Polimery w medycynie

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2022
358 (LXV) indeks 354562
CENA 35,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

H_2SO_4
Kwas mocny, czyli jaki?

DOŚWIADCZENIA

Reakcja oscylacyjna Briggsa-Rauschera

Zadania z III etapu
68. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Związki chemiczne w naturze
SAPONINY

ISSN 0411-8634
9 770411 863204 05

eprasa.pl 7dccb1cea2

Nie wszystko drożeje…

ROCZNIK 2021
75% taniej!

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

eprasa.pl 7dccb1cea2

Szanowni Państwo!

Omówienie wakacyjnego numeru naszego czasopisma rozpoczynamy tym razem od działu „Metodyka i praktyka szkolna", w którym prezentujemy artykuł, jakich zapewne nauczyciele życzyliby sobie więcej na naszych łamach. Goszczący u nas nie po raz pierwszy Pan mgr Damian Mickiewicz z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, z właściwą sobie pasją i werwą opowiada o tym, jak powinniśmy rozumieć pojęcia kwasu i zasady, poczynając od kwasu siarkowego(VI), co do kwasowej natury którego, jak mogłoby się wydawać, nie powinno być żadnych wątpliwości. Równocześnie ogłaszam minikonkurs, polegający na odgadnięciu, co oznacza (chronione prawami autorskimi!) pojęcie: „zakwaśnik siarkowy(VI)". Odpowiedź znajdą Państwo wewnątrz numeru...

W tym samym dziale znajdą Państwo kolejny artykuł Pana mgr. Marka Plesa, nawiązujący do tematyki chemicznych procesów oscylacyjnych, tym razem na przykładzie chyba najbardziej efektownej, trójbarwnej reakcji Briggsa-Rauschera. Jest to eksperyment, który powinien przeprowadzić każdy, kto chciałby zobaczyć, jak przebieg reakcji chemicznej przypomina bicie serca. Zestawienie to sygnalizuje analogię o wiele głębszą niż sama tylko wspólna periodyczna dynamika, ponieważ zarówno ten proces chemiczny, jak i praca serca w żywym organizmie nieprzypadkowo dotyczą układów pozostających poza stanem równowagi.

Obecny numer naszego czasopisma zawiera też wyjątkowo dużą liczbę informacji i ciekawostek naukowych, z których z pewnością można wybrać materiał do przekazania uczniom dla wzmocnienia ich zainteresowania chemią (i nie tylko) – od strukturalnych „wzorów chemicznych" liczących sobie 5000 lat, poprzez zalety oleju z poziomek po... koła zębate z atomów... Należący także do tej grupy opracowań obszerny artykuł Pani dr Joanny Kurek powinien pokazać Państwu, jak popularne w otaczającym nas świecie roślin są saponiny, które mają też konkretne praktyczne zastosowania, m. in. jako farmaceutyki i naturalne środki piorące. Z kolei Pani mgr inż. Anna-Maria Tryba omawia może mało znaną, ale zyskującą na znaczeniu ważną grupę polimerów – polioksazoliny, o potencjalnych zastosowaniach m. in. w medycynie. Pióra tej samej Autorki jest artykuł o winie, w aspekcie przede wszystkim historycznym. Nasi wieloletni Czytelnicy zapewne pamiętają, jakie emocje może wzbudzić tego typu tematyka na naszych łamach... Ktoś jednak powiedział, że „wino łagodzi obyczaje"... Zobaczymy.

Tradycyjnie zamieszczamy też kompletny zestaw zadań z finału 68. Krajowej Olimpiady Chemicznej.

Z nadzieją, iż pandemia COVID-19 przechodzi do historii, Redakcja życzy Państwu dobrego wakacyjnego odpoczynku.

Spis treści

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
• Starożytna chemia? • Biodegradowalny żel nowotworowy • Fluorowe nanorurki jako superodsalacze wody morskiej • Hel, Wielki Wybuch i narodziny naszej planety

6 **Różne oblicza saponin** • Joanna Kurek
Saponiny są związkami, które trudno jest jednoznacznie sklasyfikować. Próby klasyfikacji opierają się na właściwościach fizykochemicznych lub biologicznych, lub ze względu na drogę biosyntezy oraz sposób wydzielania czy też – dla nas najbardziej istotny – charakter chemiczny poszczególnych fragmentów budowy ich cząsteczek.

17 **Co robią młodzi naukowcy po lekcjach – „Odkrycia" Polska Edycja EUCYS**

40 **Nie tylko dla sommelierów, czyli o historii wina** • Anna-Maria Tryba

45 **Polioksazoliny – amfifilowe polimery o coraz większym zastosowaniu** • Anna-Maria Tryba
Mało kto zdaje sobie sprawę z istnienia coraz bardziej popularnej grupy polimerów – polioksazolin. Polimery te cechuje m.in. amfifilowy charakter, czyli właściwości hyfrofilowo-hydrofobowe. Do czego możemy je zatem wykorzystywać?

48 **Chemiczny kameleon – przekształcanie metalu w... inny metal** • sciencedaily.com

49 **Nieznane oblicza cieczy** • PAP - Nauka w Polsce

50 **Wydajniejsze ogniwa słoneczne** • sciencedaily.com

Metodyka i praktyka szkolna

12 **H_2SO_4 – kwas mocny, czyli jaki?** • Damian Mickiewicz
Tym razem do napisania artykułu skłoniły mnie dwie wzajemnie sprzeczne odpowiedzi dotyczące... tego samego zagadnienia. Pytanie dotyczy właściwości kwasu siarkowego(VI), czyli H_2SO_4.

18 **Barwne kontrasty – reakcja oscylacyjna Briggsa-Rauschera** • Marek Ples
Reakcją oscylacyjną, która szczególnie dobrze nadaje się do celów dydaktycznych i pokazowych, jest reakcja Briggsa-Rauschera. W jej trakcje dochodzi do bardzo kontrastowych przemian barwnych.

Olimpiady i konkursy

22 **68. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III. Zadania teoretyczne** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

33 **68. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III. Zadania laboratoryjne** • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia w Szkole

CENA 35,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Adobe Stock

NUMER 3 MAJ/CZERWIEC 2022

358 (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.

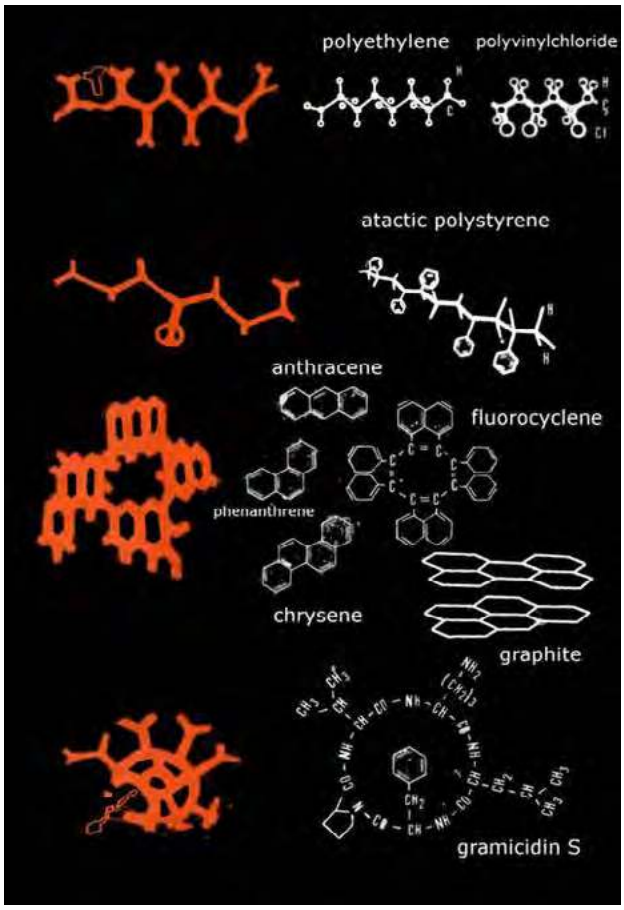
eprasa.pl 7dccb1cea2

Starożytna chemia?

Nasi wieloletni Czytelnicy pamiętają zapewne popularność, jaką na świecie, w tym w Polsce zdobyły swego czasu książki Ericha von Dänikena, który w różnorodnych starożytnych budowlach czy naskalnych rysunkach dopatrywał się dowodu na ówczesne odwiedziny naszej planety przez obce, bardzo zaawansowane cywilizacje. Choć czas największej popularności tych dzieł, jak się wydaje, minął, to jednak wciąż spotykamy się z nowymi, inspirującymi wyobraźnię zagadkami. Należy do nich grupa kolorowych, namalowanych prawdopodobnie za pomocą mieszanki ochry i krwi, naskalnych piktogramów, licząca sobie ok. 5000 lat, a odkryta jeszcze w XVII wieku (!) wzdłuż skalnych wybrzeży Uralu.

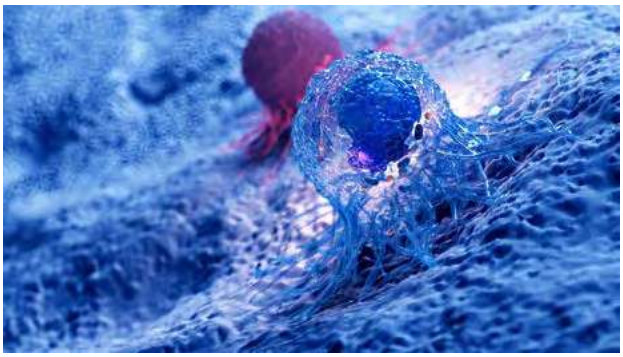
O ile nie mogą nas dziwić rysunki różnorodnych zwierząt, a nawet anatomiczne szkice ich narządów (naskalny atlas zwierząt?), o tyle wręcz szokujące okazuje się porównanie niektórych narysowanych tam figur geometrycznych ze... strukturami różnych pierwiastków i związków chemicznych, które – jak sądzimy – nie mogły być znane 5000 lat temu... Fizycy dopatrzyli się w tych szkicach struktury analogicznej do łańcuchów węglowych w związkach organicznych, w tym struktur polietylenu i ataktycznego polistyrenu. Z kolei sześciokątne struktury, układające się w „plaster miodu" przywodzą na myśl grafit (a nawet grafen), a także wzory węglowodorów o skondensowanych pierścieniach, takie jak antracen czy chryzen.

Co więcej, dopatrzono się w niektórych wzorach struktury współcześnie stosowanego przeciw bakteriom Gram-dodatnim i Gram-ujemnym antybiotyku – gramicydyny S. Jakby tego było mało, w tym samym rejonie około 30 lat temu odkryto także zagadkowe, liczące sobie ok. 300 000 lat nanostruktury, złożone z połączenia miedzi, wolframu i molibdenu. wyglądające jak maszynowo wykonane elementy: cewki, wałki i spirale. W ramach hipotezy, że owe rysunki i struktury przedstawiają istotnie związki chemiczne i konstrukcje mechaniczne, dyskutowane są dwie koncepcje: o przekraczającej nasze wyobrażenia stopniu zaawansowania lokalnej, starożytnej cywilizacji, która z niewiadomych przyczyn zniknęła z naszej planety oraz (oczywiście) o dowodzie na wizytę pozaziemskiej, rozwiniętej cywilizacji, której nie były obce badania struktury materii. Nie przesądzając, ile w tym fantazji, przyznajmy, że jest to niewątpliwie fascynująca tajemnica, która czeka na wyjaśnienie...



[1] https://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Ural_pictograms_-_comparison.png (domena publiczna)
[2] https://www.ancient-origins.net/ancient-places-asia/ural-pictograms-0016589
[3] https://niezalezna.pl/436933-starozytne-piktogramy-z-nowoczesnymi-zwiazkami-chemicznymi

Biodegradowalny żel antynowotworowy



W nieustającym wyścigu z Naturą o dokonanie postępu w leczeniu chorób nowotworowych warto odnotować ostatni sukces w tej dziedzinie. Naukowcy z *University of Wisconsin-Madison* (USA) stworzyli bowiem biodegradowalny żel, pobudzający układ odpornościowy do walki z nowotworami [1, 2]. Żel taki mógłby być aplikowany na miejsca po wycięciu tkanek nowotworowych, aby zapobiec nawrotom choroby z powodu niewielkiej liczby komórek nowotworowych, jakie niestety pozostają po takim zabiegu w organizmie. Taka miejscowa terapia powinna być mniej obciążająca dla organizmu, w porównaniu z dożylnie aplikowaną chemioterapią, tym bardziej iż żel ulega stopniowej degradacji.

Od strony chemicznej charakterystyki preparat taki należy do (opisywanych już na naszych łamach) hydrożeli. W tym przypadku hydrożel zawiera płytki krwi (trombocyty) aktywujące komórki T (limfocyty) układu odpornościowego, które pomagają rozpoznawać i atakować komórki nowotworowe oraz nanocząstki uwalniające lek – **pexidartinib**, hamujący funkcje makrofagów wywołujących wzrost guzów nowotworowych (nawiasem mówiąc, Europejska Agencja Leków nie dopuściła w 2020 r. do obrotu zawierającego ten składnik leku Turalio...) [3]. Testowany na mysich modelach kilku nowotworów, żel okazał się skuteczny w przypadku określonych typów: raka jelita grubego, czerniaka, mięsaka i tzw. potrójnie negatywnego raka piersi, szczególnie odpornego na immunoterapię i wykazującego silnie zaznaczoną skłonność do przerzutów. Oczywiście sukces ma wstępny charakter, niezbędne są bowiem jeszcze badania kliniczne z udziałem ludzi.

[1] https://geekweek.interia.pl/nauka/news-innowacyjny-zel-ktory-zmniejsza-ryzyko-nawrotu-raka,nId,5947476
[2] https://pharmacy.wisc.edu/biodegradable-gel-boosts-immune-systems-attack-on-several-cancers-in-mice/
[3] https://www.ema.europa.eu/en/documents/smop-initial/questions-answers-refusal-marketing-authorisation-turalio-pexidartinib_pl.pdf

eprasa.pl 7dccb1cea2

Fluorowe nanorurki jako superodsalacze wody morskiej

Jednym z najważniejszych problemów o globalnym znaczeniu jest zapewnienie, że nie wyczerpią się zasoby słodkiej wody. Drogą do uniknięcia tego poważnego kryzysu jest opanowanie skutecznych, wydajnych sposobów odsalania wody morskiej. Do tradycyjnych metod postępowania należy odwrotna osmoza, w trakcie której woda przeciskana jest pod ciśnieniem przez membranę przepuszczalną tylko dla wody. Jest to jednak technologia szkodliwa dla środowiska, ze względu na duże zużycie energii i nieefektywne wykorzystanie membran, które łatwo ulegają zanieczyszczeniu stałymi składnikami naturalnej wody, a także rozwijają się w nich drobnoustroje, co z kolei wymaga odkażania światłem UV.

Zarazem na całym świecie, każdego dnia, w 14000 instalacjach odsalanych jest tym sposobem 63 milionów m^3 wody [1]. Zapotrzebowanie na nową, bardziej ekologiczną technologię zaowocowało zaangażowaniem do tego celu nanotechnologii i wielkie nadzieje wiązano z nanorurkami węglowymi [2], wykorzystując przy tym obserwacje z natury: żywe komórki zawierają białka - akwaporyny, które szybko transportują wodę przez błonę, zatrzymując jednocześnie jony soli. Dzieje się to dzięki wąskim kanalikom (0,3 nm), którymi cząsteczki wody wędrują w jednym rzędzie. Okazało się, że hydrofobowe nanorurki węglowe, o odpowiednio dobranej długości i ułożeniu wykazują podobne działanie, a nawet pozwalają na odsalanie wody bardziej słonej niż naturalna morska.

Najnowsze odkrycie w tej dziedzinie dotyczy również hydrofobowych nanorurek fluorowych, które mają być... 2400 razy bardziej efektywne niż nanorurki węglowe [3, 4]. Ściślej rzecz ujmując, nanopierścienie fluorowo-oligoamidowe ($^{Fm}NR_nS$) ulegały supramolekularnej polimeryzacji z wytworzeniem nanokanałów o różnych wewnętrznych

średnicach. W hydrofobowym działaniu tych struktur istotną rolę odgrywa taka właśnie natura wiązania C-F, a średnica nanorurki jest niezmiernie mała – wynosi zaledwie 1-2 nm. Pewne pojęcie o tym, jak mała jest to wartość, daje następujące porównanie: należałoby ułożyć jakieś 100000 tych pierścieni, aby objąć powierzchnię odpowiadającą typowemu włosowi. Mechanizm efektywnego odsalania wody jest dość złożony i składają się nań różne efekty. Sama technologia jest obiecująca, ale pozostaje jeszcze na bardzo wstępnym etapie. Odnośna praca, autorstwa badaczy z Uniwersytetu w Tokio, została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Science* [3].

[1] https://cordis.europa.eu/article/id/157580-improving-desalination-with-nanotechnology/pl
[2] https://www.wodkaneko.pl/wiadomosci-i-komunikaty/weglowe-nanorurki-przyspieszaproces-odsalania-131832-10
[3] https://www.science.org/doi/10.1126/science.abd0966
[4] https://www.chip.pl/2022/05/odsalanie-wody-nanorurki-weglowe-fluor/

Hel, Wielki Wybuch i narodziny naszej planety

Jak wiadomo, hel tworzy dwa trwałe (niepromieniotwórcze) izotopy, z których najbardziej powszechny (ok. 99,99986% całkowitej zawartości helu) to hel-4, zawierający w jądrze atomowym 2 protony i 2 neutrony. Hel-3, uboższy w jądrze atomowym o jeden neutron, występuje zatem w niemal śladowej ilości. Z punktu widzenia fizycznych właściwości oba te izotopy helu wykazują, choć w różnym zakresie parametrów stanu, fascynującą niskotemperaturową właściwość, jaką jest nadciekłość, polegająca na zaniku lepkości (tarcia wewnętrznego) cieczy. Ma to doniosłe konsekwencje w postaci różnorodnych, niezwykłych właściwości faz nadciekłych.

Fizyka i chemika w równym stopniu interesuje pochodzenie obu odmian izotopowych helu. Z podstawowego, wręcz szkolnego kursu dowiadujemy się, że hel-4 powstaje w ciągu przemian, składających się na naturalne szeregi promieniotwórcze, zaczynające się np. od uranu-235. Hel-4 jest więc, jak uważamy, pochodzenia wtórnego. Dla odmiany, pochodzenie helu-3 ma charakter pierwotny w tym sensie, że wytworzył się krótko po Wielkim Wybuchu (o ile miał on naprawdę miejsce...). Powstaje on także w wyniku promieniotwórczego rozpadu trytu. Najnowsze badania dotyczą jednak uwalniania się helu-3 z jądra Ziemi, poprzez śródoceaniczne grzbiety wulkaniczne, w ilości zaledwie 2 kilogramów rocznie.

Badacze z Uniwersytetu w stanie Nowy Meksyk (USA) postanowili zrozumieć ten proces poprzez jego modelowanie. W tym celu podzielili okres istnienia Ziemi na dwa etapy – tworzenie protoplanety i wielkie zderzenie naszej planety z obiektem wielkości Marsa (co mogło ostatecznie doprowadzić do powstania Księżyca). W tym drugim etapie hel-3 z płaszcza Ziemi został zapewne utracony, a zachowały się do dziś jedynie pokłady w jej jądrze. Zgodnie z sugestiami badaczy, znajduje się w nim od 10^{13} do 10^{15} gramów helu-3, co jednocześnie ma stanowić przesłankę na temat okoliczności powstania Ziemi, które zapewne miało miejsce w obrębie mgławicy słonecznej bogatej w hel-3 z okresu tuż po Wielkim Wybuchu. Oto kolejny przykład, jak można oszacować wiek kosmicznego obiektu...

[1] https://www.chip.pl/2022/03/hel-wyciek-jadro-ziemi-izotop-wielki-wybuch/
[2] Primordial Helium-3 Exchange Between Earth's Core and Mantle - Olson - 2022 - Geochemistry, Geophysics, Geosystems - Wiley Online Library

Oprac. Marek Orlik, Fot. *Adobe Stock*

eprasa.pl 7dccb1cea2

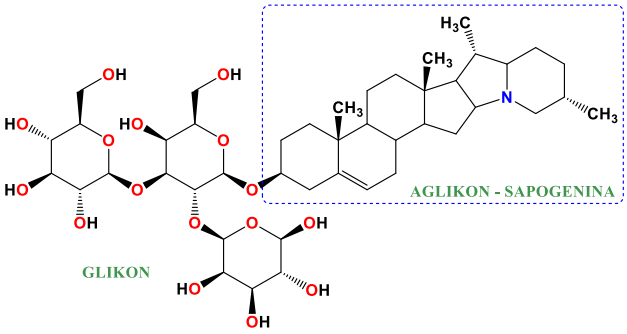
Różne oblicza saponin

Joanna Kurek

Różnorodne organiczne związki chemiczne występujące w naturze stanowią grupy substancji o określonych właściwościach. W typowym kursie chemii omawiane są takie wielofunkcyjne związki organiczne, jak np. lipidy, aminokwasy i białka, węglowodany oraz kwasy nukleinowe. Poza tymi grupami związków istnieje jednak wiele innych, mniej znanych, o różnorodnych właściwościach, nierzadko fascynujących funkcjach, jakie pełnią w przyrodzie i ważnych praktycznych zastosowaniach. Do takich związków należą bardzo rozpowszechnione w świecie roślin **saponiny**.

Czym są saponiny?

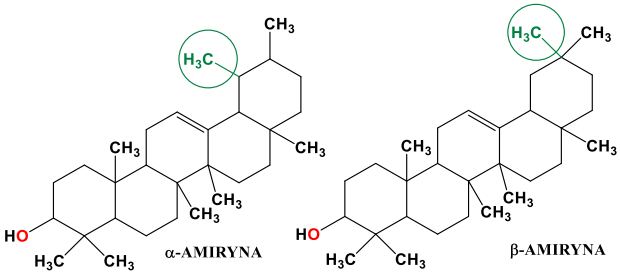
Saponiny to obszerna grupa związków organicznych naturalnego pochodzenia zaliczanych do glikozydów, a ich masy cząsteczkowe mieszczą się z zakresie 600 – 1500 u. Ich cząsteczki zbudowane są z dwóch części: aglikonu, którym jest **sapogenina** (sapogenol) oraz glikonu, czyli sacharydu. Część cukrową najczęściej stanową odpowiednio połączone jednostki monochasyarydowe takie jak: arabinoza, glukoza, ramnoza, ksyloza i galaktoza. Przykładem saponin jest zaprezentowana poniżej solanina (Rys. 1). Glikon i aglikon połączone są tu ze sobą wiązaniem eterowym, rzadziej zdarza się wiązanie estrowe. Grupy hydroksylowe części cukrowej są często zacylowane.



