{12}O_{10}$ ma budowę laktonową, jest bezbarwnym ciałem stałym i wyizolowany został między innymi z porostów *Parmotrema* i *Bulbothrix*, a jego obecność w danych gatunkach jest wykorzystywana do ich klasyfikacji rodzajów porostów. W badaniach biologicznych na aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazał ogólnie pozytywne działanie, natomiast nie był aktywny wobec Gram-dodatniej bakterii *Mycolicibacterium aurum*. Badania przeprowadzone w 2021 r. wykazały, że kwas salazynowy jest silnym modulatorem szlaków sygnałowych Nrf2, NF-κB i STAT3 w komórkach raka jelita grubego.

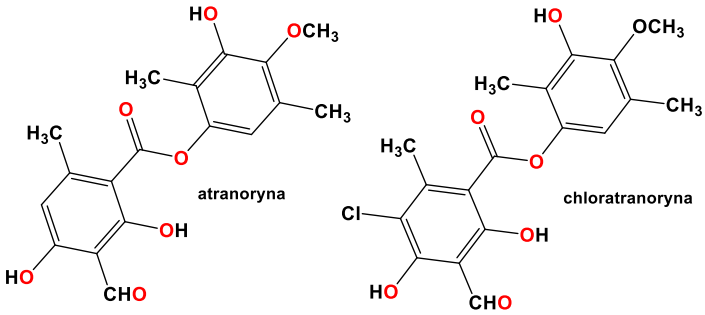
Godne uwagi jest wskazanie silnego działania **kwasu difraktowego** (Rys. 8) na prątki gruźlicy *(M. tuberculosis)*. Z kolei **kwas lekanorowy** (Rys. 8) okazał się ogólnie znacznie mniej aktywny wobec szczepów różnych bakterii niż kwas difraktowy. W tym samym eksperymencie przetestowano działanie **kwasu oliwetorowego,** który wykazał istotną aktywność wobec 12 szczepów bakterii, a w szczególności *B. subtilis*, *B. cereus*, *S. aureus*, pałeczki *Yersinia enterocolitica*, natomiast najsłabiej działał wobec *Salmonella typhimurium* i *E. coli*.

W porostach obecne są także inne biologicznie aktywne związki. **Atranoryna** (Rys. 9), wyizolowana z chrobotka rosochatego (*Cladonia foliacea*), wykazała stosunkowo silnie działanie wobec *B. cereus*, *B. subtilis*, *Listeria monocytogenes, Aeromonas hydrophila* oraz wobec laseczek Gram-dodatnich z rodzaju *Bacillus,* a także wobec *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* i *S. aureus. M. aurum, M. tuberculosis.*

Z kolei **chloratranoryna** (Rys. 9), która zawiera w cząsteczce atom chloru, oprócz właściwości przeciwbakteryjnych wykazywała także aktywność przeciwgrzybiczą wobec drożdżaków i grzybów pleśniowych, której nie zaobserwowano w przypadku atranoryny. Różnica w aktywności przeciwdrobnoustrojowej obu związków wynikała więc prawdopodobnie z obecności atomu chloru w cząsteczce.



Rysunek 8. Budowa kwasów difraktowego, lekanorowego i oliwetorowego.



Rysunek 9. Budowa cząsteczek antranoryny i chloroantranoryny.

Należy też podkreślić liczną klasę związków należących do **antrachinonów**. Są one biosyntetyzowane przez wiele gatunków grzybów lichenizowanych, a ich obecność objawia się charakterystycznym pomarańczowym lub wręcz czerwonym zabarwieniem porostu. Dzięki antrachinonom także porosty cechuje wielokierunkowa aktywność biologiczna – właściwości przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, przeczyszczające, fotoochronne oraz przeciwbakteryjne. Co więcej, pochodne antracenu wyizolowane z trzech gatunków porostów rodzaju *Xanthoria* wykazują właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze

Podsumowanie

Porosty od dawna znajdują wszechstronne zastosowania w życiu (nie tylko) człowieka. Stanowią schronienie dla drobnych zwierząt oraz pożywienie dla większych – zarówno dzikich jak i hodowlanych. Przypuszcza się, że porosty mogą nawet pełnić funkcje ochronną dla drzew, gdyż poprzez chemiczne i fizyczne oddziaływanie bronią swoich siedlisk przed zagrażającymi im patogenami. Pomimo wielu badań porosty w wielu kwestiach pozostają jednak dla nas organizmami zagadkowymi. Przykładowo, właściwości antybiotyczne kwasów porostowych są nadal

eprasa.pl 69e74f4a51

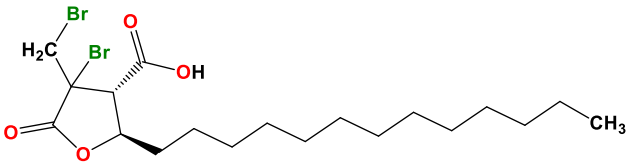
słabo zbadane. Ich istotna aktywność biologiczna zachęca do tworzenia nowych syntetycznych pochodnych, które mogłyby się okazać jeszcze bardziej skuteczne w walce z drobnoustrojami. Wszystkie te właściwości są bardzo cenne i dlatego warto na porosty spojrzeć z większą uwagą, niż ma to miejsce w typowych opracowaniach.

Zadanie 1.