Rysunek 1. Wzór strukturalny cząsteczki solaniny zbudowanej z glikonu i aglikonu.

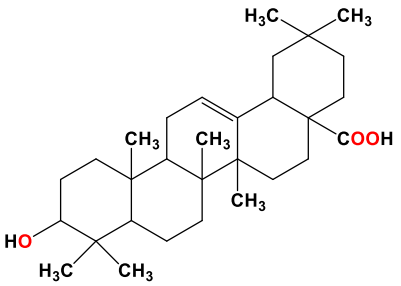
Ogólnie saponiny są związkami, które trudno jest jednoznacznie sklasyfikować. Próby klasyfikacji opierają się na właściwościach fizykochemicznych lub biologicznych, lub ze względu na drogę biosyntezy oraz sposób wydzielania czy też – dla nas najbardziej istotny – charakter chemiczny poszczególnych fragmentów budowy ich cząsteczek. Pod tym względem zasadniczo wyróżnia się **saponiny triterpenowe** i **saponiny steroidowe**.

Saponiny **triterpenowe** zawierają w cząsteczce rdzeń aglikonu składający się z 30 atomów węgla o szkielecie α-amiryny. Amiryny (albo amiriny) są związkami organicznymi, nienasyconymi alkoholami w grupy terpenów, a dokładniej przedstawicielami pentacyklicznych triterpenów, zawierających pięć sześciowęglowych lub jeden pięcio- i cztery sześciowęglowe pierścienie. Wyróżnia się dwa izomery amiryn (**Rys. 2**.): α-amirynę $C_{30}H_{50}O$ (jest pochodną ursanu, urs-12-en-3β-olu) i β-amirynę (jest pochodną oleananu, olean-12-en-3β-olu), jednak tylko izomer α jest składnikiem saponin.



Rysunek 2. Izomer α i β amiryny

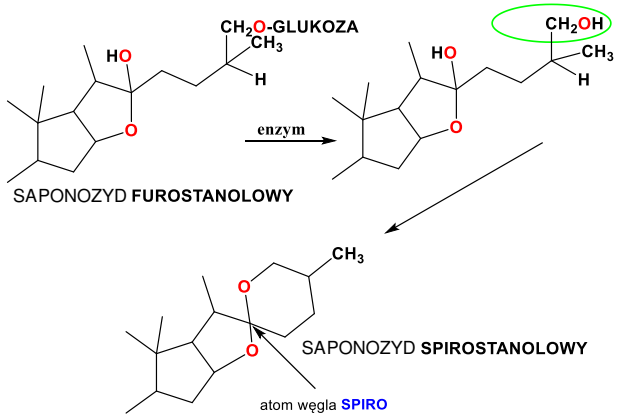
eprasa.pl 7dccb1cea2



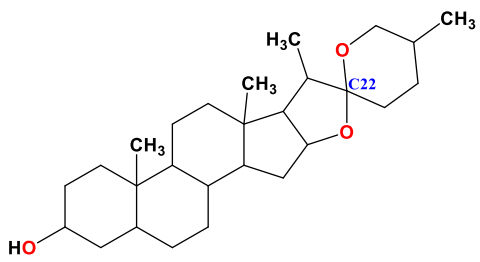
Rysunek 3. Przykładowa budowa cząsteczki sapogeniny triterpenowej.

Związki triterpenowe występują na ogół w korze, drzewie korkowym, żywicy, skórce i woskowym nalocie liści oraz kwiatów, pełniąc funkcję ochronną przed atakiem owadów i drobnoustrojów. Są one szeroko rozpowszechnione w świecie roślin i stanowią przedmiot licznych badań fitochemicznych i farmakologicznych. Rysunek 3 przedstawia budowę przykładowej cząsteczki sapogeniny triterpenowej.

W saponinach **steroidowych** rdzeń aglikonu stanowi steran posiadający 27 atomów węgla i boczne ugrupowanie cykliczne znajdujące się w pozycji C-17. Saponiny steroidowe (sterydowe) są pochodnymi spirostanu lub furostanu. Ugrupowanie boczne składa się z pierścienia 5-członowego i pierścienia 6-członowego. Oba pierścienie są połączone atomem węgla spiro C-22. Na Rysunku 4 przedstawiono przebieg procesu powstawania saponiny spirostanolowej, a na Rysunku 5 budowę przykładowej sapogeniny steroidowej.



Rysunek 4. Przebieg procesu powstawania saponiny spirostanolowej – przekształcanie saponozydu furostanolowego w saponozyd spirostanolowy



Rysunek 5. Przykładowa budowa cząsteczki sapogeniny steroidowej

Inny sposób podziału saponin odwołuje się do struktury glikonu, najczęściej zbudowanego z łańcucha od 3 do nawet 5 jednostek monosacharydowych. Co więcej, łańcuchy monosacharydowe glikonu mogą być proste lub rozgałęzione, w których może występować od 1 do 6 cząsteczek cukru prostego. Najczęściej występującymi cukrami w saponinach są: glukoza, galaktoza, ramnoza, arabinoza, ksyloza, rzadziej kwas glukuronowy i kwas D-galakturonowy.

Dla chemika istotny może być także zaproponowany przez Koberta podział saponin ze względu na właściwości kwasowo-zasadowe. Źródłem kwasowych właściwości saponin mogą być kwasy uronowe w strukturze glikonu lub grupy karboksylowe w aglikonie. Saponiny o kwasowych właściwościach są zwykle słabo rozpuszczalne w wodzie i w mieszaninach wodno-alkoholowych oraz wodno-acetonowych, natomiast lepiej rozpuszczają się w wodnych i wodno-alkoholowych roztworach zasad. Saponiny obojętne pod względem właściwości kwasowo-zasadowych są natomiast dobrze rozpuszczalne w wodzie i w mieszaninach wodno-alkoholowych.

Występowanie saponin

Saponiny wytwarzane są przez wiele (ok. 500 gatunków) roślin, choć nie występują w nich w wysokich stężeniach, nieprzekraczających 12%. Występują najczęściej w skórce łodyg i owoców, a także w korzeniach, roślin takich jak: lukrecja gładka, korzeniu mydlicy lekarskiej, w korzeniach kilku gatunków łyszczca (popularnie nazywanego gipsówką), nagietku lekarskim, bluszczu pospolitym, kasztanowcu zwyczajnym, winorośli, oliwkach. zapianie (mydleńcu), żeń-szeniu, soi, juce, aloesie, komosie ryżowej kłęku amerykańskim, gwiazdnicy pospolitej i ostrokrzewie paragwajskim (Yerba mate). Korzeń mydlnicy, ziele połonicznika, ziele (liść) bluszczu, owoc kasztanowca, korzeń (ziele) pierwiosnka, korzeń żeń-szenia, kora mydłoki, korzeń lukrecji, korzeń senegi, ziele krzyżownicy są surowcami zielarskimi bogatymi w saponiny trójterpenowe.

Innymi surowcami roślinnymi bogatymi w saponiny sterydowe są: czarnuszka (4-6%), psianki (do 8%), kozieradka (do 8%), pochrzyn (do 8%), ziele ziemniaka (1,5 – 3%), kolcorośl (do 7%), jukka (do 6%,) agawa (4%), naparstnica (1-1,5%), buzdyganek naziemny (3%). W saponiny sterydowe bogate są też niektóre odmiany papryki (ziele, niedojrzałe owoce) (4-8%). Wyciągi z papryki, czarnuszki czy kozieradki dają się zagęścić 10-15-krotnie bez problemów technologicznych, w związku z czym można uzyskać ekstrakty o wysokiej zawartości saponin.

Fizjologiczne działanie saponin

Fizjologiczne działanie saponin, które łatwo wchłaniają się z przewodu pokarmowego, jest wielorakie. Ich korzystne działanie może być wykorzystane w medycynie, ale mogą to być także trucizny, szczególnie dla zwierząt zimnokrwistych. Na tej właściwości oparte jest oznaczanie

eprasa.pl 7dccb1cea2

Nagietek lekarski

Owoce kasztanowca

wskaźnika toksyczności saponin, tj. oznaczanie krańcowe stężenia zabijającego rybki w ciągu godziny.

Wiele saponin wyizolowanych z surowców roślinnych wykazuje **właściwości przeciwzapalne**, co znalazło zastosowanie w leczeniu np. obrzęku ucha oraz przewlekłego zapalenia skóry. Znaną saponiną jest **escyna** (mieszanina saponin triterpenowych z kasztanowca zwyczajnego), która wykazuje zarówno właściwości przeciwzapalne, przeciwobrzękowe, jak i poprawiające krążenie krwi. Z kolei saponiny steroidowe otrzymywane z liści agawy powodują zahamowanie stanu zapalnego w połączeniu jednak z niepożądanym efektem hemolitycznym.

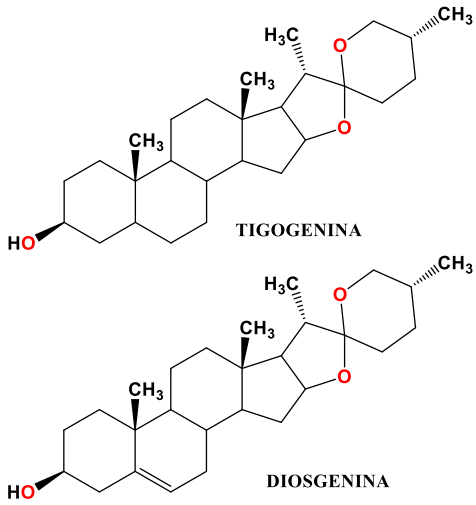
Ta **aktywność hemolityczna** saponin odnosi się do czerwonych krwinek. Związki te łatwo wnikają w warstwę lipidową błony komórkowej tuż przy cząsteczkach cholesterolu, ściągają cholesterol do warstwy zewnętrznej błony, co następnie powoduje wniknięcie kolejnych cząsteczek saponin. Następuje wybrzuszenie i w efekcie rozerwanie błon komórkowych erytrocytów. Błona erytrocytów zniszczona przez oddziaływanie saponin nie ulega odtworzeniu, a warstwa lipidowa nie scala się po usunięciu saponin z roztworu. Właściwość ta jest wykorzystywana do określania siły działania saponin poprzez indeks hemolityczny – największe rozcieńczenie roztworu saponin, jakie powoduje jeszcze hemolizę krwinek czerwonych.

Inną niekorzystną konsekwencją przyjęcia saponin w nadmiernych dawkach jest ich działanie wymiotne, a także nefrotoksyczne, hepatotoksyczne i kardiotoksyczne.

Jednak saponiny podawane w odpowiednich dawkach wykazują pozytywne działanie moczopędne oraz wzmagają wydzielanie śluzu, równocześnie upłynniając go, co zwiększa procesy wchłaniania składników pokarmowych z jelit do krwi. Pobudzają też wydzielanie soku żołądkowego, żółci i soku jelitowego. Saponiny nasilają również trawienie tłuszczów. Niektóre mogą działać przeczyszczająco, większość jednak reguluje wypróżnienia. Mają przy tym zdolność wiązania wielu toksyn i metabolitów, dlatego nasilają procesy odtruwania organizmu (składniki „czyszczące krew"). Wykazują silne właściwości przeciwbakteryjne, pierwotniakobójcze, przeciwgrzybicze i przeciwwirusowe. W szczególności saponiny zastosowane na skórę wywierają na nią wpływ przeciwzapalny, oczyszczający, wybielający i odkażający. Z kolei zastosowane na włosy działają oczyszczająco, nabłyszczająco, przeciwzapalnie, nadają im puszystość i lekkość.

W XX wieku saponiny znalazły zastosowanie jako potencjalni roślinni prekursorzy w syntezie kortyzonu – hormonu, który to pierwotnie był izolowany z kory nadnerczy. Trzeba podkreślić, że obecnie podstawowym źródłem otrzymywania rdzenia steroidowego stosowanego do syntezy hormonów są rośliny, podczas gdy do niedawna głównym źródłem otrzymywania hormonów steroidowych były gonady oraz właśnie gruczoły nadnerczy zwierząt. Ilość hormonów uzyskanych z narządów zwierzęcych była bardzo niewielka przy stosunkowo dużej ilości pobranych gruczołów. Przykładowo w 1934 roku w Schering Laboratories w Berlinie otrzymano zaledwie 20 mg czystego krystalicznego progesteronu z 625 kg jajników uzyskanych z 50 tys. świń.

Szczególnym zainteresowaniem cieszą się gatunki rodzaju *Dioscorea*, w których obecna jest **diosgenina** (Rys. 6), będąca jednym z głównych związków służących do otrzymywania glikokortykosteroidów, z zastosowaniem transformacji mikrobiologicznej.



Rysunek 6. Budowa cząsteczek tigogeniny i diosgeniny.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Owoce drzewa mydlanego

Lukrecja gładka

W ostatnim czasie popularnym surowcem roślinnym, będącym źródłem saponin jest wspomniany wyżej buzdyganek naziemny. Jest to zioło o typowym działaniu lipotropowym, żółciopędnym, przeciwzapalnym, przeciwmiażdżycowym, antyalergicznym, ochraniającym miąższ wątroby, mięsień sercowy i nerki przed marskością i stłuszczeniem. Stosowany jest w preparatach obniżających poziom cholesterolu, a ponadto u kobiet podnosi stężenie estradiolu i folikulostymuliny – hormonu produkowanego przez przysadkę mózgową. Z kolei u mężczyzn chroni przed dolegliwościami ze strony gruczołu krokowego.

Szczególne zastosowanie mają saponiny o działaniu **anabolicznym**. W ich cząsteczkach w pozycji C-3 znajduje się grupa wodorotlenowa, dzięki czemu w obecności pewnych substratów i katalizatorów możliwe jest ich przekształcenie w hormony sterydowe lub parahormony sterydowe o takim właśnie działaniu. W organizmie zwierząt (człowieka) istnieją odpowiednie szlaki metaboliczne zdolne do biosyntezy aktywnych substancji sterydowych (anabolicznych) z tych saponin, pod warunkiem wstępnej obróbki biochemicznej, jaka zachodzi pod wpływem enzymów symbiotycznej mikroflory jelitowej. Enzymy tej mikroflory aktywnie przekształcają saponiny w związki będące substratami do syntezy testosteronu, androsteronu i progesteronu.

Dostarczanie tego typu prekursorów androgenów przy równocześnie znormalizowanej mikroflorze jelitowej może zwiększyć ilość produkowanego testosteronu nawet o 4 mg w ciągu doby. Dzięki tej nadwyżce pojawia się we krwi tzw. testosteron wolny, nie związany z białkami, który zapewnia efekt metaboliczny. Dodatek fitosteroli oraz stymulatorów wydzielania insuliny, zawartych np. w czarnuszce i kozieradce zapewnia dodatkowe pobudzenie przyrostów tkanki łącznej i tkanki mięśniowej. Zwiększone wydzielanie insuliny powoduje: pobudzenie syntezy glikogenu i białek, ułatwienie transportu poprzez błony komórkowe do wnętrza komórek – glukozy, aminokwasów, potasu i kwasów tłuszczowych, hamowanie nadmiernej glikogenolizy, zubażającej mięśnie w materiał energetyczny.

Dla osiągnięcia efektu anabolicznego można wykorzystać m.in. takie saponiny, jak tigogeninę i diosgeninę (Rysunek 6). Praktyczny problem polega jednak na tym, że niektóre z tych saponin występują w roślinach bogatych jednocześnie w glikozydy nasercowe (np. naparstnica lub miłek), co uniemożliwia ich wykorzystanie w formie preparatów galenowych.

Należy jednak pamiętać, że niektóre saponiny są potencjalnymi **silnymi truciznami** – np. w dawce 50 mg/kg masy ciała mogą wywołać ciężkie uszkodzenie nerek, naczyń krwionośnych, krwi, a w następstwie zgon.

Podgrupą saponin są ginsenozydy pozyskiwane między innymi z liści żeń-szenia, które powodują poprawę wydajności organizmu oraz przyspieszają regenerację po wysiłku fizycznym i z tego powodu są zalecanym składnikiem suplementów dla sportowców.

Saponiny jako detergenty

Zupełnie inne oblicze saponiny ukazują, gdy zbadamy ich właściwości w roztworach wodnych. Zmieszane z wodą tworzą roztwory koloidalne i mogą emulgować tłuszcze. Dzięki temu, że są związkami powierzchniowo czynnymi i przez to obniżają napięcie powierzchniowe, mają zdolność tworzenia w roztworze wodnym obfitej piany (w języku łacińskim *sapo* oznacza ‘mydło’). Wynika to z amfifilowej struktury cząsteczek saponin, w których obecna jest część polarna – glikon oraz niepolarna – aglikon. W przypadku obecności grup karboksylowych saponiny dobrze rozpuszczają się w wodzie, a roztwór ma odczyn kwaśny. Z tego względu organy roślinne bogate w saponiny stosować można wprost jako namiastkę mydła, czy uczynić je składnikami preparatów do prania. Można dodać, że na podstawie ilościowej oceny, tzw. wskaźnika (indeksu) pienienia się oparte jest oznaczanie ilości saponin w wyciągach roślinnych. Tak więc saponiny są naturalnymi, roślinnymi środkami piorącymi.

Takim szczególnym środkiem piorącym są zawierające saponiny orzechy rosnące na drzewach *Sapindus mukorossi*, których naturalnym środowiskiem jest teren Indii i Nepalu. Po zebraniu orzechów z drzew rozłupuje się je i usuwa środek, a następnie suszy je aż do uzyskania ciemnego koloru. Orzechy piorące mogą być wykorzystywane na wiele sposobów: jako środek czyszczący, płyn do kąpieli,

eprasa.pl 7dccb1cea2

Olej z nasion czarnuszki

szampon czy ekstrakt do prania, a w zależności od zastosowania sposób ich użycia jest inny. Do prania w pralce stosuje się 5-6 pokruszonych łupin zapakowanych w bawełniany woreczek umieszczonych bezpośrednio w bębnie pralki. Cenne jest to, że z ich użyciem można przeprowadzić pranie białych tkanin (wspomagająco, aby uzyskać śnieżną biel należy dodać 1,5 łyżeczki sody oczyszczonej) i kolorowych w zakresie temperatur 30-90°C.

Naturalne saponiny nie powodują przy tym rozpuszczenia farb na tkaninach. Można je też stosować do mycia naczyń w zmywarce, poprzez umieszczenie 3-4 całych łupin lub 2 łyżeczek sproszkowanych w przegrodzie zmywarki; najlepiej wtedy zastosować program z wyższą temperaturą, zapewniający silniejsze pienienie. Do ręcznego mycia naczyń należy przygotować wywar z 5-6 łupin orzechów poprzez zalanie ich wrzątkiem i gotowaniu przez minutę, po ostudzeniu zagotować ponownie i odstawić do ostygnięcia, a w celu nadania wywarowi jeszcze lepszych właściwości myjących można dodać łyżeczkę kwasu cytrynowego.

Wywar z orzechów piorących można zastosować też do sprzątania i czyszczenia, a w tym celu należy w pół litra wrzącej wody umieścić 25 g orzechów i gotować 10-15 minut, odstawić całość do następnego dnia i – aby uzyskać przyjemny zapach – można dodać kilka kropel olejku eterycznego. W związku z tym, że saponiny wykazują także działanie owadobójcze można przygotować wywar z orzechów piorących do oprysku roślin pokojowych czy też ogrodowych poprzez gotowanie 3-4 łupin w 1 litrze wody, a następnie pozostawić do ostygnięcia i roztwór jest gotowy do użycia.

Podsumowanie

Saponiny stanowią ciekawą i liczną grupę związków naturalnie zawartych w wielu gatunkach roślin. Wykazują one cenne działanie farmakologiczne, dzięki któremu znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Ponadto niektóre saponiny okazały się świetnymi prekursorami w syntezie hormonów i kortykosteroidów, stanowiąc wysokowydajną alternatywę dla dotychczasowych metod pozyskiwania steroidów wyłącznie z materiału pochodzenia zwierzęcego. Poznanie właściwości do zmniejszania napięcia powierzchniowego umożliwia z kolei ich stosowanie jako alternatywnych środków czystości, naturalnych względem tych otrzymywanych syntetycznie.

Doświadczenie 1. Otrzymanie saponin z ziaren kozieradki

Odczynniki

- woda destylowana
- etanol
- 5 g ziarna kozieradki

Szkło i sprzęt laboratoryjny

- moździerz z tłuczkiem
- kolba stożkowa z korkiem do mieszaniny ekstrakcyjnej poj. 250 mL
- zlewki poj. 200 mL (może być większa)
- lejek zwykły + bibuła

Ziarna rozgnieść w moździerzu na drobny proszek. Następnie przygotować mieszaninę rozpuszczalników do ekstrakcji/maceracji, składającą się z etanolu i wody destylowanej zmieszanej w proporcjach 25:75 v/v, czyli np. 25 mL etanolu należy zmieszać z 75 mL wody destylowanej. Sproszkowane ziarna umieścić w zlewce i zalać wcześniej przygotowaną mieszaniną tak, aby surowiec był zmieszany w proporcji 10 mL mieszaniny rozpuszczalników na 1 g surowca. W celu maksymalnego stopnia wyizolowania saponin stosuje się maceracje trwającą 3 godziny, a następnie oddziela fazę stałą od rozpuszczalników i zalewa kolejną porcją rozpuszczalników, taką ekstrakcję powtarza się trzykrotnie. Jednak w warunkach lekcyjnych czas należy skrócić, mieszaninę ucierać intensywnie szklaną bagietką przez 15 minut, po czym przesączyć na lejku, surowiec roślinny zawrócić do zlewki i ponownie macerować olejną porcją mieszaniny rozpuszczalników; czynność tę powtarza się jeszcze dwukrotnie. Otrzymane ekstrakty umieszcza się w kolbie i pozostawia do odparowania pod dygestorium. Po zupełnym odparowaniu rozpuszczalników próbkę można rozpuścić w małej porcji etanolu, przenieść do fiolki i zastosować w doświadczeniu 2.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Doświadczenie 2. Analiza saponin z kozieradki za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC

Odczynniki

- chloroform
- metanol
- etanol
- $H_2SO_{4(aq)}$
- $SbCl_3$
- $HCl_{(aq)}$
- płytka TLC z żelem krzemionkowym

Szkło i sprzęt laboratoryjny

- płytki do analizy TLC
- szalka Petriego
- zlewka z płaskim dnem (komora TLC)
- płytka grzejna
- kapilary
- szczypce
- bibuła /ręcznik papierowy

Chromatografia cienkowarstwowa TLC (**T**hin **L**ayer **C**hromatography) jest techniką analityczną, którą stosuje się w celu: badania postępu reakcji, oznaczania nieznanych składników mieszaniny na podstawie porównania ze wzorcem, porównywania składu różnych mieszanin. Z arkusza TLC należy wyciąć płytkę o wymiarach 5 × 10 cm. Mieszanina rozpuszczalników do rozwinięcia płytki składa się z $CHCl_3/CH_3OH/H_2O$ w proporcjach 65:42.5:10 (v/v/v). Na płytce (jej węższym boku) w odległości 1 cm od dołu narysować ołówkiem linię startową, wyznaczyć 3 punkty w odległości 1 cm jeden od drugiego i nanieść za pomocą kapilary punktowo metanolowy roztwór otrzymany w pierwszym doświadczeniu; pierwszy punkt – 1 kroplę, 2 punkt – 3 krople i 3 punkt – 6 kropli. Poczekać, aż plamki wyschną i umieścić płytkę w mieszaninie wyżej podanych rozpuszczalników (faza rozwijająca), tak by linia ‘start’ znalazła się powyżej poziomu cieczy. W trakcie rozwijania płytki TLC należy szczelnie zakryć zlewkę szalką Petriego, a po rozwinięciu płytki (kiedy faza rozwijająca dotrze do około 0,5 cm przed górną linią brzegową płytki), należy ją wyjąć ze zlewki i osuszyć. W celu wizualizacji miejsca przemieszczenia się saponin wzdłuż płytki TLC należy płytkę umieścić w odczynniku wywołującym. Poniżej podano 3 mieszaniny wywołujące dla saponin, jeśli w doświadczeniu chce się wykorzystać wszystkie, to należy przygotować 3 płytki TLC, gdyż każdą wywołuje się w osobnym odczynniku.

Saponiny można uwidocznić na płytce TLC poprzez zastosowanie trzech odczynników wywołujących:

1. Odczynnik Ehrlicha otrzymuje się poprzez rozpuszczenie w 60 mL etanolu 95% 3,2 g 4-metylo benzaldehydu i dodanie 60 mL 12 mol/dm^3 HCl. Roztwór należy umieścić w dostatecznie dużej szalce Petriego, takiej, aby pomieściła płytkę o wymiarach 5 × 10 cm. Zanurzyć płytkę w roztworze, osuszyć ją arkuszem bibuły lub ręcznikiem papierowym, a następnie, trzymając szczypcami, umieścić nad delikatnie rozgrzaną płytą grzejną. Saponiny w wyniku oddziaływania z odczynnikiem powinny uwidocznić się w postaci jasnoczerwonej plamki.

2. Roztwór chlorku antymonu(III) w kwasie solnym: 0,5 g $SbCl_3$/HCl o stężeniu 6 mol/dm^3 100:100 (w/w). Roztwór umieścić w dostatecznie dużej szalce Petriego, takiej aby pomieściła płytkę o wymiarach 5 × 10 cm. Zanurzyć płytkę w roztworze, osuszyć ją arkuszem bibuły lub ręcznikiem papierowym, a następnie, trzymając szczypcami, umieścić nad delikatnie rozgrzaną płytą grzejną. Saponiny sterydowe pochodne furostanu i saponiny spirostanolowe w wyniku oddziaływania z odczynnikiem powinny uwidocznić się w postaci plamki zabarwionej na fioletowo.

3. Mieszanina kwasu siarkowego(VI) i metanolu H_2SO_4/CH_3OH 50:50 (v/v), zmieszane w proporcji 50 mL do 50 mL. Roztwór umieścić w dostatecznie dużej szalce Petriego, takiej aby pomieściła płytkę o wymiarach 5 × 10 cm. Zanurzyć płytkę w roztworze, osuszyć ją arkuszem bibuły lub ręcznikiem papierowym, a następnie, trzymając szczypcami, umieścić nad delikatnie rozgrzaną płytą grzejną. Saponiny sterydowe pochodne furostanu i saponiny spirostanolowe w wyniku oddziaływania z odczynnikiem powinny uwidocznić się w postaci plamki zabarwionej na brązowo.

W zależności od ilości naniesionych na poszczególne punkty na linii ‘start’ zaobserwować można różne intensywności zabarwienia plamek po wywołaniu w odczynniku.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Foto – Dreamstime

Literatura:

[1] Strzemski M.: Saponiny, w: Farmacja krakowska R. XIII, 2010, nr 3, s. 18-22.
[2] https://www.cosdlazdrowia.pl/orzechy/orzechy-piorace-1kg/produkt-59?gclid=Cj0KCQjwr-SSBhC9ARIsANhzu166Gz7Go8gLE5jEU8D1xSAkYtzRAA_8_F0076wzjgTSSZJoAC-frJwaAruEEALw_wcB
[3] Sędek Ł, Michalik M. Nowe badania nad saponinami ujawniają ich liczne lecznicze właściwości. Kosmos. Prob Nauk Biol 2005, 54, 4, 345.
[4] Parus A. Właściwości farmakologiczne saponin. Borgis - Postępy Fitoterapii 3/2013, s. 200-204.
[5] Oleszek W. A. Chromatographic determination of plant saponins. J. Chromatogr A 2002; 967:147.
[6] Vicken J-P, Heng L, de Groot A i inni. Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom, Phytochem 2007; 68:275-97.
[7] Hostettmann K., Marston A. Saponins. Chemistry and pharmacology of natural products. Cambridge University Press, Cambrige 2005
[8] Grenby T. H. Intense sweeteners for the food industry: an overview. Trends Food Sci Technol 1991; 2:2-6.
[9] Kitagawa I. Licorice root. A natural sweetener and an important ingredient in Chinese medicine. Pure Appl Chem 2002; 74:1189-98.
[10] Heng L., Vincken J.P., van Koningsveld G.A. Bitterness of saponins and their content in dry peas. J Sci Food Agric 2006; 86:1225-31.
[11] Price K. R., Johnson I. T., Fenwick G. R. The chemistry and biological significance of saponins in foods and feedstuffs. Crit Rev Food Sci Nutr 1987; 26:27-35.
[12] Attele A. S., Wu J. A., Yuan C. S. Ginseng pharmacology. Multiple constituents and multiple actions. Biochem Pharmacol 1999, 58, 1685-1693.
[13] Oda K., Matsuda H., Murakami T. Adjuvant and haemolytic activities of 47 saponins derived from medicinal and food plants. Biol. Chem. 2000, 381, 67-74.
[14] Sparg S. G., Light M., Van Staden J., Biological activities and distribution of plants saponins. J. Ethnopharmacol. 2004, 94, 219-243.
[15] Stefanowicz-Hajduk J., Ochocka J. R., Saponiny steroidowe – występowanie, właściwości i zastosowanie w lecznictwie. Postępy Fitoterapii, 2006, 1, s. 36-40.
[16] Connolly J. D., Hill R. A. Triterpenoids. Nat. Prod. Rep. 2000, 17, 463-482.
[17] Strzelecka H., Kamińska J., Walewska E. Chemiczne metody badań roślinnych surowców leczniczych. Wyd. Lek PZWL, Warszawa 1982
[18] Petit P. R., Sauvaire Y.D., Hillarie-Buys D. M. et all. Steroid saponins from fenugreek seeds: extraction, purification and pharmacological investigation on feeding behavior and plasma cholesterol. Steroids 1995, 60, 674.
[19] Yokosuka A., Mimaki Y., Kuroda M., Sashida Y. A New steroidal saponin from the leaves of Agave americana. Planta Med. 2000, 66, 4, 393.

eprasa.pl 7dccb1cea2

H_2SO_4 – kwas mocny, czyli jaki?

Foto – Dreamstime

Tym razem do napisania artykułu skłoniły mnie dwie wzajemnie sprzeczne odpowiedzi dotyczące… tego samego zagadnienia. Bo tak się składa, że to o czym tym razem napiszę, to jedno z powtarzających się pytań jakie dostaję i sam znajduję w grupach maturalnych. Pytanie dotyczy właściwości kwasu siarkowego(VI), czyli H_2SO_4. Postaram się też odpowiedzieć na te pytania i podać przyczyny sprzeczności. Jakie to pytania? Pozwólcie, że wyjaśnię za moment.

Damian Mickiewicz

Przejdźmy do naszego bohatera.

Gdyby zapytać o nazwę związku o wzorze H_2SO_4, to zarówno uczeń, student czy nauczyciel chemii odpowie, że kwas siarkowy(VI). Chemik często odpowie, że kwas siarkowy, już nie dodając, który stopień utlenienia przypisujemy siarce – po prostu się tak utarło wśród chemików. Nie spotkałem chemika, który powiedziałby inaczej niż: kwas siarkowy lub kwas siarkowy(VI). Ponadto dowiemy się, że to kwas mocny – czyli mocny elektrolit. W równaniach reakcji w zapisie jonowym zamiast H_2SO_4 piszemy lub widzimy w książkach zwykle: $2H^+ + SO_4^{2-}$ w zapisie pełnym i po prostu $2H^+$ w zapisie skróconym. Bo to mocny elektrolit. Na pytanie jaki odczyn ma czysty kwas siarkowy(VI) większość odpowiada, że kwasowy. A na pytanie o pH, to już w ogóle: ło Panie…

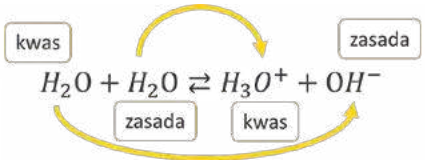
O kwasie siarkowym uczymy się i mówimy bardzo źle, a to skutkuje: 1) zadaniami sprzecznymi ze sobą w różnych źródłach, z których korzystają uczniowie i studenci, 2) pytaniami, bo niektórym coś tutaj nie pasuje… To złe uczenie wynika głównie z dziurawości materiału, bo, jak powtarzam, stosowany od dziesiątek lat kanon edukacyjny nie pracuje dobrze i nic nie da ciągłe wydawanie nowych (ale czy lepszych?) podręczników czy zbiorów, póki nie sięgnie się do sedna problemu. Takie tradycyjne przedstawianie utrudnia zrozumienie nawet prostych rzeczy i jest źródłem błędnych przekonań nawet wśród osób po studiach chemicznych. Czyli także wśród autorów podręczników i zbiorów zadań. A przecież tu chodzi o krew przemysłu! A jednak o tej krwi myślimy bardzo źle po tym, co oferuje nam system edukacji.

Od czego by należało rozpocząć naukę o kwasie siarkowym(VI)? Od samej nazwy. Związek chemiczny o wzorze H_2SO_4 **nie jest** kwasem. **Nie jest**. Od samego początku nasze skorupki nasiąkają błędnym przekonaniem. Nazwa kwas siarkowy(VI), choć dopuszczona przez IUPAC, nie jest nazwą systematyczną. Nie jest nazwą właściwą. Jest spuścizną alchemii. Do dziś niewykorzenionej alchemii, bo do dziś edukację chemiczną zaczynamy od nasączania alchemią skorupek za młodu. Niczym chwast w trawniku. W alchemicznym ujęciu kwasem nazywano substancję, która miała smak kwaśny. Ale dodajmy, że alchemicy kwasem nazywali w większości nie czyste związki, tylko ich wodne roztwory, z którymi pracowali. Tak jak np. kwas z ogórków

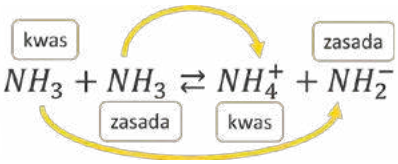
eprasa.pl 7dccb1cea2

kiszonych itp. A nawet jeśli mówimy o czystych związkach, a nie ich wodnych roztworach, to nie da się smaku substancji sprawdzić na sucho – bo ślina w naszych ustach to także wodne środowisko. Mamy tutaj przykład nazewnictwa archaicznego, ale tak silnie zakorzenionego, że do dziś używanego i wpajanego w szkołach od początku, pomimo tego, że jest jednym ze źródeł powszechnych herezji. Na alchemicznym podejściu oparta jest zresztą teoria Arrheniusa, która dawno powinna trafić do lamusa, a to od niej rozpoczynamy przygodę z kwasami i zasadami w szkole. **O tej teorii powinno się mówić wyłącznie w kontekście ciekawostki historycznej**. Zresztą tak naprawdę teoria zaproponowana przez Arrheniusa przeszła do lamusa (rupieciarni) – kiedy to 01.01.1923 J. N. Brønsted, a 19.01.1923 T. M. Lowry oficjalnie i niezależnie od siebie opublikowali swoje propozycje, znane i używane do dziś jako teoria kwasów i zasad protonowych, czyli tzw. teoria Brønsteda-Lowry'ego. Jeszcze w tym samym roku szerszą teorię zaproponował G. N. Lewis. Obie teorie są stosowane do dziś. Na czym polega ich doniosłość, to że nie zostały wyparte pomimo upływu czasu? Nie tylko na tym, że wyjaśniły zasadowy odczyn wodnego roztworu amoniaku albo reakcję tlenków litowców z wodą. **Ich doniosłość polegała na zerwaniu z alchemią**. Tak, to pierwsze porządnie opracowane teorie, które odcięły pojęcie kwasu i zasady od alchemii.

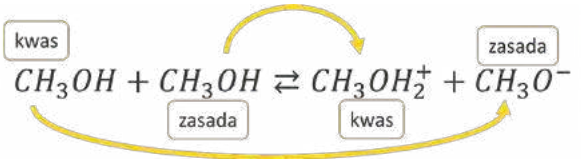
Na czym polega to odcięcie się? Na tym, że to pierwsze koncepcje, których autorzy zauważyli, że wbrew temu co uporządkował (albo: próbował uporządkować) Arrhenius opierając się na pojęciach używanych przez alchemików, pojęcia kwasu i zasady nie są pojęciami absolutnymi. Podobnie jak to, czy coś jest utleniaczem, czy reduktorem, zależy od tego jaką rolę pełni w danej reakcji, tak samo to czy coś jest kwasem czy zasadą zależy od reakcji, w której bierze udział. Alchemicy nazwali coś kwasem na podstawie tego, czym dysponowali, a wtórował temu Arrhenius. Natomiast Brønsted i Lowry stwierdzili, że to nie są pojęcia absolutne i te pojęcia odcięli od wcześniejszych przekonań. Nic samo z siebie nie jest kwasem albo zasadą. Samo z siebie może być najwyżej i kwasem, i zasadą równocześnie. Ot, woda w reakcji autodysocjacji jest i kwasem, i zasadą.



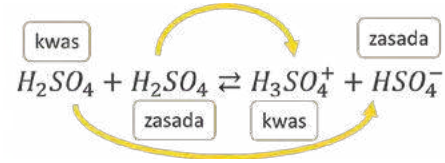
Ze względu na równe stężenie formy kationowej i anionowej odczyn czystej wody jest obojętny. Analogicznie w przypadku ciekłego (skroplonego) amoniaku:



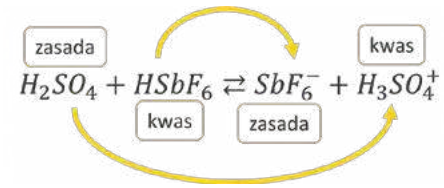
Czy metanolu:



I wielu innych związków ulegających autodysocjacji. A co z naszym H_2SO_4? On także dysocjuje. Ale nie tak, jakby wynikało z teorii Arrheniusa, bo sam z siebie kwasem nie jest. Ulega dysocjacji (autodysocjacji) z przeniesieniem protonu, a jedna cząsteczka w akcie reakcji jest kwasem, a druga zasadą.



Choć to nie jest jedyna równowaga ustalająca się w czystym kwasie, to jednak ta konkretna nas interesuje. I tutaj pierwsza niespodzianka, bo czysty (100%) H_2SO_4 nie dość, że nie jest kwasem, to jeszcze **NIE JEST** mocnym elektrolitem. Jest to reakcja zachodząca w niedużym stopniu, a jej równowagę opisuje… iloczyn jonowy. Tak samo jak w przypadku wody! Dla H_2SO_4 w 25°C wynosi on $2{,}7 \cdot 10^{-4}$. W końcu, gdyby czysty H_2SO_4 był całkowicie zdysocjowany, to cieczą w temperaturze pokojowej by nie był. I byłby związkiem jonowym, a nie kowalencyjnym. Jaki jest odczyn 100% H_2SO_4? OBOJĘTNY. A dlaczego? Bo wszystkie czyste substancje mają odczyn obojętny ze względu na równe stężenia form kationowych i anionowych odpowiedzialnych za odczyn. Na tym polega też obojętny odczyn wody. I tak jak w wodzie kwasem jest np. HCl, generujący jony H_3O^+, to w ciekłym (skroplonym) amoniaku ten HCl także będzie kwasem, bo wygeneruje jony NH_4^+ odpowiedzialne za kwasowy odczyn w NH_3. W ciekłym amoniaku kwasami są także sole amonowe (zauważmy, że rozpuszczając HCl w ciekłym NH_3 (nie mylić z wodą amoniakalną) otrzymujemy to samo co po rozpuszczeniu NH_4Cl w ciekłym amoniaku). Zasadą w wodzie są jony OH^-, w ciekłym amoniaku NH_2^-, a w H_2SO_4 jako rozpuszczalniku za zasadowy odczyn odpowiadają jony HSO_4^-. Odpowiednikiem KOH w wodzie jest więc $KHSO_4$ rozpuszczony w czystym H_2SO_4. Nasz „kwas siarkowy(VI)" może być też zasadą – bo nie jest kwasem absolutnym! W reakcji z odpowiednim związkiem, np. kwasem heksafluoroantymonowym $HSbF_6$:

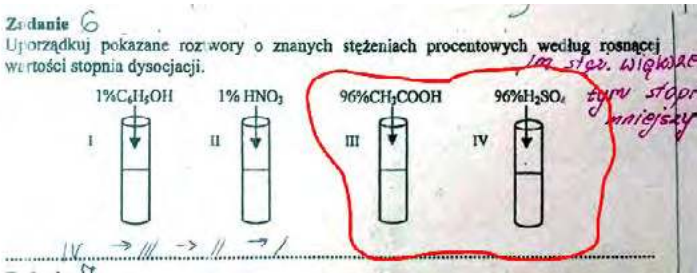


eprasa.pl 7dccb1cea2

A HNO_3, czyli „kwas” azotowy(V)? Jest zasadą wobec H_2SO_4, bo przypominam, że to nie jest pojęcie absolutne, tylko zależne od tego jaką reakcję rozpatrujemy. Dochodzimy do sedna. Czy nazwa kwas siarkowy(VI) jest poprawna? Nie. Jest to nazwa zakorzeniona, tradycyjna. Chemicznie H_2SO_4 jest niczym innym jak siarczanem(VI) wodoru. Ale to także nie jest systematyczna nazwa. Jak go więc nazwać właściwie (systematycznie)? Dihydroksy-λ^6-sulfanodion. Brzmi skomplikowanie i zupełnie inaczej niż jesteśmy przyzwyczajeni, prawda? **I nie pojawia się słowo kwas w nazwie.** W ogóle czysty H_2SO_4 jako rozpuszczalnik to ciekawa chemia. A teraz przejdźmy do rzeczy, które powszechnie są uważane o kwasie siarkowym(VI).

Po pierwsze, o samym kwasie uczymy się źle. Nieprawdziwe informacje są podawane przez podręczniki nawet jeśli chodzi o jego mieszalność z wodą! Smutno się człowiekowi robi, gdy czyta, że ktoś z naukowym stopniem z chemii pisze, że maksymalne stężenia H_2SO_4 w wodzie wynosi 96%, a dla HNO_3 68%. Nie. To ograniczenie wynika z metody produkcji i tworzenia mieszanin azeotroponowych z wodą, czego nie będę tutaj omawiał. A nie z rozpuszczalności. Zarówno H_2SO_4 jak i HNO_3 to związki, które bez ograniczeń mieszają się z wodą w temperaturze pokojowej i wyższych od niej. Zatem możemy mieć mieszaninę o składzie np. 90% HNO_3 i 10% wody, albo 99% H_2SO_4 i 1% wody.

A co z tym, że to mocny elektrolit? Nasz H_2SO_4 staje się prawdziwym kwasem w odpowiednim rozpuszczalniku. Może nim być woda – najdostępniejszy na Ziemi rozpuszczalnik. I tutaj trafiamy na kolejne sedno problemu. To na podstawie zachowania w wodzie mówimy, że H_2SO_4 czy HCl są mocnymi elektrolitami. Tak po prostu przyjęto. O tym, że H_2SO_4 jest mocnym elektrolitem mamy prawo powiedzieć tylko wtedy, gdy omawiamy jego wodny roztwór, ewentualnie w innym rozpuszczalniku sprzyjającym dysocjacji. To w wodnym roztworze H_2SO_4 jest mocnym elektrolitem, a nie sam z siebie jego związek. Wszelakie stałe dysocjacji kwasowej czy zasadowej znane z tablic dotyczą rozcieńczonych wodnych roztworów związków, i to jeszcze w 25°C. NIE MOŻNA TYCH WARTOSCI I ZACHOWANIA W WODNYCH ROZTWORACH ODNOSIĆ DO ROZTWORÓW WODNYCH O DUŻYM STĘŻENIU, ANI CZYSTYCH SUBSTANCJI. Tymczasem zobaczmy, na jakie treści skazani są uczniowie, a często i studenci:



Rozcieńczona woda amoniakalna i ciekły amoniak to zupełnie różne rzeczy. Tak samo CH_3COOH a rozcieńczony wodny roztwór CH_3COOH to zupełnie różne rzeczy. Podobnie H_2SO_4 i układy H_2SO_4-H_2O. W wodzie rozpatrujemy K_a dla kwasu octowego czy K_b dla amoniaku. Ale w czystym (100%) kwasie octowym rozpatrujemy jego autodysocjację i iloczyn jonowy dla CH_3COOH, który ma całkowicie inną wartość niż K_a: $2{,}5\cdot10^{-13}$ wobec stałej dysocjacji w wodzie równej $1{,}75\cdot10^{-5}$. W roztworach o dużych stężeniach, np. 80% CH_3COOH w wodzie autodysocjacja zachodzi równolegle z dysocjacją w wodzie i ani K_a, ani iloczyn jonowy nie jest miarodajny. Tablicowe wartości K_a czy K_b są określone dla wodnego środowiska i tylko wtedy pracują – póki woda jest środowiskiem dla procesów zachodzących w roztworze, tzn., póki otoczeniem drobin w roztworze są cząsteczki wody, a nie cząsteczki i jony substancji rozpuszczonej. Możemy powiedzieć, że CH_3COOH jest bardziej zdysocjowany w roztworze o stężeniu 0,05 mol/dm^3 niż w roztworze o stężeniu 0,1 mol/dm^3. Ale nie możemy porównywać kwasu o stężeniu 1% z 96%! Tych 96% to nie jest wodne środowisko, w którym pracuje K_a czy K_b! Tak więc to co mówienie o H_2SO_4 jako elektrolicie mocnym dotyczy wyłącznie rozcieńczonych wodnych roztworów. Dwa, pH wodnego roztworu o st. 0,05 mol/dm^3 nie wynosi 1, jak chcą niektóre podręczniki, które dysocjację H_2SO_4 w wodzie widzą tak:

$$H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

tylko wynosi 1,24, co wynika z faktu, że zachodzi ona etapowo, i tylko na podstawie pierwszego etapu stwierdzamy, że to jest kwas mocny.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

Anion HSO_4^- jest drobiną, która w wodzie jest kwasem średniej mocy (K_a=0,0102).