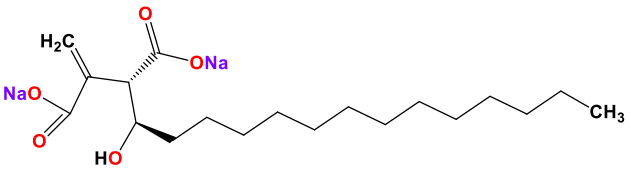
Przeanalizuj budowę cząsteczki kwasu protolichesterynowego (Rys. 5) i oceń czy związek ten może: a) ulegać reakcji addycji Br_2, b) reakcji z wodnym roztworem wodorotlenku sodu, a jeśli tak, zapisz odpowiedni produkt.

Odpowiedź:

a) tak



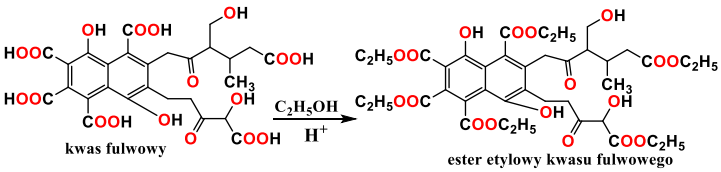
b) tak



Zadanie 2.

Kwas fulwowy (Rys. 4) jest kwasem wielokarboksylowym. Podaj produkt jego reakcji z etanolem.

Odpowiedź:



Eksperyment. Wykrywanie kwasów porostowych.

Porost złotorost dostępny jest na pniach drzew w rejonach mniej uprzemysłowionych. Do wykonania eksperymentu można wykorzystać też inne porosty (por. Fot. 5). Pod działaniem wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu bądź roztworu amoniaku odpowiednie gatunki porostów tworzą barwne roztwory.

Surowiec, sprzęt i odczynniki

- porost złotorost (*Xanthoria parietina*) oraz inne dostępne,
- woda
- 10% wodny roztwór KOH lub NaOH i amoniaku,
- zlewki lub szalki Petriego
- pipety Pasteura

Porosty umieścić w zlewkach bądź szalkach Petriego. Następnie zalać je wodą i dodawać kroplami wodny roztwór KOH lub NaOH i amoniaku i obserwować powoli pojawiające się zabarwienie. W przypadku złotorostu jest ono malinowo-różowe. Wygląd zawartości zlewek na poszczególnych etapach eksperymentu prezentują poniższe zdjęcia.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii,Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

[1] Casselman, K.D., Magic, mystery and mayhem: lichen dyes old and new, in Publication of the Natural Dyes Product Research and Development Project, EVTEK Institute of Art and Design, Vantaa, 2002.
[2] Ferreira, E.S., Hulme, A.N., McNab, H., Quye, A., The natural constituents of historical textile dyes, Chem. Soc. Rev., 2004, 33, 6, 329–336.
[3] Kosanić, M., Ranković B., Lichen secondary metabolites as potential antibiotic agents, in: Lichen Secondary Metabolites, B. Ranković (Ed.), Springer, Cham, 2015, 81–104.
[4] Grierson, S., Duff, D.G. Duff, Sinclair, R.S., Natural dyes of the Scottish Highlands, Tex. History, 1985, 16, 23–43.
[5] Fałtynowicz W., Atlas porostów Karkonoszy. 55 lat Karkonoskiego Parku Narodowego. Jelenia Góra 2014.
[6] Rather L. J., S. Jameel, Ganie S. A., Bhat K. A. Lichen Derived Natural Colorants: History, Extraction, and Applications. Handbook of Renewable Materials for Coloration & Finishing,
[7] Matwiejuk A., Monitoring środowiskowy z wykorzystaniem porostów.
[8] Conti M.E., Cecchetti G.. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. Environ. Pollut. 2001, 114, 471.
[9] Czarnota P. Porosty jako indykatory zanieczyszczenia środowiska. Przegląd metod lichenoindykacyjnych. Przegl. Przyr. 1998, 9 (1/2), 55.
[10] Faldorf T., Strand O., Panzacchi M., Tømmervik H.. Estimating lichen volume and reindeer winter pasture quality from Landsat imagery. Remote Sens. Environ. 2014, 140, 573.
[11] Fałtynowicz W.. The dynamic and role of lichens in a managed Cladonia-Scotch pine forest (Cladonio-Pinetum). Monogr. Botan. 1986, 69, 1.
[12] Elżbieta Studzińska-Sroka, Wiesława Bylka Aktywność przeciwdrobnoustrojowa metabolitów wtórnych porostów. Postępy Fitoterapii 1/2010, s. 23-29.
[13] Meirong Ren, Shuhua Jiang, Yanyan Wang, Xinhua Pan, Feng PanXinli Wei, Discovery and excavation of lichen bioactive natural products. Front. Microbiol. 2023, 14,1177123.
[14] Papierska K., Krajka-Kuźniak V., Paluszczak J., Kleszcz R., Skalski M., Studzińska-Sroka E., Baer-Dubowska W. Lichen-derived depsides and depsidones modulate the Nrf2, NF-κB and STAT3 signaling pathways in colorectal cancer cells. Molecules. 2021. 26, 16, 4787.

eprasa.pl 69e74f4a51

PRENUMERATA 2025

Przedłuż lub zamów!

PRENUMERATA

Roczna

lub

Półroczna

WERSJA

Drukowana

lub

Cyfrowa – pliki PDF

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

eprasa.pl 69e74f4a51

Rocznik 2024 z rabatem 50%!

Oferta ważna do wyczerpania nakładu

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

eprasa.pl 69e74f4a51