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Drugi etap dysocjacji zachodzi w wodnym roztworze o stężeniu 0,05 mol/dm^3 w 25°C zaledwie w 15%! A co dopiero, gdy zwiększymy stężenie roztworu?

Pikanterii sprawie dodaje fakt, że kwasem siarkowym powinno się nazywać roztwory H_2SO_4 w wodzie, a nie sam H_2SO_4. Tak jak kwasem solnym jest wodny roztwór HCl, a nie sam HCl. Octem nazywamy wodny roztwór CH_3COOH, a nie sam CH_3COOH – który z jakiegoś powodu zwiemy kwasem octowym (i wracamy do początku tej historii). Taki brak rozróżnienia w nazwie pomiędzy czystym związkiem a jego roztworem potęguje błędne myślenie. Zauważmy, że mówimy o kwasie rozcieńczonym i stężonym, nazywając kwasem siarkowym(VI) mieszaniny H_2SO_4 z H_2O. To samo dotyczy HNO_3 i innych „tradycyjnych” substancji, z etanolem włącznie, gdyż alkoholem nazywamy nie tylko C_2H_5OH, ale też jego mieszaniny z wodą. **Zauważmy niekonsekwencję w nomenklaturze: zasadą sodową nie jest NaOH, tylko wodny roztwór NaOH i mamy wyraźne rozdzielenie pojęć:**

eprasa.pl 7dccb1cea2

Foto – Dreamstime

zasada i wodorotlenek – nawet od uczniów wymaga się odróżniania tych pojęć. Dlaczego dla kwasów nie postąpiono analogicznie i konsekwentnie? Dodam, że to nie jest jedyna niekonsekwencja, która rodzi problemy. Część tych niekonsekwencji dotyczy ogólnie nomenklatury, ale część – wyłącznie polskiej nomenklatury i pewne problemy dotyczą tylko polskiej edukacji. Ale o tym napiszę innym razem. Z tego też powodu kilka razy napisałem, że czysty oznacza 100% kwas, żeby było to jasne, że chodzi o konkretny związek chemiczny, a nie jego mieszaninę z wodą. Nie miałbym tego problemu z NaOH, bo byłby to albo wodorotlenek sodu, albo zasada sodowa sodowa, zależnie od tego, o czym piszę...

Moc kwasu zależy od rozpuszczalnika w jakim się znajdzie. I tak HNO_3 to kwas mocny, jak się uczymy. Ale czy zawsze? Nie. Jest mocnym kwasem w wodzie! Ale już rozpuszczony w etanolu jest kwasem słabym, porównywalnym z kwasem mrówkowym w wodzie. To samo dotyczy H_2SO_4. Stwierdzono, że H_2SO_4 jest kwasem mocnym w acetonitrylu czy w sulfotlenku dimetylu, ale już jon HSO_4^- – kwas średniej mocy w wodzie jest kwasem bardzo słabym we wspomnianych rozpuszczalnikach organicznych i dysocjacja jonów HSO_4^- – jest w układach H_2SO_4 – acetonitryl czy H_2SO_4 – sufoltlenek dimetylu pomijalna.

Czym skutkuje tak wiele niedopowiedzeń + mentalne trwanie w tradycji alchemicznej? W tym, że wiele uczniów czy studentów myśli, że H_2SO_4 to związek w pełni zdysocjowany, bo to mocny elektrolit. Błędnie bierze kowalencyjny (cząsteczkowy!) związek za jonowy. Wiele razy spotkałem się z tym, także wśród swoich kursantów, że mając za zadanie wybrać związki jonowe część ludzi zaznacza HCl i H_2SO_4. A dlaczego? Myślę, że odpowiedź jest jasna. Spójrzmy na fragment raportu CKE o maturze w 2021 roku:

Kolejnym bardzo trudnym zadaniem, z którym na egzaminie z chemii musieli zmierzyć się maturzyści, było zadanie 3. (poziom wykonania – 16 %). Na podstawie informacji wprowadzającej, a także wiedzy i umiejętności, zdający mieli spośród wymienionych substancji wybrać te, w skład których wchodzą jony chlorkowe. Mniej niż jedna piąta zdających poprawnie rozwiązała to zadanie. Szczególnie niepokoi fakt, że dość liczna grupa maturzystów w swoich odpowiedziach nie wybrała i nie podkreśliła wzoru chlorku potasu, ale wielu wybrało gazowy chlorowodór (Przykłady 44.–45.).

Przykład 44.

$HCl\,(g)$ $KCl\,(s)$ $CH_3Cl\,(g)$ $CH_3NH_3Cl\,(s)$ $NaClO\,(s)$ $CaCl_2 \cdot 6H_2O\,(s)$

16% to niewiele… Ten HCl to nie przypadek. Gdyby był H_2SO_4, to też część ludzi by to zaznaczyła. Zwróćmy uwagę, że problem dotyczy nie tylko H_2SO_4 czy HNO_3, ale np. też kwasów karboksylowych. Nazywamy je kwasami, bo wynika to z tradycji. Do tego dodajmy kwasy sulfonowe, sulfinowe, fosfonowe itd… Ponadto kto dziś pamięta, że np. fenol dawniej nazywano kwasem karbolowym, co wynika z kwasowego odczynu karbolu – roztworu fenolu w wodzie. Albo kwas askorbinowy, którego cząsteczka nie ma żadnych grup, które na pierwszy rzut oka kojarzymy z kwasami, a jednak nazywamy go kwasem, bo w wodzie wykazuje kwasowy odczyn. Kwasem jest w wodzie (lub w innych rozpuszczalnikach), a nie sam z siebie! Znowu ta alchemia.

To teraz wróćmy do pytań, o których pisałem na początku: „Dlaczego H_2SO_4 nie tworzy wiązań wodorowych, skoro ma atomy wodoru związane z silnie elektroujemnym atomem tlenu?” i „Dlaczego H_2SO_4 tworzy wiązania wodorowe, skoro jest całkowicie zdysocjowany?” – dwa sprzeczne pytania... Skąd się one biorą i dlaczego się regularnie pojawiają?

H_2SO_4 tworzy wiązania wodorowe pomiędzy swoimi cząsteczkami, bo jest związkiem kowalencyjnym – zbudowanym z cząsteczek, a nie z jonów. Co innego, gdy będzie to rozcieńczony wodny roztwór, w którym cząsteczek H_2SO_4 może nie być. Po prostu widzimy chaos, jaki się wiąże z tym, że edukacja mentalnie jest w XIX wieku. Kto

eprasa.pl 7dccb1cea2

nie odrobił zadania domowego? Uczniów o to nie posądzam, bo nie są winni temu, że podręczniki czegoś nie wyjaśnią, albo wręcz wprowadzają w błąd. Natomiast zadania domowego nie odrobiła część autorów zbiorów zadań.

Jaka jest recepta na zmianę tej sytuacji? Uczyć tak, żeby było dobrze. Wydawanie kolejnych kolorowych podręczników (ale czy lepszych, bo nowszych?) nic nie zmieni, póki nie sięgnie się do źródła problemu. Czyli niedomówień, zdawkowości, jak i tkwieniu edukacji w XIX wieku, czyli w czasach, w których miała prawo funkcjonować teoria Arrheniusa. A system edukacji należy poprawić nie tylko dodając więcej kolorowych obrazków do podręczników. I żeby nie było, pewien podział związków na klasy jest potrzebny, np. sole to potrzebne pojęcie. Trzeba jednak znać ich ograniczenia i wiedzieć, skąd się wzięły, jeśli ma to funkcjonować dobrze i nie wprowadzać zamieszania.

Nie jestem za tym, żeby zamiast nazwy kwas siarkowy(VI) w podręcznikach szkolnych pojawiła się nazwa dihydroksy-λ^6-sulfanodion. Ale chcę, by jakoś odróżniać kwas (czyli roztwór odpowiedniej substancji w wodzie, w którym ta substancja pełni rolę kwasu) od czystej substancji. Jak więc nazwać H_2SO_4 czy HNO_3 jako związek chemiczny w przystępny sposób? Skoro jest zasada i wodorotlenek, to może warto wyróżnić kwas i np.: zakwaśnik? Rezerwuję sobie ten termin.

$H_2SO_4(aq)$ – układy H_2SO_4-H_2O to kwas siarkowy(VI)
H_2SO_4 – czysty związek chemiczny to zakwaśnik siarkowy(VI)
$CH_3COOH(aq)$ – układy CH_3COOH-H_2O to kwas octowy
CH_3COOH – czysty związek chemiczny to zakwaśnik octowy

A co w przypadku stężonego H_2SO_4, czyli mieszaniny H_2SO_4 z wodą, w której H_2O stanowi 4% udziału? Czy wobec mojej propozycji można ją nazwać stężonym kwasem siarkowym(VI)? Można, bo jest to mieszanina, w której H_2SO_4 pełni rolę kwasu wobec drugiego składnika. Tak więc pomimo pewej luźnej propozycji (ale wartej rozważenia, bo nie zawsze warto trwać w tradycji) nazwa stężony kwas siarkowy jest zasadna, bo dotyczy mieszaniny H_2SO_4-H_2O, a nie czystego (100%) związku o wzorze H_2SO_4.

Na sam koniec: o H_2SO_4 myślimy bardzo źle po edukacji chemicznej. Masa ludzi spodziewa się bardzo gwałtownej reakcji po wrzuceniu jakiegoś aktywnego metalu do stężonego H_2SO_4. Ło Panie, co to będzie działo! Pewno nic, tylko uciekać. W końcu to mocny kwas! Tymczasem wrzucamy i co się dzieje? No właśnie – niewiele, co można zobaczyć na filmie **klikając tutaj**. Ale jeszcze polecam zobaczyć ten film, w którym omawiam kwestię reakcji miedzi ze stężonym H_2SO_4 – co o tej reakcji myślimy, a jak to wygląda w rzeczywistości? I znowu edukacja nas oszukała :)

https://www.youtube.com/watch?v=P7Wv3X6LbUM

Artykuł przedrukowany za zgodą Autora z portalu biomist.pl

Mgr Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomist.pl

Olej z… poziomek

Naukowcy z Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu badają właściwości olejów z niekonwencjonalnych źródeł olejarskich. Tym razem pod lupę wzięli olej z poziomki. Okazuje się, że ten mały leśny owoc jest skarbnicą witamin oraz nienasyconych kwasów tłuszczowych.

W przesłanym przez służby prasowe uczelni komunikacie poinformowano, że dr Magdalena Grajzer z Katedry i Zakładu Bromatologii i Dietetyki Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu zbadała bioaktywność oleju z poziomki, tłoczonego na zimno i ekstrahowanego z wykorzystaniem dwutlenku węgla.

„Według wstępnych badań, olej z poziomek okazał się cennym źródłem wielonienasyconych kwasów tłuszczowych o niskim stosunku kwasów z rodzin n-6 do n-3[1]. Współczesne zalecenia żywieniowe wyraźnie wskazują na potrzebę zwiększania spożycia kwasów tłuszczowych z rodziny n-3 w stosunku do n-6. Według polskiej literatury proporcja ta powinna wynosić 1:5 (n3:n6)" – napisano w komunikacie.

Zawartość kwasu alfa linolenowego w tym oleju wynosiła z kolei 41 proc. Kwas alfa linolenowy należy do cennej dla zdrowia grupy wielonienasyconych tłuszczów omega-3. Są one niezbędne do zachowania prawidłowych funkcji organizmu człowieka, który nie jest w stanie wytworzyć ich samodzielnie, dlatego muszą być dostarczane z pożywieniem.

„Oprócz wielonienasyconych kwasów tłuszczowych olej ten jest bogatym źródłem tokoferoli, karotenoidów i steroli – nietłuszczowych substancji bioaktywnych. Wspomniane substancje bioaktywne mają zdolność do +wymiatania+ wolnych rodników. Służą do ochrony organizmu przed procesami nowotworowymi oraz starzeniem. Sterole roślinne z kolei są znane ze swoich właściwości obniżających stężenie cholesterolu. Uważa się, że sterole roślinne wykazują właściwości przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwwrzodowe i przeciwnowotworowe" – powiedziała dr Grajzer.

Wyjaśniła, że kolejnym ważnym krokiem w poznaniu wartości terapeutycznej oleju z poziomki jest zbadanie aktywności biologicznej, z wykorzystaniem badań na liniach komórkowych.

„Oceniając cytotoksyczność, działania przeciwzapalne i biodostępność komórkową olejów można wstępnie ocenić jego terapeutyczne działania w profilaktyce chorób, zwłaszcza cywilizacyjnych" – powiedziała dr Grajzer. (PAP – Nauka w Polsce, autor: Roman Skiba)

1 Nazwa kwasów tłuszczowych n-3 i n-6 pochodzi od numeru węgla, przy którym występuje pierwsze wiązanie podwójne, licząc od metylowego końca łańcucha węglowego (przyp. red.)

eprasa.pl 7dccb1cea2

Odkrycia
Polska Edycja EUCYS

Co robią młodzi naukowcy po lekcjach?

Znamy tegorocznych laureatów konkursu „Odkrycia" – Polska Edycja EUCYS. Trójka będzie reprezentowała Polskę podczas międzynarodowych finałów w Lejdzie.

„Odkrycia" to interdyscyplinarny konkurs naukowy – polska edycja Konkursu Unii Europejskiej dla Młodych Naukowców (European Union Contest for Young Scientists – EUCYS). Od ponad 25 lat prezentowane są w nim najlepsze projekty uczniowskie, które recenzują i oceniają największe autorytety naukowe w naszym kraju.

Laureaci pierwszych nagród „Odkryć" tworzą reprezentację na finały międzynarodowe EUCYS. W tym roku młodzi naukowcy z całego świata spotkają się w niderlandzkiej Lejdzie w dniach 12–18 września. Polskę reprezentować będą:

- **Bartłomiej Bychawski**, uczeń Akademickiego Liceum Ogólnokształcącego Politechniki Wrocławskiej za pracę z dziedziny matematyki: „Szczególne podgrupy skończonego indeksu w grupie warkoczy B3";
- **Gabriela Szczepanik**, uczennica XIV LO im. S. Staszica w Warszawie za pracę z dziedziny biologii: „Charakterystyka preferencji penetrowania pożytku w zależności od jego zróżnicowania gatunkowego przez wybranych przedstawicieli rzędów błonkoskrzydłych, muchówek, chrząszczy i motyli w kontekście działań rewitalizacyjnych przestrzeni zieleni miast i pól uprawnych";
- **Róża Wilkońska**, uczennica I LO im. Marcina Wadowity w Wadowicach za pracę z dziedziny chemii: „Zastosowanie enkapsulacji usieciowanych soli polisacharydowych i miceli jako nośnika hydrofobowych substancji leczniczych".

I nagrodę otrzymał też matematyk Radosław Żak. Równorzędne drugie nagrody trafiły do zespołów: Mikołaja Kłakulaka, Mikołaja Koło i Filipa Szafraniaka – konstruktorów drona z zestawem do reanimacji, Bartosza Kostarczyka, Jana Ignacego Łubińskiego i Roberta Miśkiewicza – twórców ExtremeBox oraz biolożek Olgi Kowalskiej i Marty Luterek. Trzecimi nagrodami jury wyróżniło: zespół chemików – Jakuba Hilusa i Zuzannę Kozłowską, chemika Michała Lipca, matematyka Stanisława Majchrzaka i autorkę pracy z dziedziny medycyny Marcelinę Siwczyk.

Na zgłoszenia do kolejnej edycji *Odkryć* czekamy **w GRUDNIU!** Więcej informacji znajduje się na stronie

www.fundusz.org/odkrycia

Na pytania chętnie odpowiemy pod adresem **konkurs@fundusz.org** lub numerem telefonu **506765578**.

Odkrycia to nie tylko nagrody, ale też:

- **gwarancja rzetelnej oceny i wsparcia merytorycznego** – od recenzji specjalistycznych, przez rozmowy z członkami jury, po konsultacje eksperckie dla autorów prac,
- **możliwość nawiązania cennych kontaktów naukowych** wśród doświadczonych badaczy, ale także rówieśników z pasją,
- **satysfakcja i motywacja** do podążania obraną ścieżką naukową oraz do realizacji samodzielnych projektów badawczych.

Organizatorem *Odkryć* – Polskiej Edycji EUCYS jest KFnRD

Krajowy Fundusz na rzecz Dzieci

Patronatu honorowego konkursowi udzieliła Polska Akademia Nauk

PAN POLSKA AKADEMIA NAUK

Organizację EUCYS w Polsce wspiera Huawei

HUAWEI

eprasa.pl 7dccb1cea2

Barwne kontrasty
reakcja oscylacyjna Briggsa-Rauschera

Marek Ples

Zmiany towarzyszą nam na każdym kroku. Mottem dzisiejszego artykułu będzie poniższy wyjątek z książki australijskiej autorki, pani Canavan.

„Nic nie pozostaje takie samo.
Jedyne, czego można być w życiu pewnym,
to zmiana."

Canavan T., *Kapłanka w bieli*, tłum: Cholewa P.

Szczególną klasą często szalenie efektownych, a przy tym także wręcz fascynujących reakcji chemicznych są te, w czasie których dochodzi do samoorganizacji. Terminem tym nazywa się spontaniczne powstawanie w układzie uporządkowanych struktur lub korelacji czasowych. Procesy prowadzące do tego mogą być natury chemicznej, fizycznej lub mieszanej [1].

Jednym z najwcześniej zbadanych przykładów samoorganizacji jest powstawanie charakterystycznych pierścieni opisanych dokładnie po raz pierwszy w 1896 roku przez Raphaela Eduarda Lieseganga [2].

Zjawiska związane z samoorganizacją występują powszechnie w naturze i – w ostatnich dekadach widzimy to coraz wyraźniej – pełnią najprawdopodobniej doniosłą rolę w wielu procesach biologicznych. Skala zdarzeń, na które wpływ mają fenomeny samoorganizacji jest bardzo szeroka, bo zaczyna się już od mikroświata, kiedy pod uwagę bierzemy spójnie zachowujące się zespoły drobin chemicznych lub nawet pojedyncze cząsteczki, do wręcz kosmicznej, ponieważ to właśnie temu fenomenowi zawdzięczamy najwyraźniej np. pasmową budowę pierścieni okalających planetę Saturn.

Jednym z przejawów samoorganizacji jest istnienie tzw. reakcji oscylacyjnych, które były tak odmienne od znanych wcześniej i uważanych właściwie za jedyne reakcji o monotonicznym charakterze przemian, że początkowo środowisko naukowe wręcz odmawiało uznania ich istnienia. Potwierdzeniem tego może byś przykra historia radzieckiego chemika Borysa Pawłowicza Biełousowa. Chcąc opisać zaobserwowane przez siebie oscylacje w układzie zawierającym kwasy organiczne i katalizowanym przez związku ceru Ce napotkał na niedowierzanie środowiska naukowego i problemy z publikacją wyników swoich prac, co miało tak katastrofalny wpływ na stan nerwowy naukowca, że musiał zasięgać porady lekarskiej [3].

Znane nam współcześnie reakcje oscylacyjne możemy klasyfikować na różne sposoby, często dzieli się je na zachodzące w układach jednorodnych i niejednorodnych. Same oscylacje mogą być czasowe, przestrzenne i przestrzenno-czasowe. Wprowadzanie do dydaktyki eksperymentów związanych z tego rodzaju egzotycznymi reakcjami może wydawać się nieco ryzykowne. Warto wziąć jednak pod uwagę, że mimo często bardzo skomplikowanego w szczegółach mechanizmu, pozwalają one na zaciekawienie tematyką kinetyki chemicznej. Jest to wielką pomocą dydaktyczną, zwłaszcza, że wspomniany dział chemii bywa często uznawany przez uczniów i studentów – a bywa też, że i nauczycieli – za jednocześnie mało ciekawy i trudny.

Reakcją oscylacyjną, która szczególnie dobrze nadaje się do celów dydaktycznych i pokazowych, jest reakcja Briggsa-Rauschera. W jej trakcje dochodzi do bardzo kontrastowych przemian barwnych [4].

Doświadczenie

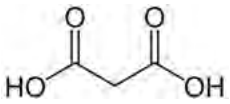
Aby przeprowadzić doświadczenie potrzebujemy:

- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 stężony,
- jodan potasu KIO_3,
- kwas malonowy $C_3H_4O_4$,
- siarczan manganu(II) w postaci monohydratu $MnSO_4 \cdot H_2O$,
- nadtlenek wodoru H_2O_2 30%,
- skrobia.

Jodan potasu w warunkach normalnych jest białym ciałem stałym, umiarkowanie rozpuszczalnym w wodzie. Nie posiada zapachu. W temperaturze topnienia rozkłada się z wydzieleniem jodu. Jest dosyć dobrym utleniaczem – reaguje z materiałami łatwopalnymi, czasem wręcz wybuchowo. Jodan potasu stosowany jest powszechnie do jodowania soli kuchennej, w której jednak jego koncentracja jest bardzo niska. Jest także stosowany w leczeniu przypadków wchłonięciu radioaktywnego jodu w celu jego wyparcia z tarczycy.

Kwas malonowy lub – stosując nazewnictwo systematyczne – kwas propanodiowy, to organiczny związek chemiczny z grupy kwasów dikarboksylowych (Rys.1). Jego sole i estry są nazywane malonianami, a nazwa pochodzi od łacińskiego słowa *malum* oznaczającego jabłko. Silnie drażni skórę i błony śluzowe. Jego moc jest zbliżona do mocy kwasu octowego. W warunkach normalnych jest białą substancją krystaliczną.

Monohydrat siarczanu(VI) manganu(II) w warunkach normalnych jest ciałem stałym, krystalicznym, o delikatnie



Rys.1 – Wzór strukturalny kwasu malonowego

eprasa.pl 7dccb1cea2

Fot. 1 – Skrobia ziemniaczana

Fot. 2 – Roztwór skrobi

Fot. 3 – Roztwór skrobi z dodatkiem jodu

różowej barwie. Dobrze rozpuszcza się w wodzie i wykazuje właściwości higroskopijne. Temperatura topnienia tego związku wynosi 57–117°C, co jest spowodowane stopniową utratą wody krystalicznej. Sól bezwodna topi się natomiast dopiero w temperaturze 700°C.

Trzeba pamiętać, że kwas siarkowy(VI) oraz nadtlenek wodoru są silnie żrące i powodują ciężkie oparzenia. Jodan potasu i siarczan manganu(II) są toksyczne, a kwas malonowy ma działanie drażniące. Trzeba zachować ostrożność i stosować środki ochrony osobistej, jak zawsze zresztą przy pracy w laboratorium!

Ostatnią substancją jakiej potrzebujemy jest skrobia. Najwygodniej byłoby użyć tzw. skrobi rozpuszczalnej, ale w razie jej braku możemy wykorzystać zwykłą skrobię (mąkę) ziemniaczaną (Fot. 1).

Roztwór skrobi ziemniaczanej przygotowujemy w prosty sposób, rozprowadzając w kilkunastu centymetrach sześciennych zimnej wody destylowanej szczyptę tej substancji, a następnie zalewając ją 200 cm^3 wody podgrzanej bezpośrednio przedtem do wrzenia. Po ostudzeniu roztwór należy przesączyć, zbierając klarowną lub nieco mętną ciecz (Fot. 2).

O tym, że roztwór jest przygotowany prawidłowo możemy się przekonać, dodając do niego kilka kropli jodyny (alkoholowego roztworu jodu lub jodu w wodnym roztworze jodku potasu KI) – ciecz powinna wtedy przybrać charakterystycznie granatową, prawie czarną barwę (Fot. 3).

Przystępując do właściwego doświadczenia musimy przygotować trzy roztwory:

A – 4,3 g jodanu potasu rozpuścić w 80 cm^3 wody, dodać 0,45 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) i uzupełnić wodą do 100 cm^3,

B – 1,56 g kwasu malonowego i 0,34g monohydratu siarczanu(VI) manganu(II) rozpuścić w 50 cm^3 wody i uzupełnić roztworem skrobi do 100 cm^3,

C – 40 cm^3 nadtlenku wodoru 30% uzupełnić wodą do 100 cm^3.

Fot. 4 – Mieszanina roztworów A i B

Fot. 5 – Mieszanina roztworów A, B i C jako gotowy układ reakcyjny

eprasa.pl 7dccb1cea2

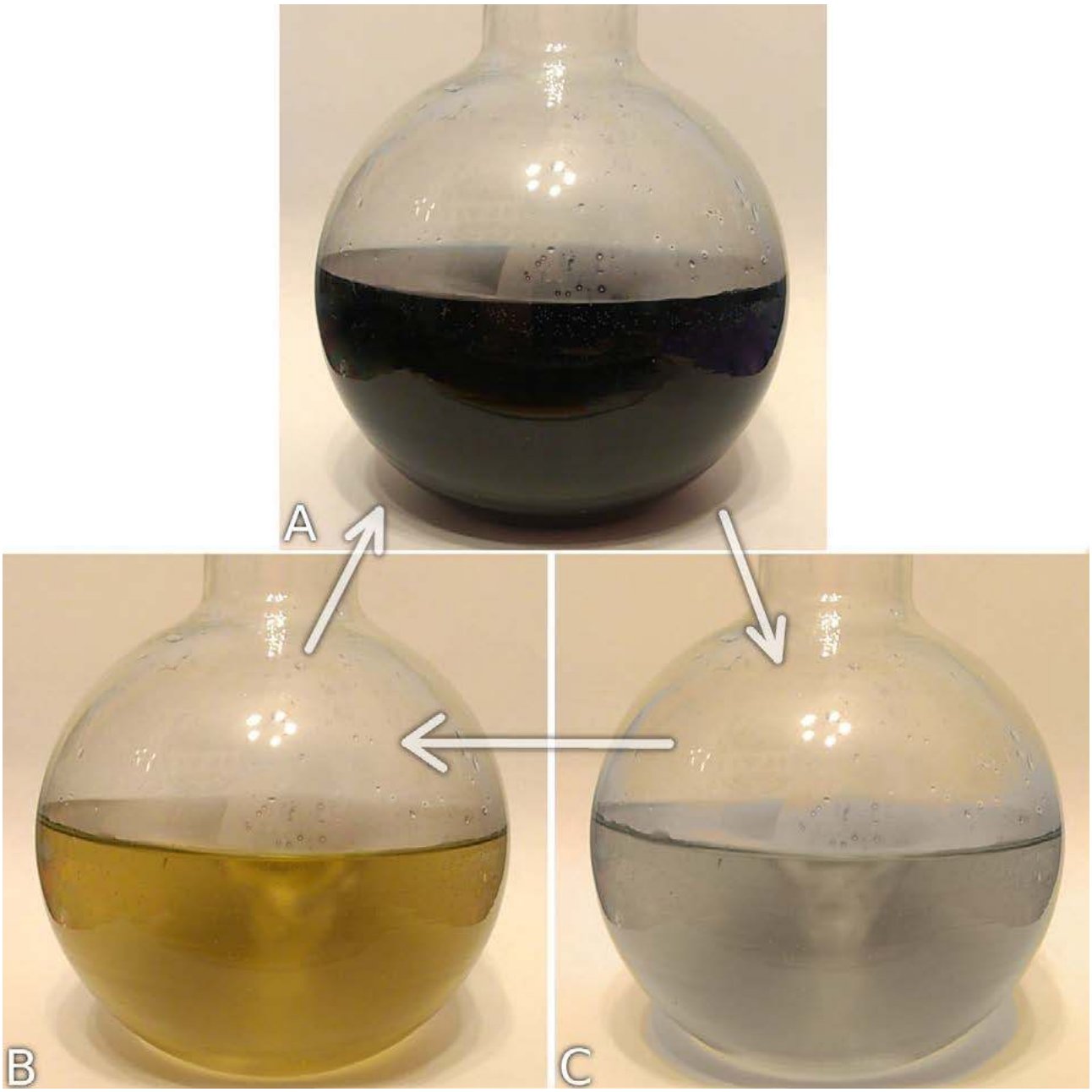
Do przygotowania roztworów trzeba oczywiście wykorzystać wodę destylowaną lub demineralizowaną, ponieważ nie może ona zawierać jonów chlorkowych Cl^-, będących inhibitorami opisywanej reakcji. Proces jest skalowalny, to znaczy można dostosować objętość układu reakcyjnego do swoich potrzeb, odpowiednio zmniejszając lub zwiększając proporcjonalnie ilości reagentów. Dla podanych ilości powinniśmy zaobserwować przynajmniej kilka, kilkanaście cykli spontanicznych przemian barwnych – w razie potrzeby wydłużenia procesu warto przeskalować potrzebne ilości substancji [5].

W momencie rozpoczęcia pokazu wszystkie roztwory powinny mieć temperaturę pokojową lub nieco niższą. Początkowo wszystkie roztwory są bezbarwne, jedynie ten zawierający skrobię może być nieco mętny.

Podczas reakcji trzeba zapewnić dokładne wymieszanie roztworów – przydatne jest mieszadło magnetyczne. **Roztwory muszą być dodawane w podanej kolejności!**

Do naczynia umieszczonego na mieszadle zlewamy razem roztwory A i B – ich mieszanina także jest bezbarwna (Fot. 4).

Po chwili, podczas której oba roztwory powinny się jak najdokładniej wymieszać, dodajemy do naczynia także roztwór C – pociąga to za sobą praktycznie natychmiastową zmianę barwy na wyraźnie żółtą (Fot. 5).



Fot. 6 – Chemiczne oscylacje barwne; A – faza granatowego roztworu, B – faza żółtawego roztworu, C – faza bezbarwnego roztworu

eprasa.pl 7dccb1cea2

Nie powinniśmy się jednak przyzwyczajać do tej konkretnej barwy, ponieważ już po chwili cała objętość roztworu w mgnieniu oka stanie się granatowa, prawie czarna (Fot. 6A).

Po pewnym czasie roztwór odbarwia się (Fot. 6C), następnie nabiera żółtego zabarwienia (Fot. 6B), po czym znowu następuje barwa granatowa i cykl się zamyka.

Okres zmian barwnych może wynosić od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund, w zależności od temperatury roztworów i staranności odważenia składników.

Oscylacje po pewnym czasie słabną i zatrzymują się – roztwór pozostaje w fazie o barwie granatowej i daje się wyczuć charakterystyczna, drażniąca woń pierwiastkowego jodu.

Wyjaśnienie

Podtytuł niniejszego artykułu jest nieco przekorny, ponieważ o ile prezentowane reakcje chemiczne są nieskomplikowane w przygotowaniu, to wyjaśnienie ich dokładnego mechanizmu nie jest już takie proste, a na pewno wykracza w pewnych aspektach znacznie poza zakres wiedzy ucznia, czy nawet studenta. Wystarczy powiedzieć, że wiele modeli tego typu procesów zakłada, że w układzie zachodzi jednocześnie nawet kilkadziesiąt wzajemnie na siebie wpływających reakcji chemicznych. Z tego powodu poniżej przedstawię jedynie najważniejsze z nich.

W czasie reakcji jony jodanowe(V) ulegają redukcji do kwasu jodowego(I) HIO pod wpływem nadtlenku wodoru, przy czym następuje wydzielanie wolnego tlenu w myśl równania:

$$IO_3^- + 2H_2O_2 + H^+ \rightarrow HIO + 2H_2O + 2O_2$$

Wspomniany kwas reaguje dalej z nadtlenkiem wodoru, dzięki czemu powstają jony jodkowe:

$$HIO + H_2O_2 \rightarrow I^- + H^+ + H_2O + O_2$$

Co ciekawe, jony jodkowe reagują dalej z kwasem jodowym(I) według:

$$HIO + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$$

W wyniku tej reakcji uzyskujemy pierwiastkowy jod. Opisane procesy powodują zabarwienie roztworu na zaobserwowany, żółty kolor. Wolny jod reaguje z kolei z jonami jodkowymi, przechodząc w jon trójjodkowy:

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$$

Właśnie trójjodki tworzą ze skrobią granatowy kompleks.

Zauważmy jednak, że równolegle trwa ciągle reakcja jodu z kwasem malonowym:

$$I_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow ICH(COOH)_2 + H^+ + I^-$$

Kolejną reakcją zużywającą pierwiastkowy jod jest:

$$5H_2O_2 + I_2 \rightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

W wyniku obu reakcji zużywany jest pierwiastkowy jod, co prowadzi do zaniku granatowego kompleksu, a jednocześnie na powrót powstają jony jodanowe(I).

Przedstawione reakcje pozwalają na wytłumaczenie zmian barwnych podczas reakcji, ale nie mówią, dlaczego powstają oscylacje zamiast monotonicznych zmian stężeń reagentów. Dokładne wytłumaczenie wybiega poza ramy niniejszego opracowania, warto jednak wiedzieć, że duże znaczenie mają tu procesy katalityczne i autokataliczne.

Powyższy przepis na reakcję Briggsa-Rauschera został sprawdzony przeze mnie i wielokrotnie wypróbowany własnoręcznie. Istnieją też oczywiście i inne, które można wypróbować z jak najlepszym skutkiem, także takie, w których kwas siarkowy(VI) zastąpiono np. kwasem chlorowym(VII) $HClO_4$ [6].

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

Literatura:

[1] Bray W. C., *A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis*, Journal of the American Chemical Society, 1921, 43(6), str. 1262-1267
[2] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Lieseganga*, Chemia w Szkole, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19
[3] Gudowska-Nowak E., *Reakcje oscylacyjne*, Foton, (90) 2005, str. 16-19
[4] Briggs T.S., Rauscher W.C., *An Oscillating Iodine Clock*, Journal of chemical Education, 1973, 50, str. 496
[5] *Recreating the Briggs-Rauscher oscillating reaction*, w serwisie: https://www.youtube.com, dostępne online: https://www.youtube.com/watch?v=SCoLMfplVW [dostęp: 16.05.2022]
[6] Orlik M. *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996, str. 338

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Mykotoksyny
- Zadania z 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Foto – Adobe Stock

eprasa.pl 7dccb1cea2

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

68. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

Barwy związków kompleksowych

Kompleksy miedzi charakteryzują się bardzo wysoką zmiennością kolorów. Kolor zależy od stopnia utlenienia centralnego jonu miedzi, geometrii kompleksu, rodzaju liganda, a nawet temperatury, w której dany kompleks jest badany.

Oktaedryczny kompleks Cu(II) z sześcioma cząsteczkami wody (ligandami słabego pola) absorbuje światło czerwone o długości fali ok. 610 nm. Dodanie amoniaku (liganda, który powoduje większe rozszczepienie orbitali typu *d*) do tego kompleksu powoduje powstanie oktaedrycznego kompleksu $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ o innej barwie.

Polecenia:

a. Jakiego koloru jest kompleks $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$?

b. Zakładając poprawność prostej teorii pola krystalicznego (takiej jak przedstawionej w folderze, zakładającej tylko dwa schematy rozszczepień w zależności od tego, czy geometria kompleksu jest oktaedryczna czy tetraedryczna), naszkicuj schemat rozszczepienia orbitali 3*d* jonu centralnego w kompleksach $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ oraz $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, przedstaw obsadzenie jego orbitali 3*d* elektronami. Na podstawie tych schematów odpowiedz na pytanie, czy wartości momentów magnetycznych tych kompleksów będą takie same (lub bardzo podobne) czy różne? Odpowiedź uzasadnij.

c. W rzeczywistości schematy rozszczepień orbitali 3*d* w kompleksach $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ oraz $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ są inne niż wynikające prostej teorii pola krystalicznego. Co ciekawe dla obydwu tych kompleksów schematy te są podobne, ale są wynikiem dwóch różnych zjawisk. Podaj, jakie to zjawiska i jakie są przyczyny ich wystąpienia.

d. Absorpcji światła o jakiej barwie można oczekiwać dla kompleksu $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ i jaką barwę ma ten kompleks? Odpowiedź krótko uzasadnij na podstawie długości fali absorbowanej przez ten kompleks w porównaniu z $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

e. Ile jest różnych izomerów kompleksu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, a ile kompleksu $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$? Naszkicuj wszystkie izomery tych dwóch kompleksów.

Jony $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ tworzą się także często w roztworach praktycznie bezwodnych (np. rozpuszczalnikach organicznych), ponieważ całkowite usunięcie z nich wody jest trudne. W takim przypadku stopniowe dodawanie jonów Cl^- powoduje zmianę barwy roztworu zawierającego jony miedzi, która jest wynikiem tworzenia się nowych kompleksów opisanych następującymi równowagami chemicznymi:

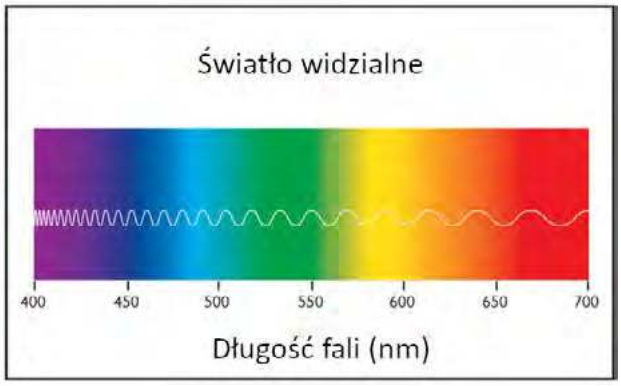
$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows [CuCl(H_2O)_5]^+ + H_2O$$

$$[CuCl(H_2O)_5]^+ + Cl^- \rightleftarrows Cu(Cl)_2(H_2O)_2 + 3H_2O$$

$$Cu(Cl)_2(H_2O)_2 + Cl^- \rightleftarrows [Cu(Cl)_3H_2O]^- + H_2O$$

$$[Cu(Cl)_3H_2O]^- + Cl^- \rightleftarrows [Cu(Cl)_4]^{2-} + H_2O$$

f. Wiedząc, że jon chlorkowy jest ligandem słabego pola, narysuj schemat rozszczepienia orbitali (wraz z obsadzeniem elektronami) w każdym z tych czterech nowych kompleksów oraz w kompleksie $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ na tej samej skali energii. Uwzględnij schematycznie różnice w energii pomiędzy orbitalami oraz załóż poprawność prostej teorii pola krystalicznego.
Na tej podstawie zaproponuj barwy, jakich należy oczekiwać w przypadku każdego z tych kompleksów, gdyby o barwie roztworu decydowało wyłącznie rozszczepienie w ich jonach centralnych orbitali 3*d*?



ZADANIE 2

Struktury związków uranu

Uran na +6 stopniu utlenienia tworzy liniowe kationy uranylowe(VI), które są twardymi kwasami Lewisa i mogą wiązać kolejne ligandy w płaszczyźnie ekwatorialnej, tj. płaszczyźnie prostopadłej do prostej łączącej atomy tlenu i uranu. Rozpuszczenie fluorku uranylu(VI) UO_2F_2 w bez-

eprasa.pl 7dccb1cea2

wodnym, ciekłym amoniaku w temperaturze −40°C prowadzi do związku **A**. Związek ten jest zbudowany z elektrycznie obojętnych cząsteczek i jest solwatem (amoniakatem) o stosunku molowym 1:1. W płaszczyźnie ekwatorialnej znajdują się dwa rodzaje ligandów. Zawartość uranu w tym związku wynosi 63,3%$_{mas}$.

Polecenia:

a. Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Przedstaw tok rozumowania i stosowne obliczenia.

b. Drobiny związku **A** wykazują izomerię geometryczną. Naszkicuj wszystkie możliwe izomery tych drobin. Możesz pominąć na rysunkach atomy wodoru.

Jodek uranu(III) UI_3 zmieszano z amidkiem pewnego litowca **X**NH_2 w stosunku molowym 1:5 i rozpuszczono w około 10 ml ciekłego amoniaku. Mieszanina reakcyjna na początku była brązowa, a później zmieniła kolor na niebieski, wynikający z obecności solwatowanych elektronów. Następnie wydzielał się palny, bezwonny gaz, roztwór odbarwił się i wytrącił się brązowy polikrystaliczny osad, który poddano rentgenowskiej analizie dyfrakcyjnej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie Cu$K\alpha_1$ o długości fali λ = 1,5406 Å) w zakresie kątów 2θ do 35° zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz trzy słabe niezidentyfikowane refleksy. Refleksy występowały dla kątów 2θ (1) 10,012°, (2) 15,670°, (3) 18,114°, (4) 20,927°, (5) 24,210°, (6) 25,725°, (7) 28,342°, (8) 29,234°, (9) 30,264°, (10) 31,644° i (11) 34,503°. Jeden z powstałych związków (faza **B**) ma strukturę typu NaCl, zaś drugi (faza **C**) ma strukturę wywodzącą się ze struktury typu antyfluorytu. W obu związkach występują takie same kationy, a w związku **C** występują homoleptyczne aniony kompleksowe, tj. aniony zawierające tylko jeden rodzaj ligandów, o liczbie koordynacyjnej 6. Zawartość pierwiastka **X** w fazie **C** wynosi około 33,8 %$_{mas}$.

Polecenia:

c. Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz, podaj ich wskaźniki i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **B** i **C**.

d. Na podstawie wartości parametru komórki elementarnej odpowiedniego związku i podanych niżej wartości promieni jonowych zidentyfikuj pierwiastek **X**.

e. Podaj wzory związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij.

f. Zapisz równanie reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy UI_3 i **X**NH_2 opisanej w zadaniu. Zapisz również równania reakcji połówkowych *redoks*.

g. Naszkicuj komórki elementarne związków **B** i **C**. Na rysunkach uwzględnij wszystkie atomy poza atomami wodoru. Uwzględnij fakt, że ewentualne wiązania kowalencyjne występujące w jonach tworzących te związki ułożone są równolegle lub prostopadle do krawędzi komórek elementarnych.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol^{-1}):
H – 1,008; Li – 6,94; N – 14,01; O – 16,00; F – 19,00; Na – 22,99; Cl – 35,45; K – 39,10; Rb – 85,47; Cs – 132,9; I – 126,9; Fr – 223; U – 238,0.

Promienie jonowe przy różnych liczbach koordynacyjnych w Å (1 Å = 10^{-10} m):

jon/LK	**4**	**6**	**8**
Li^+	0,59	0,76	0,92
Na^+	0,99	1,02	1,18
K^+	1,37	1,38	1,51
Rb^+	–	1,52	1,61
Cs^+	–	1,67	1,74
Fr^+	–	1,80	–
I^-	–	2,20	–

Zadanie 3
Wiek Księżyca

Ludzie od dawna zastanawiali się nad tym, jak stare są skały, z których zbudowany jest Księżyc. Przypuszczano, że wiek naszego naturalnego satelity może być zbliżony do wieku Ziemi. Od końca lat 60-tych ubiegłego stulecia mają miejsce wyprawy na Srebrny Glob, których jednym z celów jest pobieranie próbek skał. Próbki te są poddawane szczegółowej analizie fizykochemicznej, a ich wiek obliczany jest z wykorzystaniem dostępnych metod datowania izotopowego, w tym opierających się na analizie zawartości izotopów, które powstały w wyniku rozpadów aktynowców – uranu i plutonu.

Datowanie Pu – Xe

Jednym ze sposobów określania wieku skał jest pomiar zawartości w analizowanej próbce trwałego izotopu ksenonu-136. Izotop ten może powstawać w wyniku spontanicznego rozszczepienia (SF) jąder niektórych pierwiastków. Okazuje się, że zarówno $^{238}_{92}U$ jak i $^{244}_{94}Pu$ oprócz tego, że ulegają rozpadom alfa (α), mogą być opisywane pod kątem ich spontanicznego rozszczepienia. Wydajności powstawania ^{136}Xe, w procesie (SF), oznacza się jako $\eta_{Xe\text{-}136}$. Okresy półtrwania ze względu na spontaniczne rozszczepienie dla ^{238}U czy ^{244}Pu są zdecydowanie dłuższe niż ich odpowiednie okresy półtrwania ze względu na rozpady alfa. Dlatego też izotopy te są klasyfikowane jako izotopy alfa promieniotwórcze, a ich zanik, właśnie dla tej przemiany jądrowej (α), opisywany jest kinetyką pierwszego rzędu.

Charakterystyka wybranych izotopów plutonu i uranu:

Izotop (X)	$T_{1/2}(\alpha)$ / lata	Sposób przemiany (podany w % całkowitej liczby zachodzących rozpadów)	
		przemiana alfa	spontaniczne rozszczepienie
^{238}U	$4{,}468\times10^9$	~100	$5{,}45\cdot10^{-5}$
^{244}Pu	$8{,}08\times10^7$	99,879	0,121

eprasa.pl 7dccb1cea2

W wyniku przemiany alfa powstaje więc także gazowy hel. Ze względu na relatywnie krótki okres półtrwania izotopu ^{244}Pu (w porównaniu do wieku Księżyca), jego zawartość w badanym materiale (pobranym z Księżyca) nie jest już mierzalna. Był on jednak obecny w momencie formowania się skał.

Uproszczony model datowania bardzo starych materiałów uwzględnia liczbę powstałych (obecnie obserwowanych) atomów ksenonu-136, $N^{\text{obecnie}}_{136_{\text{Xe(U)}}}$, (w wyniku spontanicznego rozszczepienia uranu-238) powiązaną z liczbą atomów uranu-238, $N^{\text{obecnie}}_{238_{\text{U}}}$, stałą rozpadu dla danego procesu, λ, – (SF) i (α) oraz wiekiem skały, t,:

$$N^{\text{obecnie}}_{136_{\text{Xe(U)}}} = N^{\text{obecnie}}_{238_{\text{U}}} \cdot \left[\mathrm{e}^{\left(\lambda_{238_{\text{U}}}(\alpha)\cdot t\right)} - 1 \right] \cdot \left[\frac{\lambda_{238_{\text{U}}}(\text{SF})}{\lambda_{238_{\text{U}}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe-136(U)}}}{100\%}$$

Liczbę powstałych atomów ksenonu-136, w wyniku spontanicznego rozszczepienia plutonu-244, można obliczyć znając początkową liczbę atomów tego izotopu, $N^{0}_{244_{\text{Pu}}}$, jego λ-(SF) i (α) oraz $\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}$:

$$N^{\text{obecnie}}_{136_{\text{Xe}}(\text{Pu})} = N^{0}_{244_{\text{Pu}}} \cdot \left[\frac{\lambda_{244_{\text{Pu}}}(\text{SF})}{\lambda_{244_{\text{Pu}}}(\alpha)} \right] \cdot \frac{\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}}{100\%}$$

Analogicznie jak dla ksenonu-136, można obliczyć liczbę powstałych atomów trwałego izotopu ^{86}Kr, $N^{\text{obecnie}}_{86_{\text{Kr}}(\text{Pu})}$. Izotop ten powstaje także w wyniku spontanicznego rozszczepienia jąder plutonu-244. W powyższym równaniu, zamiast $\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}$ oraz $N^{\text{obecnie}}_{136_{\text{Xe}}(\text{Pu})}$ występują odpowiednio $\eta_{\text{Kr-86(Pu)}}$ i $N^{\text{obecnie}}_{86_{\text{Kr}}(\text{Pu})}$.

W przypadku ^{244}Pu, wydajność powstawania ^{136}Xe ($\eta_{\text{Xe-136(Pu)}}$) w wyniku spontanicznego rozszczepienia jest na poziomie 6,3%. Dla ^{86}Kr parametr $\eta_{\text{Kr-86(Pu)}}$ jest równy 1,2%. Wydajność powstawania ^{136}Xe ($\eta_{\text{Xe-136(U)}}$) w wyniku spontanicznego rozszczepienia jąder ^{238}U równa się natomiast 5,8%.

W próbce przywiezionej z misji księżycowej Łuna 20 oznaczono zawartość $^{136}_{\text{SF}}$Xe powstałego z rozszczepienia jąder ^{238}U i ^{244}Pu. Wyniosła ona $110\cdot10^{-12}$cm^3/(g skały) w warunkach 0°C i 1013 hPa. Zmierzona zawartość uranu-238 w tej próbce była równa 0,5 µg/(g skały). Izotop ten był w równowadze promieniotwórczej z izotopami potomnymi występującymi w jego szeregu promieniotwórczym. W próbce tej nie stwierdzono występowania izotopów plutonu. Proporcja liczby atomów ^{244}Pu:^{238}U, przeliczona na moment powstania skały księżycowej, wynosiła 0,015.

Polecenia:

a. Oblicz okresy półtrwania jąder ^{238}U oraz ^{244}Pu związane z ich spontanicznym rozszczepieniem.

b. Oblicz wiek skały księżycowej, zakładając, że cały podany w treści zadania $^{136}_{\text{SF}}$Xe powstał tylko z ^{244}Pu.

c. Oznaczony precyzyjnie, poprzez datowanie Pu-Xe, wiek analizowanej skały księżycowej, równy jest 4,59 mld lat. Oblicz, jaki procent (% atomowe) podanej zawartości ksenonu-136 stanowi ten powstały z rozszczepienia jąder uranu-238.

d. Znając dokładny wiek skały księżycowej oraz uwzględniając zawartość uranu-238 w próbce, oblicz liczbę atomów plutonu-244 zawartych w 1 g skały, w momencie jej formowania się.

Pluton-244 zapoczątkowuje pewien szereg promieniotwórczy, który kończy się na izotopie $^{208}_{82}$Pb. Przyjmij, że w szeregu tym obserwowane są tylko 2 rodzaje przemian promieniotwórczych. Występuje w nim tylko jeden izotop, $^{232}_{90}$Th, którego okres półtrwania ($T_{1/2}$ = 1,39×10^{10} lat) jest dłuższy od okresu półtrwania $^{244}_{94}$Pu.

W badanej próbce oznaczona współcześnie liczba atomów $^{232}_{90}$Th stanowi 80% początkowej (w momencie formowania się skały) liczby atomów $^{244}_{94}$Pu. Wszystkie inne lżejsze izotopy następujące po torze-232 są krótkożyciowe. W szeregu tym nie obserwuje się już izotopów pierwiastków o liczbach atomowych większych od 90.

e. Oblicz, ile razy objętość zajmowana przez gazy szlachetne (łącznie He+Kr+Xe) powstałe w wyniku przemian jądrowych związanych tylko z plutonem-244 i z izotopami znajdującymi się w jego szeregu promieniotwórczym jest większa od podanej w treści zadania całkowitej objętości ksenonu-136, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury?
Przyjmij masę skały księżycowej równą 1 g. Załóż, że oznaczony w próbce tor-232 pochodzi tylko z rozpadów promieniotwórczych zapoczątkowanych przez pluton-244. Wpływ procesu spontanicznego rozszczepienia (SF), na ilość helu i innych izotopów pierwiastków w próbce jest pomijalnie mały. Wiek skały księżycowej jest równy 4,59 mld lat, a ilość plutonu-244 jest taka, jaka została obliczona w pkt. ***d***.

f. Załóżmy, że pluton-244 występuje w postaci jonów plutonylowych(VI) (ich budowa jest analogiczna do budowy jonów uranylowych(VI)). Ulega on przemianie alfa do izotopu X, który to następnie ulega przemianie beta minus do izotopu Y. Na którym stopniu utlenienia będą występować atomy izotopu pierwiastka Y w powstałym jonie? Odpowiedź uzasadnij.
Załóż, że stopień utlenienia powstających atomów izotopu X jest trwały, to znaczy, że od momentu ich powstania z plutonu-244 aż do rozpadu do Y, nie ulega on zmianie.

Uwaga: ***Pamiętaj, aby rozwiązując zadanie przedstawić swój tok rozumowania!***

Podczas obliczeń przyjmij przybliżone masy molowe izotopów pierwiastków podane w g·mol^{-1}: $M_{244_{\text{Pu}}} = 244{,}06$; $M_{238_{\text{U}}} = 238{,}05$; $M_{232_{\text{Th}}} = 232{,}04$; $M_{136_{\text{Xe}}} = 135{,}91$; stała gazowa: $8{,}3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; stała Avogadra: $6{,}022\cdot10^{23}$ atomów·mol^{-1}

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe.

Proces spontanicznego rozszczepienia można przykładowo zobrazować rozważając rozpad kalifornu-252, zapisując następujące równanie:

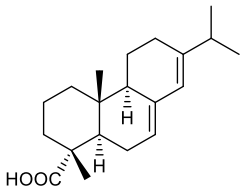
$$^{252}_{98}\text{Cf} \rightarrow {}^{140}_{54}\text{Xe} + {}^{108}_{44}\text{Ru} + 4\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Rozwiązując zadanie przyjmij, że wpływ powstających neutronów w procesie spontanicznego rozszczepienia jąder $^{238}_{92}$U jak i $^{244}_{94}$Pu, które mogą powodować rozszczepienie innych jąder, jest pomijalnie mały.

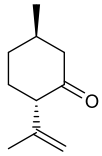
eprasa.pl 7dccb1cea2

Zadanie 4
Salvus znaczy zdrowy

Pewien gatunek szałwii (*Salvia*), występujący naturalnie w centralnej Turcji, jest źródłem analogów kwasu abietynowego (**A**). Synteza totalna jednego z takich dwuterpenów rozpoczyna się od izopulegonu (**B**), a na etapie indukowanym mikrofalami następują po sobie trzy kolejne reakcje o mechanizmie elektrocyklicznym: reakcja Cope'a, reakcja Claisena oraz reakcja enowa z udziałem grupy karbonylowej.



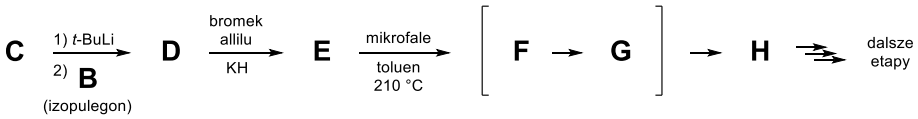
kwas abietynowy (**A**)



izopulegon (**B**)

Polecenie:

a. Narysuj struktury związków **C**-**H** biorących udział w przemianach przedstawionych na poniższym schemacie. Uwzględnij konfigurację wiązań C=C oraz centrów stereogenicznych (np. jako formy krzesłowe pierścieni w uprzywilejowanych konformacjach lub stosując kliny i linie przerywane, jak we wzorach **A** i **B**).



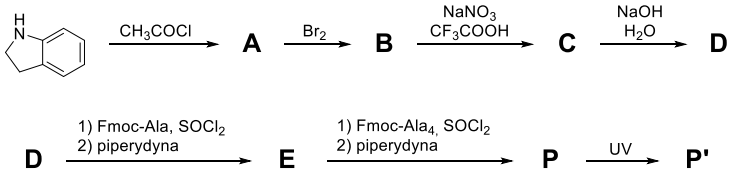
Informacje dodatkowe:

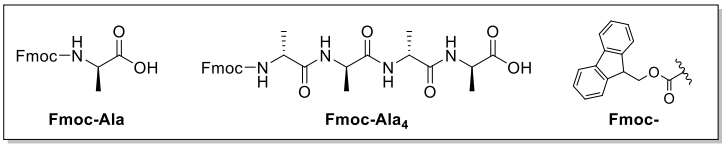
- związek **C** ($C_{10}H_{21}OSiBr$) można otrzymać z (*E*)-but-2-en-1-olu w sekwencji reakcji: 1) Br_2, 2) LDA, 3) TBSCl/amina (jako zasada), przy czym etap drugi (eliminacja HBr) przebiega stereospecyficznie według mechanizmu E2, tworząc produkt, w którym do jednego atomu węgla wiązania C=C przyłączona jest grupa metylowa i atom bromu,
- konfiguracja centrum stereogenicznego, które tworzy się na etapie addycji **C→D**, wynika z efektu sterycznego grupy izopropenylowej (propen-2-ylowej) i jest zachowana (w sensie względnej orientacji podstawników) w związku **H**,
- reakcje o mechanizmie elektrocyklicznym (**E→H**) przebiegają poprzez sześcioczłonowy stan przejściowy: w reakcji Cope'a (przegrupowanie [3,3] sigmatropowe) tworzą go atomy węgla, w reakcji Claisena (przegrupowanie [3,3] sigmatropowe) atomy węgla i tlenu, a w reakcji enowej (wariant addycji o mechanizmie uzgodnionym) atomy węgla, tlenu i wodoru,
- związek **H** zawiera w cząsteczce egzocykliczną grupę metylenową ($=CH_2$).

Objaśnienia skrótów: LDA – diizopropyloamidek litu, $(i\text{-}C_3H_7)_2NLi$
TBSCl – chlorek *tert*-butylodimetylosililowy, $(t\text{-}C_4H_9)(CH_3)_2SiCl$

Zadanie 5
Fotochemiczna cyklizacja peptydu

Cykliczne peptydy (zarówno te naturalne, jak i syntetyczne) wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną, od właściwości przeciwbakteryjnych, przez immunosupresyjne, po przeciwnowotworowe. Ze względu na ich szczególną budowę i wynikające z niej właściwości konformacyjne oraz możliwość przyłączania różnych aminokwasów, są one dobrymi kandydatami na leki. Główną przeszkodą w opracowywaniu nowych terapeutyków tej klasy jest trudność syntezy, w szczególności na etapie makrocyklizacji oligopeptydów. Ciekawym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie fotolabilnego amidu **P** – fragmentu oligopeptydowego i pochodnej indoliny – do aktywacji grupy karboksylowej za pomocą światła ultrafioletowego. Proces ten prowadzi do cyklizacji oligopeptydu poprzez utworzenie wiązania amidowego (peptydowego). Ścieżkę syntezy cyklicznego pięciopeptydu **P′** ilustruje powyższy schemat.





Informacje dodatkowe:

- W reakcji prowadzącej do związku **B** powstaje produkt podstawiony przy mniej zatłoczonym atomie węgla.
- Związek **C** scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR i spektrometrii mas: ^{1}H NMR δ = 7,76 (s, 1H), 7,52 (s, 1H), 4,23 (t, ^3J = 8,0 Hz, 2H), 3,22 (t, ^3J = 8,0 Hz, 2H), 2,25 (s, 3H);
  MS(ESI) $[M+H^+]$ m/z = 285 (+ sygnał o m/z= 287 i porównywalnej intensywności).
- Fmoc – jest grupą ochronną, która może być usunięta w środowisku zasadowym, np. za pomocą piperydyny.
- Podczas naświetlania związku **C** (analogicznie dla **E** i **P**) promieniowaniem ultrafioletowym tworzy się aktywna pochodna o właściwościach elektrofilowych, powstająca w wyniku wewnątrzcząsteczkowej migracji grupy acylowej. Jej reaktywność wynika z niestabilności chemicznej.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Polecenia:

a. Narysuj wzory szkieletowe związków **A** – **E** oraz peptydów **P** i **P′** .

b. Zaproponuj strukturę aktywnej pochodnej związku **C**, powstającej podczas jego naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym. Wskaż grupę opuszczającą w reakcjach z nukleofilami. Narysuj pełne wzory strukturalne tych związków.

c. Wyjaśnij, dlaczego reakcję cyklizacji peptydu **P** należy prowadzić w roztworze o niskim stężeniu substratu.

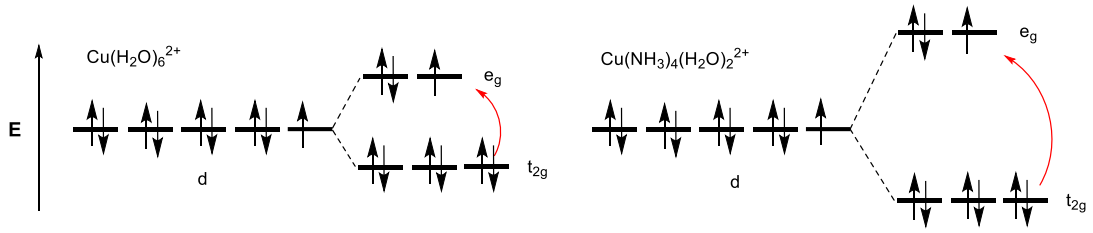
d. Podaj, ile jest możliwych stereoizomerów związku **P**, a ile **P′**?

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Rozwiązanie zadania 1

a. Kompleks $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ absorbuje światło o długości fali 610 nm, czyli światło pomarańczowe. Wobec tego spodziewany kolor kompleksu to niebieski.

b.



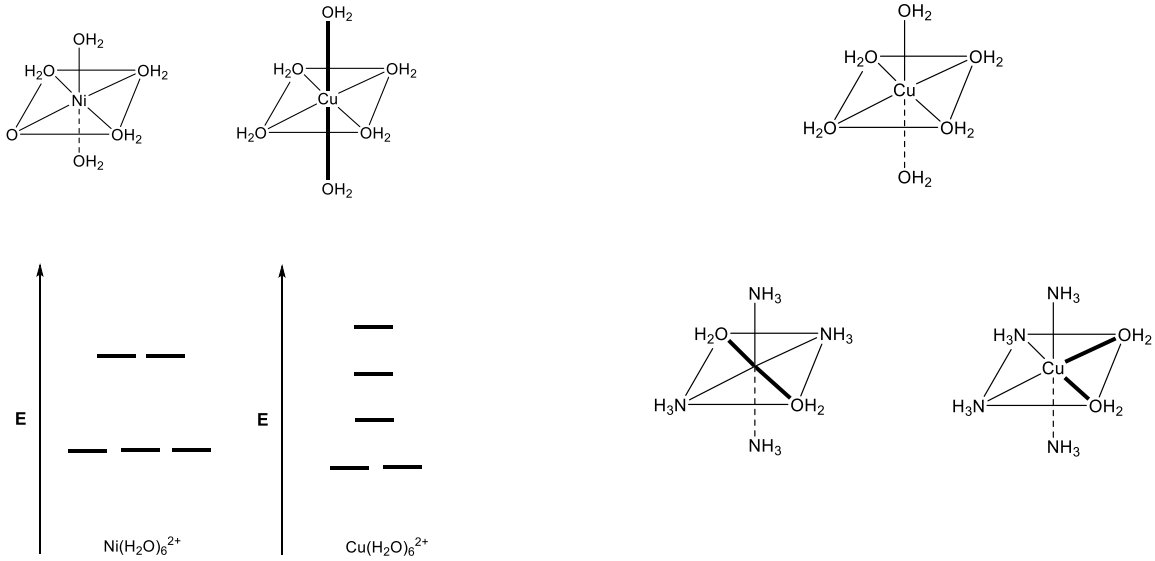
W obu kompleksach występuje taka sama liczba niesparowanych elektronów, więc wartości ich momentów magnetycznych będą zbliżone.

c. W przypadku kompleksu $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (oraz innych oktaedrycznych kompleksów z nieparzystą liczbą elektronów na orbitalach e_g) mamy do czynienia z efektem Jahna-Tellera, czyli zmianą długości obydwu wiązań aksjalnych, co prowadzi do rozszczepienia orbitali e_g oraz t_{2g} i w efekcie, obniżenia energii takiego układu. Przykładem układu, gdzie tego efektu nie obserwujemy jest np. kompleks $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ z parzystą liczbą elektronów *d*.

W przypadku kompleksu $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, podobny schemat rozszczepienia orbitali jak w kompleksie $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ jest spowodowany zaburzeniem symetrii układu, co jest wynikiem obecności dwóch różnych ligandów.

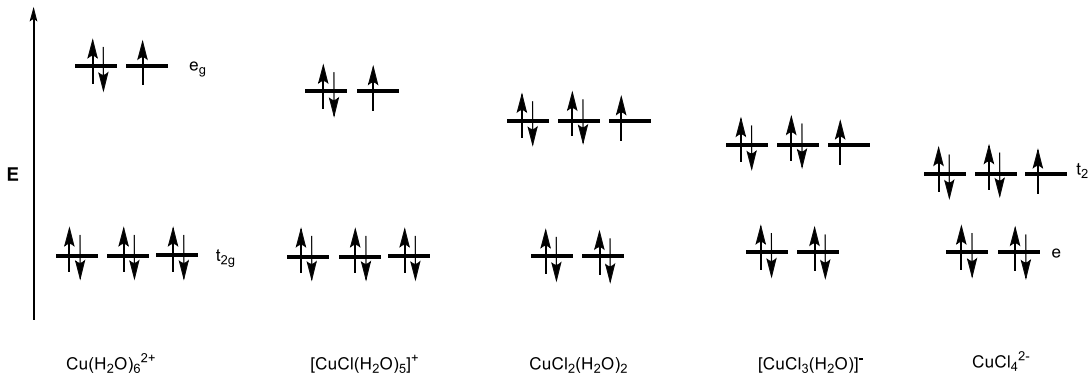
d. Kompleks $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ ma w porównaniu do $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ cztery ligandy bardziej rozszczepiające orbitale *d*, co oznacza większą przerwę energetyczną pomiędzy kluczowymi orbitalami. W związku z tym kompleks ten będzie absorbował światło o niższej długości fali. W tym konkretnym przypadku będzie to światło żółte, czyli kolor kompleksu będzie ciemnoniebieski, wpadający w fioletowy.

e. W kompleksie $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ izomeria nie występuje, natomiast $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ może mieć dwa izomery – *cis* oraz *trans*.



eprasa.pl 7dccb1cea2

f.



(Powyższy schemat jest zgodny z prostą teorią pola krystalicznego; w rzeczywistości, podobnie jak w podpunkcie ***c***., wzajemne położenie orbitali molekularych dla kompleksów zawierających dwa różne ligandy, takie jak np H_2O oraz Cl^- jest bardziej skomplikowane).

Ze względu na to, że jony chlorkowe są ligandami słabego pola, wynikiem jest coraz mniejsze rozszczepienie orbitali. W przypadku kompleksów $Cu(Cl)_2(H_2O)_2$, $[Cu(Cl)_3H_2O]^-$ oraz $[Cu(Cl)_4]^{2-}$ dodatkowo ma miejsce zmiana struktury kompleksów; następuje przejście z kompleksów oktaedrycznych do tetraedrycznych, co zmienia ułożenie orbitali.
Ze względu na to, że kompleks $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ jest niebieski, a w rozważanym szeregu mamy coraz mniejsze rozszczepienie orbitali, czyli coraz mniejszą różnicę w energii pomiędzy orbitalami, zachodzi również absorbowanie fali o coraz większej długości. W związku z tym spodziewane kolory tych kompleksów to niebieski, zielony lub bezbarwny. (W rzeczywistości wszystkie te kompleksy, poczynając od $[Cu(H_2O)_5Cl]^+$ są zielone lub zielonkawe.)

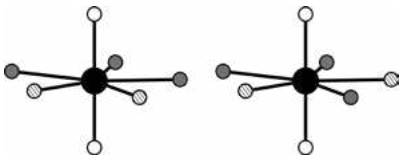
Rozwiązanie zadania 2

a. Wzór sumaryczny związku **A:** $[UO_2F_2(NH_3)_3]\cdot NH_3$
Informacje podane w zadaniu pozwalają stwierdzić, że związek **A** ma wzór $[UO_2F_2(NH_3)_x]\cdot NH_3$. x można obliczyć na podstawie zawartości masowej uranu:

$$\%_{\text{mas U}} = \frac{M_U}{M_U + 2M_O + 2M_F + (1+x)M_{NH_3}} \cdot 100\%$$

Stąd $x = 3{,}0$ i wzór związku **A** to $[UO_2F_2(NH_3)_3]\cdot NH_3$.

b. Wielościanem koordynacyjnym w drobinach uranylowych w związku **A** jest podwójna piramida o podstawie pięciokąta. W przypadku mieszanego otoczenia ligandowego kationu uranylowego możliwa jest izomeria geometryczna. Dwa ligandy fluorkowe można rozmieścić w płaszczyźnie ekwatorialnej na dwa sposoby:



Atomy uranu, tlenu, azotu i fluoru zaznaczone są kołami odpowiednio czarnymi, białymi, szarymi i kreskowanymi.

c. Struktury krystaliczne typu antyfluorytu, jak i chlorku sodu należą do układu regularnego i charakteryzują się siecią ściennie centrowaną *F*. W związku z regułą wygaszeń integralnych mówiącą, iż w obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się jedynie refleksy, których wskaźniki Millera *hkl* są wszystkie parzyste bądź wszystkie nieparzyste, należy się spodziewać refleksów o następujących wskaźnikach Millera w miarę wzrastających wartości kątów 2θ: (111), (002), (022), (113), (222), (004) itd. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} w rodzinach płaszczyzn sieciowych dających refleksy przy zadanym kącie θ, gdy długość promieniowania rentgenowskiego wynosi λ, obliczamy ze wzoru Wulfa-Braggów $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$. Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać: $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$, gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej. Wobec tego stosunki odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych dla danej fazy regularnej ściennie centrowanej równe są liczbom naturalnym 3, 4, 8, 11, 12, 16 itd. W celu przypisania refleksów do odpowiednich faz i przypisania im wskaźników konstruujemy następującą tabelę, w której obliczamy odległości międzypłaszczyznowe oraz odwrotności ich kwadratów:

Lp.	2θ /deg	d_{hkl} /Å	$1/d_{hkl}^2$ /1/Å^2	(*)	(**)	(***)
1	10,012	8,8276	0,0128	3,00		
2	15,670	5,6506	0,0313	7,32	3,00	
3	18,114	4,8934	0,0418	9,76	4,00	
4	20,927	4,2415	0,0556	12,99	5,32	3,00
5	24,210	3,6733	0,0741	17,33	7,10	4,00
6	25,725	3,4603	0,0835	19,52	8,00	
7	28,342	3,1464	0,1010	23,61	9,68	5,45
8	29,234	3,0524	0,1073	25,09	10,28	5,79
9	30,264	2,9508	0,1148	26,85	11,00	
10	31,644	2,8252	0,1253	29,29	12,00	
11	34,503	2,5974	0,1482	34,65	14,20	8,00

eprasa.pl 7dccb1cea2

Następnie w kolumnie oznaczonej (*) wpisujemy wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez wartość 0,0128 i mnożymy przez 3. Okazuje się, że w kolejnych wierszach nie otrzymujemy liczb zbliżonych do liczb naturalnych, co oznacza, że refleks (1) nie należy do żadnej z faz **B** ani **C**. W kolumnie oznaczonej (**) zapisujemy wyniki dzielenia wartości $1/d_{hkl}^2$ przez 0,0313 i mnożenia przez 3. Okazuje się, że w przypadku refleksów (2), (3), (6), (9) i (10) otrzymujemy liczby zbliżone do 3, 4, 8, 11 i 12, co oznacza, że należą one do jednej z faz regularnych ściennie centrowanych. W kolumnie oznaczonej (***) powtarzamy wcześniejsze postępowanie biorąc jako dzielnik 0,0556, czyli $1/d_{hkl}^2$ pierwszego refleksu nie należącego do pierwszej z faz. Otrzymujemy liczby zbliżone do odpowiednich liczb naturalnych dla refleksów (4), (5) i (11), które pochodzą od drugiej fazy regularnej ściennie centrowanej. Zatem refleksy (1), (7) i (8) pochodzą od niezidentyfikowanej fazy lub faz.
W celu obliczenia stałych sieciowych *a* faz **B** i **C** zapisujemy kolejną tabelę ze wskaźnikami Millera i obliczamy stałą sieciową ze wzoru kwadratowego dla układu regularnego.

Lp.	$(hkl)_1$	$(hkl)_2$	a_1 / Å	a_2 / Å
1				
2	(111)		9,787	
3	(200)		9,787	
4		(111)		7,347
5		(200)		7,347
6	(220)		9,787	
7				
8				
9	(113)		9,787	
10	(222)		9,787	
11		(220)		7,347
		Wartość średnia:	9,787	7,347

Ze względu na to, że komórka elementarna typu NaCl zawiera 8 jonów, a komórka elementarna typu antyfluorytu 12 jonów, większa wartość stałej sieciowej dla fazy 1 pozwala stwierdzić, że odpowiada ona fazie **C** o strukturze typu antyfluorytu, a faza 2 odpowiada fazie **B**.
Podsumowując, refleksy (4), (5) i (11) pochodzą od fazy **B** o strukturze typu NaCl i stałej sieciowej równej 7,347 Å, refleksy (2), (3), (6), (9) i (10) pochodzą od fazy **C** o strukturze typu antyfluorytu i stałej sieciowej 9,787 Å, zaś refleksy (1), (7) i (8) pochodzą od niezidentyfikowanej fazy lub faz.

d. Na podstawie informacji podanych w zadaniu można stwierdzić, że faza **B** o strukturze typu NaCl jest jodkiem szukanego litowca **X**. Liczba koordynacyjna kationów i anionów w takiej strukturze wynosi 6, a odległość między kationami i anionami równa jest połowie długości krawędzi komórki elementarnej: $r_{X^+}(6) + r_{I^-}(6) = \frac{a}{2}$.

Zatem $r_{X^+}(6) = \frac{7,347}{2} - 2,20 = 1,47\,Å$. Taka wartość promienia jonowego jest najbardziej zbliżona do promienia jonowego kationu rubidu dla liczby koordynacyjnej 6, co pozwala zidentyfikować pierwiastek **X** jako rubid.

e. Wzory sumaryczne związków **B** i **C**

B RbI

C $Rb_2U(NH_2)_6$

Z informacji podanych w zadaniu wynika, że w obu związkach występują kationy Rb^+. Faza **B** ma strukturę typu NaCl, co w połączeniu z faktem, że w układzie reakcyjnym występują jony jodkowe, wskazuje na to, że jest to jodek rubidu. W związku **C** występują również kationy rubidu, a stosunek molowy kationów do anionów wynosi 2:1, ponieważ struktura tego związku wywodzi się ze struktury typu antyfluorytu. Można więc obliczyć masę molową związku **C**:

$$M = \frac{85,47}{0,338} \cdot 2 = 506\ \frac{g}{mol}$$

Zakładając, że anion występujący w tym związku zawiera uran i biorą pod uwagę to, że aniony są homoleptycznymi związkami kompleksowymi, masa molowa jednego liganda wynosi $(506 - 2 \cdot 85,47 - 238)/6 = 16\ g \cdot mol^{-1}$, co odpowiada ligandom amidkowym NH_2^-. Wzór sumaryczny związku **C** ma zatem postać $Rb_2[U(NH_2)_6]$.

f. Ze względu na to, że jodek uranu(III) zmieszano z amidkiem rubidu w stosunku molowym 1:5, a w związku **C** na jeden mol uranu przypada 6 moli anionów amidkowych można przypuszczać, że dodatkowe aniony amidkowe są generowane z amoniaku w wyniku jego redukcji, której produktem jest wodór:

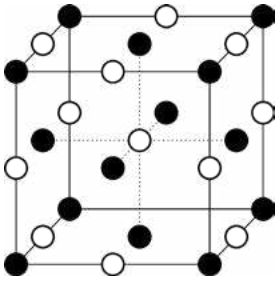
$$2UI_3 + 10\ RbNH_2 + 2\ NH_3 \rightarrow 6\ RbI + 2\ Rb_2U(NH_2)_6 + H_2$$

Równania reakcji połówkowych:

$$UI_3 + 6\ NH_2^- \rightarrow U(NH_2)_6^{2-} + e^- + 3I^-$$

$$2\ NH_3 + 2e^- \rightarrow 2\ NH_2^- + H_2$$

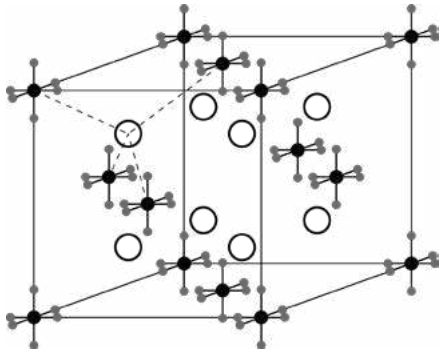
g. Komórka elementarna związku **B**:



Białe i czarne kulki oznaczają odpowiednio kationy rubidu i aniony jodkowe. Możliwe jest również odwrotne przypisanie kolorów kul do jonów, bo struktura typu NaCl jest symetryczna ze względu na permutację kationów i anionów.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Komórka elementarna związku **C**:



Struktura związku **C** wywodzi się ze struktury typu antyfluorytu. Aniony $U(NH_2)_6^{2-}$ zajmują pozycje w wierzchołkach i na środkach ścian komórki elementarnej, a kationy rubidu znajdują się w środkach ośmiu sześcianów, na które można podzielić komórkę elementarną, łącząc ze sobą środki przeciwległych krawędzi i środki przeciwległych ścian. Rubid, uran i azot zaznaczone są kulkami odpowiednio białymi, czarnymi i szarymi. Jest to struktura typu K_2PtCl_6. W powyższym modelu nie uwzględniono położeń atomów wodoru, do wyznaczenia których należałoby zastosować dyfrakcję promieniowania neutronowego, a nie rentgenowskiego. Spowodowane jest to tym, że atomy wodoru słabo rozpraszają promieniowanie rentgenowskie.

Rozwiązanie zadania 3

a. Ze względu na to, że rozważane izotopy ulegają przemianom α oraz SF, należy dostosować ogólne wyrażenia na aktywność: $A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N$. Oznaczmy ε_{SF}^{244Pu} oraz ε_{SF}^{238U} jako % rozpadów zachodzących poprzez spontaniczne rozszczepienie, a $\varepsilon_{\alpha}^{244Pu}$ oraz $\varepsilon_{\alpha}^{238U}$ jako % rozpadów zachodzących poprzez przemianę alfa.

W takim ujęciu otrzymujemy

dla ^{244}Pu:

$$A_{cał.}^{244Pu} \cdot \frac{\varepsilon_{SF}^{244Pu}}{100\%} = \lambda_{SF}^{244Pu} \cdot N_{244Pu} \quad \text{oraz} \quad A_{cał.}^{244Pu} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha}^{244Pu}}{100\%} = \lambda_{\alpha}^{244Pu} \cdot N_{244Pu}$$

a dla ^{238}U:

$$A_{cał.}^{238U} \cdot \frac{\varepsilon_{SF}^{238U}}{100\%} = \lambda_{SF}^{238U} \cdot N_{238U} \quad \text{oraz} \quad A_{cał.}^{238U} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha}^{238U}}{100\%} = \lambda_{\alpha}^{238U} \cdot N_{238U}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$T_{1/2(SF)}^{244Pu} = T_{1/2(\alpha)}^{244Pu} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha}^{244Pu}}{\varepsilon_{SF}^{244Pu}} = 8{,}08 \cdot 10^{7}\,\text{lat} \cdot \frac{99{,}879\%}{0{,}121\%} = \mathbf{6{,}67 \cdot 10^{10}\,lat}$$

$$T_{1/2(SF)}^{238U} = T_{1/2(\alpha)}^{238U} \cdot \frac{\varepsilon_{\alpha}^{238U}}{\varepsilon_{SF}^{238U}} = 4{,}468 \cdot 10^{9}\,\text{lat} \cdot \frac{100\%}{5{,}45 \cdot 10^{-5}\%} = \mathbf{8{,}20 \cdot 10^{15}\,lat}$$

b. Ze względu na to, że znamy objętość ksenonu-136, możemy obliczyć liczbę atomów tego izotopu w 1g próbki:

$$N_{Xe} = \frac{pV}{RT} \cdot N_A = \frac{1{,}013 \cdot 10^{5}\,\text{Pa} \cdot 110 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-6}\,\text{m}^3}{8{,}3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273{,}15\,\text{K}} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \frac{\text{at.}}{\text{mol}} = 2{,}955 \cdot 10^{9}\ \text{atomów}$$

Wiemy, że masa uranu-238 w próbce wynosi 0,5 μg/g skały. Znając masę atomową tego izotopu oraz liczbę Avogadra, możemy obliczyć liczbę atomów tego izotopu w 1 g próbki:

$$N_U = \frac{m}{M} N_A = \frac{0{,}5 \cdot 10^{-6}\,\text{g}}{238{,}05 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \frac{\text{atomów}}{\text{mol}} = 1{,}265 \cdot 10^{15}\ \text{atomów}$$

Cały $^{136}_{SF}Xe$ pochodzi od plutonu-244:

$$N(^{136}_{SF}Xe) = (N_{Pu})_{t=0} \cdot \left[\frac{\lambda_{Pu}(SF)}{\lambda_{Pu}(\alpha)}\right] \cdot \frac{\eta_{Xe-136}(Pu)}{100\%}$$

$$(N_{Pu})_{t=0} = N(^{136}_{SF}Xe) \cdot \left[\frac{T_{1/2Pu}(SF) \cdot 100\%}{T_{1/2Pu}(\alpha) \cdot \eta_{Xe-136}(Pu)}\right]$$

eprasa.pl 7dccb1cea2

$$\left(N_{\mathrm{Pu}}\right)_{t=0} = 2{,}955\cdot 10^{9}\,\text{atomów}\cdot\frac{6{,}67\cdot 10^{10}}{8{,}08\cdot 10^{7}\cdot 0{,}063} = \mathbf{3{,}872\cdot 10^{13}}\ \text{atomów}$$

Wiemy, jaka była początkowa proporcja liczby atomów ^{244}Pu do ^{238}U. Równała się ona 0,015. Początkowa zawartość uranu-238 w próbce wynosiła więc:

$$\left(N_{\mathrm{U}}\right)_{t=0} = \frac{3{,}872\cdot 10^{13}\,\text{atomów}}{0{,}015} = 2{,}581\cdot 10^{15}\ \text{atomów}$$

Mając liczbę jąder uranu dla $t = 0$ i obecnie, możemy obliczyć wiek skały: $\frac{U_t}{U_{t=0}} = \mathrm{e}^{-\lambda(\alpha)\cdot t}$.

Po podstawieniu danych do zlogarytmowanego równania otrzymujemy: $t = -\frac{1}{\lambda(\alpha)}\ln\left(\frac{U_t}{U_{t=0}}\right)$

$$t = -\frac{4{,}468\cdot 10^{9}\,\text{lat}}{\ln 2}\ln\left(\frac{1{,}265\cdot 10^{15}\,\text{atomów}}{2{,}581\cdot 10^{15}\,\text{atomów}}\right) = \mathbf{4{,}60\ mld\ lat}$$

c. W celu obliczenia liczby atomów Xe-136 powstających z rozpadu U-238 korzystamy ze wzoru:

$$N^{\text{obecnie}}_{136_{\mathrm{Xe(U)}}} = N^{\text{obecnie}}_{238_{\mathrm{U}}}\cdot\left[\mathrm{e}^{\left(\lambda_{238_{\mathrm{U}}}(\alpha)\cdot t\right)}-1\right]\cdot\left[\frac{\lambda_{238_{\mathrm{U}}}(\mathrm{SF})}{\lambda_{238_{\mathrm{U}}}(\alpha)}\right]\cdot\frac{\eta_{\mathrm{Xe-136(U)}}}{100\%}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$N^{\text{obecnie}}_{136_{\mathrm{Xe(U)}}} = 1{,}265\cdot 10^{15}\,\text{atomów}\cdot\left[\mathrm{e}^{\left(\frac{\ln 2}{4{,}468\cdot 10^{9}\,\text{lat}}\cdot 4{,}59\cdot 10^{9}\,\text{lat}\right)}-1\right]\cdot\left(\frac{4{,}468\cdot 10^{9}\,\text{lat}}{8{,}20\cdot 10^{15}\,\text{lat}}\right)\cdot\frac{5{,}8\%}{100\%}$$

$$N^{\text{obecnie}}_{136_{\mathrm{Xe(U)}}} = 4{,}15\cdot 10^{7}\ \text{atomów}$$

$$\%N_{\mathrm{U}}\left({}^{136}_{\mathrm{SF}}\mathrm{Xe}\right) = \frac{N_{\mathrm{U}}\left({}^{136}_{\mathrm{SF}}\mathrm{Xe}\right)}{N_{\mathrm{caB}}\left({}^{136}_{\mathrm{SF}}\mathrm{Xe}\right)}\cdot 100\% = \frac{4{,}15\cdot 10^{7}\,\text{atomów}}{2{,}955\cdot 10^{9}\,\text{atomów}}\cdot 100\% = 1{,}4\%$$

d. Znając dokładny wiek skały księżycowej oraz obecnie obserwowaną ilość uranu w próbce, możemy obliczyć jego zawartość w momencie formowania się skały: $U_{t=0} = U_t\cdot\mathrm{e}^{\lambda(\alpha)\cdot t}$.
Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$U_{t=0} = 1{,}265\cdot 10^{15}\,\text{at.}\cdot\mathrm{e}^{\left(\frac{\ln 2}{4{,}468\cdot 10^{9}\,\text{lat}}\cdot 4{,}59\cdot 10^{9}\,\text{lat}\right)} = 2{,}578\cdot 10^{15}\,\text{at}.$$

Znając proporcję liczby jąder ^{244}Pu do ^{238}U dla t =0, możemy obliczyć początkową zawartość plutonu-244 w próbce:

$$\left(N_{\mathrm{Pu}}\right)_{t=0} = 0{,}015\cdot U_{t=0} = 0{,}015\cdot 2{,}578\cdot 10^{15}\,\text{at.} = \mathbf{3{,}867\cdot 10^{13}\ at}.$$

e. Jeśli ΔA = 208−244=–36, to spośród znanych rozpadów tylko rozpad alfa wiąże się ze zmianą liczby masowej. Tak więc całkowita liczba rozpadów alfa równa się 9 (ponieważ 9×4 = 36). Jednocześnie dla 9 rozpadów alfa ΔZ = –18. Z tego wniosek, że brakującymi rozpadami jest 6 rozpadów beta minus – każdy z nich powoduje powstanie izotopu pierwiastka przesuniętego o 1 w prawo w stosunku do izotopu ulegającego rozpadowi, ΔZ = –18+6=–12, ale bez zmiany liczby masowej.
W analogiczny sposób dochodzimy do liczby przemian alfa zachodzących podczas powstawania toru-232 (a tym samym do liczby powstających atomów helu).
Początek szeregu wygląda następująco (jego zapisanie nie jest oczywiście wymagane):

$${}^{244}_{94}\mathrm{Pu}\xrightarrow{\alpha}{}^{240}_{92}\mathrm{U}\xrightarrow{\beta^-}{}^{240}_{93}\mathrm{Np}\xrightarrow{\beta^-}{}^{240}_{94}\mathrm{Pu}\xrightarrow{\alpha}{}^{236}_{92}\mathrm{U}\xrightarrow{\alpha}{}^{232}_{90}\mathrm{Th}\rightarrow(\text{szereg torowy})$$

Całkowita liczba rozpadów alfa to 9, z czego 3 przypadają na przemiany: ${}^{244}_{94}\mathrm{Pu}\xrightarrow{3x\alpha}{}^{232}_{90}\mathrm{Th}$.

Jeśli plutonu-244 było początkowo $3{,}867\cdot 10^{13}$ atomów, to w wyniku przemiany do toru-232 powstało:

$$\left(N_{\mathrm{He}}\right)_{\mathrm{Pu-Th}} = 33{,}867\cdot 10^{13}\,\text{atomów} = 1{,}160\cdot 10^{14}\ \text{atomów helu}.$$

eprasa.pl 7dccb1cea2

Wiadomo, że liczba atomów toru-232 stanowi 80% początkowej liczby atomów plutonu-244:

$$\left(N_{\mathrm{Th}}\right)_{\mathrm{obecnie}} = 0{,}80 \cdot 3{,}867 \cdot 10^{13}\ \text{atomów} = 3{,}094 \cdot 10^{13}\ \text{atomów}$$

Rozpadowi promieniotwórczemu uległo więc:

$$\left(N_{\mathrm{Th}}\right)_{\mathrm{rozp.}} = \left(N_{\mathrm{Pu}}\right)_{t=0} - \left(N_{\mathrm{Th}}\right)_{\mathrm{obecnie}} = 7{,}73 \cdot 10^{12}\ \text{atomów}$$

Liczba atomów helu, która powstała w tym procesie równa się (w szeregu torowym na 1 atom Th-232 przypada 6 przemian alfa):

$$\left(N_{\mathrm{He}}\right)_{\mathrm{Th-Pb}} = 6 \cdot 7{,}73 \cdot 10^{12}\ \text{atomów} = 4{,}638 \cdot 10^{13}\ \text{atomów}$$

Całkowita liczba atomów helu:

$$N_{\mathrm{He}} = \left(N_{\mathrm{He}}\right)_{\mathrm{Pu-Th}} + \left(N_{\mathrm{He}}\right)_{\mathrm{Th-Pb}} = 1{,}160 \cdot 10^{14}\,\text{at.} + 4{,}638 \cdot 10^{13}\,\text{at.} = 1{,}6238 \cdot 10^{14}\,\text{at.}$$

$$\frac{N_{\mathrm{Xe}}}{N_{\mathrm{Kr}}} = \frac{N^{0}_{244_{\mathrm{Pu}}} \cdot \left[\dfrac{\lambda_{244_{\mathrm{Pu}}}(\mathrm{SF})}{\lambda_{244_{\mathrm{Pu}}}(\alpha)}\right] \cdot \dfrac{\eta_{\mathrm{Xe-136(Pu)}}}{100\%}}{N^{0}_{244_{\mathrm{Pu}}} \cdot \left[\dfrac{\lambda_{244_{\mathrm{Pu}}}(\mathrm{SF})}{\lambda_{244_{\mathrm{Pu}}}(\alpha)}\right] \cdot \dfrac{\eta_{\mathrm{Kr-86(Pu)}}}{100\%}} = \frac{\eta_{\mathrm{Xe-136(Pu)}}}{\eta_{\mathrm{Kr-136(Pu)}}} = \frac{6{,}3}{1{,}2} = 5{,}25$$

Czyli liczba atomów Kr powstających z rozszczepienia Pu-244 jest równa:

$$N_{\mathrm{Kr}} = \frac{1}{5{,}25} \cdot \frac{(100\% - 1{,}4\%)}{100\%} \cdot 2{,}955 \cdot 10^{9}\,\text{at.} = 0{,}555 \cdot 10^{9}\,\text{at.}$$

$$N_{\text{gazów(Pu)}} = N_{\mathrm{He}} + N_{\mathrm{Xe}} + N_{\mathrm{Kr}} = 1{,}6238 \cdot 10^{14}\,\text{at.} + \frac{(100\% - 1{,}4\%)}{100\%} \cdot 2{,}955 \cdot 10^{9}\,\text{at.} + 0{,}555 \cdot 10^{9}\,\text{at.} \cong 1{,}6238 \cdot 10^{14}\,\text{at.}$$

$$\frac{V_{\text{gazów(Pu)}}}{V_{\text{Xe(cał.)}}} = \frac{N_{\text{gazów}}}{N_{\mathrm{Xe}}} = \frac{1{,}6238 \cdot 10^{14}\,\text{at.}}{2{,}955 \cdot 10^{9}\,\text{at.}} = 5{,}5 \cdot 10^{4}$$

f. Jeśli spojrzymy na rozpad promieniotwórczy okiem chemika jądrowego, to w równaniach przemian jądrowych należy uwzględnić powłoki elektronowe i stopnie utlenienia atomów pierwiastków. W wyniku przemiany alfa emitowane jest jądro helu – chemik mógłby napisać, że kation He^{2+}.
Zapiszmy więc równanie przemiany jądrowej:

$$^{244}_{94}\mathrm{PuO_2^{2+}} \rightarrow {}^{240}_{92}\mathrm{UO_2} + {}^{4}_{2}\mathrm{He^{2+}}$$

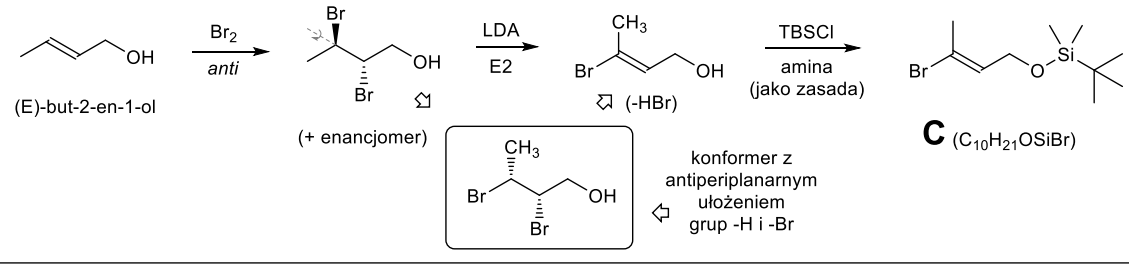
Powstający uran-240 występuje na +4 stopniu utlenienia. Następnie ulega on przemianie beta minus:

$$^{240}_{92}\mathrm{UO_2} \rightarrow {}^{240}_{93}\mathrm{NpO_2^{+}} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}$$

W jonie neptunylowym(V) neptun występuje na +5 stopniu utlenienia. Warto nadmienić, że tuż po przemianie jądrowej atomy izotopów potomnych mogą wykazywać bardzo egzotyczne (niespotykane dla danego pierwiastka) stopnie utlenienia. Jest to więc często przejściowy stopień utlenienia, a sama struktura jonów bywa bardzo nietrwała.

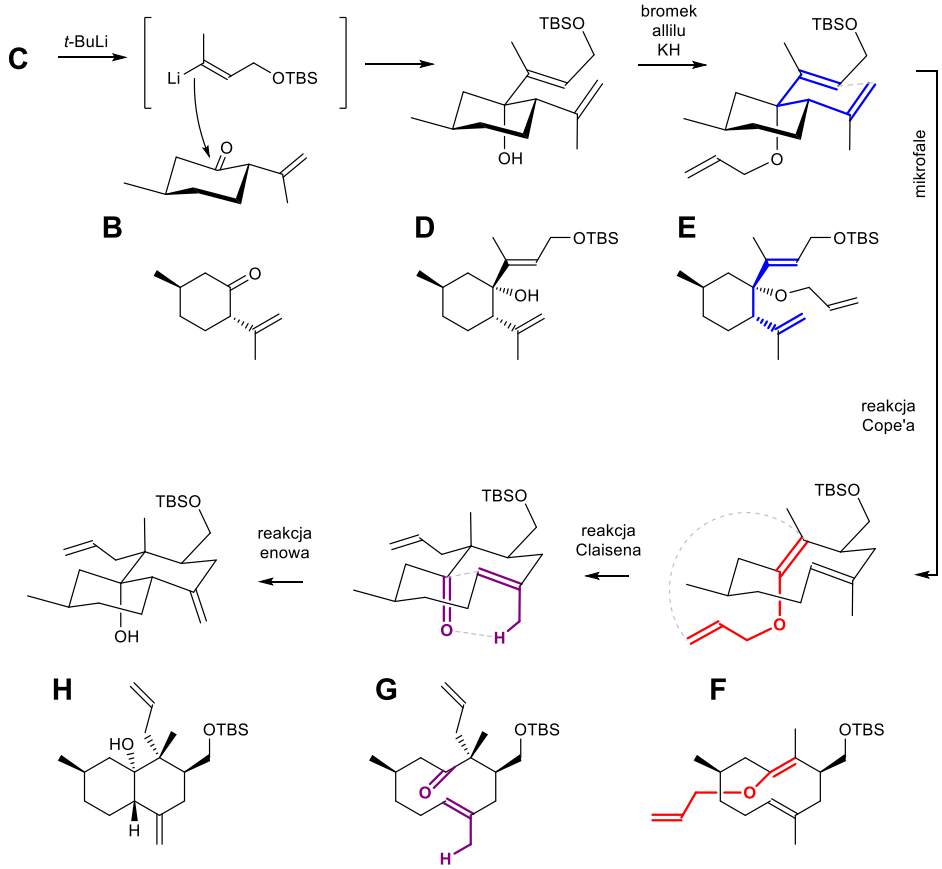
Rozwiązanie zadania 4

Synteza związku C

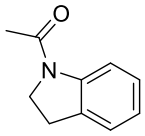
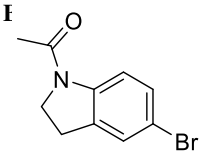
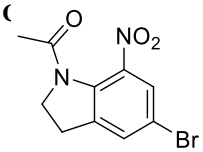
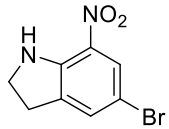
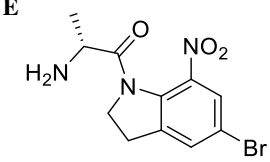
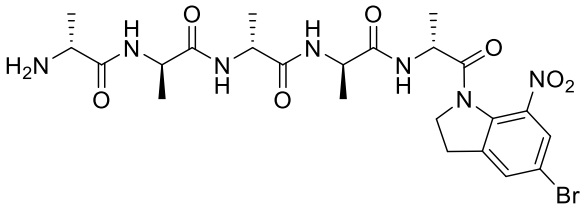
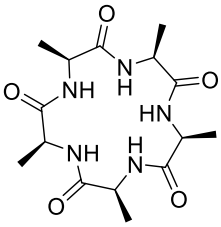
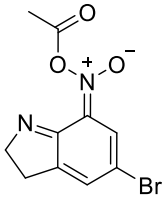
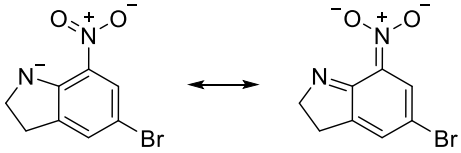


eprasa.pl 7dccb1cea2

transformacje C→H



Rozwiązanie zadania 5

a.	**A** 	**B** 	**C** 	**D** 	**E** 
	P 				**P'** 
b. **Aktywna pochodna** 			**Grupa opuszczająca** 		
c. Niskie stężenie substratu zmniejsza prawdopodobieństwo reakcji międzycząsteczkowej.					
d. Istnieją 32 stereoizomery związku **P**, oraz 8 stereoizomerów (4 pary enancjomerów) związku **P′**.					

Autorzy zadań:

Zadanie 1 – **Bartosz Trzaskowski**, Zadanie 2 – **Piotr Guńka**, Zadanie 3 – **Maciej Chotkowski**, zadanie 4 – **Michał Barbasiewicz**, zadanie 5 – **Marcin Warmiński**

eprasa.pl 7dccb1cea2

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

68. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

Zadania laboratoryjne

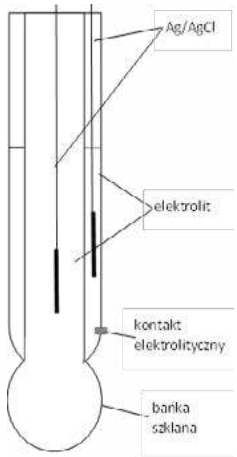
ZADANIE LABORATORYJNE 1

Wyznaczanie stałych dysocjacji kwasów

Pomiar pH podczas miareczkowania alkacymetrycznego umożliwia m.in. wyznaczenie charakterystycznych punktów krzywej miareczkowania kwasów wieloprotonowych.

W kolbie oznaczonej literą **W** i numerem startowym masz mianowany roztwór wodoroftalanu potasu, sporządzony przez rozpuszczenie odważki analitycznej substancji podstawowej o masie ***m***, podanej na kolbie. Kolbę należy uzupełnić wodą demineralizowaną do kreski i zawartość wymieszać.

W kolbie opisanej literą **P** masz roztwór próbki **kwasu szczawiowego lub winowego**. Próbka jest rozcieńczona wodą do kreski. Korzystając z roztworów do zadania 2 należy zidentyfikować kwas.



Rys. 1. Schemat elektrody szklanej kombinowanej.

Celem zadania jest:

1. Nastawianie miana wodorotlenku sodu na roztwór substancji podstawowej,
2. Określenie ilości kwasu w kolbie **P**,
3. Wyznaczenie stałych dysocjacji kwasu zidentyfikowanego w kolbie **P**,
4. Wyznaczenie stałych dysocjacji kwasu ftalowego.

Do dyspozycji masz pehametr z elektrodą kombinowaną (elektroda szklana jako wskaźnikowa oraz elektroda odniesienia chlorosrebrowa), której schemat budowy przedstawiono na Rys 1, roztwory wzorcowe o znanym pH (do wzorcowania przyrządu), naczyńka pomiarowe. **Będziesz mieć możliwość zmierzenia pH czterech odpowiednio przygotowanych roztworów.**

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:
W butelce opisanej NaOH i numerem startowym masz roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 0,2 mol/dm^3
Dwie kolby stożkowe
Dwie pipety – 25,0 mL
Dwie zlewki – 100 i 250 mL
Biuretę ze statywem
Mały lejek
Cylinder miarowy
Tryskawkę z wodą destylowaną
Dwa pojemniki do pomiarów pH
Na stanowisku zbiorczym dostępny jest: Roztwór fenoloftaleiny

Wykorzystaj podane przepisy wykonawcze.

Przepis wykonawczy 1. Nastawianie miana roztworu NaOH na wodoroftalan potasu.

Do dwóch kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 25,00 mL roztworu wodoroftalanu potasu o stężeniu podanym na butelce. Dodać do każdej kolby 50 mL wody destylowanej i 3-4 krople roztworu fenoloftaleiny. Miareczkować roztworem NaOH, którego miano ustalamy, do uzyskania trwałego, jasnoróżowego zabarwienia. Porównać wyniki dwóch miareczkowań i ustalić, czy jest konieczne miareczkowanie trzeciej próbki. Do arkusza odpowiedzi wpisać uzyskane objętości titranta.

Przepis wykonawczy 2. Miareczkowanie roztworu kwasu szczawiowego lub winowego

Do kolby stożkowej odmierzyć pipetą 25,00 mL roztworu kwasu winowego lub szczawiowego. Dodać 50 ml wody destylowanej i 3-4 krople roztworu fenoloftaleiny. Miareczkować zmianowanym roztworem NaOH do uzyskania trwałego, jasnoróżowego zabarwienia. Objętości zużytego titranta wpisać do arkusza odpowiedzi.

Przepis wykonawczy 3. Pomiar pH

pH-metr jest wyposażony w elektrodę szklaną kombinowaną, a więc zawierającą w swojej obudowie również elektrodę odniesienia. Elektroda powinna być podczas przechowywania zanurzona w roztworze kondycjonującym. Przystępując do pomiaru pH, należy wyjąć elektrodę z roztworu kondycjonującego, opłukać wodą destylowaną z tryskawki i delikatnie osuszyć bibułą. Następnie POWOLI zanurzyć elektrodę w badanej próbce uważając, aby nie uderzyć banieczką elektrody o dno naczynia. Sprawdzić, czy połączenie elektrolityczne elektrody odniesienia znajduje się poniżej poziomu roztworu próbki. Obserwować wskazania miernika, zapisać ustabilizowaną wartość pH. Elektrodę ponownie opłukać wodą destylowaną i osuszyć bibułą. Po zakończeniu pomiarów, jeżeli nikt nie czeka w kolejce do pomiaru, elektrodę należy zanurzyć w roztworze kondycjonującym. Zanotować w arkuszu odpowiedzi skład roztworów i ich pH.

Polecenia

a. Na podstawie ilości miareczkowanego wodoroftalanu potasu oraz objętości zużytego titranta do osiągnięcia punktu końcowego, obliczyć miano roztworu NaOH.

eprasa.pl 7dccb1cea2

b. Zidentyfikuj kwas w kolbie **P**. Wyznacz liczbę milimoli kwasu winowego (szczawiowego), zawartą w roztworze pobranym do miareczkowania. Oblicz masę kwasu winowego lub szczawiowego w kolbie **P** (w mg) z dokładnością do 0,1 mg.

c. Zaproponuj metodę wyznaczenia obydwu stałych dysocjacji słabego kwasu dwuprotonowego na podstawie pomiaru pH odpowiednich roztworów. Naszkicuj odpowiedni wykres oddający istotę proponowanej metody. Wyprowadź odpowiednie wzory.

d. Oblicz obydwie stałe dysocjacji kwasu winowego lub szczawiowego.

e. Zaproponuj metodę wyznaczenia obydwu stałych dysocjacji kwasu ftalowego z wykorzystaniem dostępnych odczynników i sprzętu, wyprowadź odpowiednie wzory. Jakie roztwory należy przygotować do pomiarów? Podaj wyznaczone wartości stałych. Przy wyprowadzaniu wzorów użyj uzasadnionych przybliżeń.

f. Uzasadnij, dlaczego podczas pomiaru siły elektromotorycznej elektrody szklanej kombinowanej, kontakt elektrolityczny elektrody odniesienia musi być zanurzony w roztworze badanym.

Uwaga! W obliczeniach, aktywności jonów należy uznać za równe ich stężeniu molowemu, należy także pominąć autodysocjację wody.

Zadanie laboratoryjne 2

Sole kompleksowe

Reakcje z wykorzystaniem kompleksów są podstawą metod analitycznych w identyfikacji jak i ilościowych oznaczeniach.

Sole kompleksowe, po rozpuszczeniu w wodzie, dysocjują na kationy i aniony. Zarówno kation jak i anion mogą być kompleksem. Z uwagi na trwałość (termodynamiczną lub kinetyczną) kompleksów, w roztworze mogą znaleźć się także jony tworzące kompleks (ligandy i centrum koordynacji), co może utrudniać identyfikację soli kompleksowych.

Do zidentyfikowania masz osiem soli kompleksowych, cztery w postaci stałej – w probówkach opisanych cyframi **1** – **4**, a cztery w postaci roztworów wodnych – w probówkach opisanych literami **A** – **D**. Stężenia soli kompleksowych w roztworach wodnych wynoszą 0,01–0,05 mol/dm^3.

Do dyspozycji masz:

- roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm^3,
- roztwór chlorku wapnia, chlorku cynku, siarczanu(IV) sodu (wszystkie roztwory o stężeniu ok. 0,01 mol/dm^3),
- kalces (1% odczynnika w NaCl),

oraz

- kleik skrobiowy,
- 3 papierki wskaźnikowe,
- 8 probówek, 8 pipetek, tryskawkę.

Możesz wykorzystać również odczynniki z zadania 1.

Uwaga 1. Jony wapnia tworzą mocniejsze kompleksy z EDTA niż jony magnezu, zaś jony cynku mocniejsze niż jony wapnia. Kalces jest metalowskaźnikiem przy oznaczaniu wapnia.

Uwaga 2. Rozpuszczanie substancji stałych rozpocznij od minimalnych ilości wody, obserwuj zmiany przy dalszym rozcieńczaniu.

Polecenia

a. Uzupełnij tabelę wpisując nazwy lub wzory soli kompleksowych.

b. Na podstawie barwy substancji stałych oraz roztworów zaproponuj prawdopodobne rozmieszczenie soli kompleksowych. Dla roztworów zbadaj ich odczyn.

c. Dokonaj identyfikacji soli kompleksowych z podaniem uzasadnienia. Pełne uzasadnienie to **co najmniej dwie obserwacje** wykrycia jonów obecnych w roztworach w probówkach **A** – **D** lub w roztworach po rozpuszczeniu soli z probówek **1** – **4**. Powtórzenie obserwacji nie będzie w pełni punktowane.

d. Jakie atomy ligandowe występują w jonie azotanowym(III) oraz tiocyjanianowym i jakie rodzaje izomerii to implikuje?

e. Wskaż atomy ligandowe w EDTA (Y). Jaką nazwę mają tego typu kompleksy i czym się charakteryzują? Podaj jaką konfigurację przestrzenną mają kompleksy EDTA z metalami.

Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.

Obejrzyj uważnie arkusz odpowiedzi. Zaplanuj i wpisz rozwiązanie tak, by mieściło się w wyznaczonym miejscu. Podaj skróty stosowane w arkuszu odpowiedzi.

Tekst oraz równania reakcji chemicznych napisane poza wyznaczonym miejscem nie będą sprawdzane!

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

W tabeli przedstawiono nazwy lub wzory badanych soli kompleksowych:

Nazwa soli	Wzór	Nazwa soli	Wzór
heksacyjanożelazian(III) potasu			$Na_2[MgY]$
heksacyjanożelazian(II) potasu		heksanitrito-O-kobaltan(III) sodu	
	$(NH_4)_2[CuCl_4]$		$K_2[HgI_4]$
	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$		$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$

Y – reszta kwasowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA)

eprasa.pl 7dccb1cea2

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 1

a. Podczas nastawiania miana roztworu NaOH na wodoroftalan potasu zachodzi reakcja według równania:

$$KHC_8H_4O_4 + NaOH \rightarrow KNaC_8H_4O_4 + H_2O$$

Należy zauważyć, że stechiometria, według której reagują substraty tej reakcji, wynosi 1:1.
Odważka analityczna 8,0000 g wodoroftalanu potasu została rozpuszczona w kolbie miarowej o pojemności 200 cm^3. Do każdego miareczkowania pobierano pipetą jednomiarową 25 cm^3 roztworu, co stanowi 0,125 całej objętości.
Masa wodoroftalanu potasu (m_w) pobierana do pojedynczego miareczkowania wynosi więc: m_w = 0,125·8 g = 1,0000 g.
Miano roztworu NaOH obliczamy ze wzoru:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot m_w}{M_w \cdot V_{NaOH}}$$

Po podstawieniu masy molowej wodoroftalanu potasu (M_w = 204,22 g/mol) oraz przykładowej średniej objętości zużytego do miareczkowania roztworu NaOH, wynoszącej 25,10 cm^3, obliczamy miano roztworu NaOH:

$$c_{NaOH} = \frac{1000 \cdot 1}{204,22 \cdot 25,10} = 0,1951 \text{ mol / dm}^3$$

b. Wszyscy uczestnicy otrzymali próbki kwasu winowego. Identyfikacji kwasu winowego (w odróżnieniu od kwasu szczawiowego) można dokonać np. na podstawie reakcji z roztworem soli żelaza, gdy tworzy się żółty kompleks. Można także wykorzystać roztwór soli z probówki 1 zawierający jony miedzi(II). Po dodaniu identyfikowanego kwasu, a następnie NaOH, nie strąca się osad wodorotlenku miedzi. O braku kwasu szczawiowego świadczy brak osadu z chlorkiem wapnia.
Podczas miareczkowania kwasu winowego roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny zachodzi reakcja opisana równaniem:

$$H_2C_4H_4O_6 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$$

Należy zauważyć, że stechiometria, według której reagują substraty tej reakcji, wynosi 1:2. Tak więc liczba milimoli kwasu winowego jest dwukrotnie mniejsza niż liczba milimoli NaOH zużytego podczas miareczkowania. Przykładowa średnia objętość mianowanego roztworu NaOH, zużytego w miareczkowaniu, wynosi: V_{NaOH} = 24,80 cm^3. Na tej podstawie można obliczyć liczbę milimoli kwasu winowego (n_{kw}) w próbce pobranej do miareczkowania:

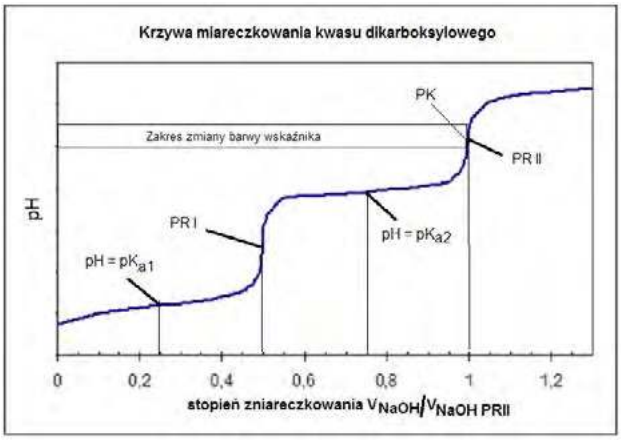
$$n_{kw} = ½\, n_{NaOH} = 0,5 \cdot V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}$$
$$= 0,5 \cdot 24,80 \text{ cm}^3 \cdot 0,1951 \text{ mmol/cm}^3 = 2,42 \text{ mmol}$$

W kolbie P jest 8 razy więcej kwasu winowego, a więc <u>19,35 mmol.</u>

Na podstawie masy molowej kwasu winowego (M_{kw} = 150,1 g/mol) oraz oznaczonej liczby jego milimoli można obliczyć masę tego kwasu:

$$m_{kw} = M_{kw} \cdot n_{kw} = 150,1 \text{ mg/mmol} \cdot 19,35 \text{ mmol}$$
$$= 2904,4 \text{ mg}$$

c. Należy naszkicować krzywą miareczkowania dwuprotonowego kwasu H_2A roztworem wodorotlenku sodu z dwoma skokami:



$$H_2A + OH^- \rightleftarrows HA^- + H_2O$$

$$HA^- + OH^- \rightleftarrows A^{2-} + H_2O$$

Można zauważyć, że przed pierwszym skokiem miareczkowania, w układzie istnieje roztwór buforowy składający się z kwasu H_2A i soli NaHA. Pomiędzy pierwszym a drugim skokiem mamy bufor składający się z kwasu HA^- i soli Na_2A.
Na podstawie wzoru na K_a można wywnioskować że:

$$pK_{a1} = -\log K_{a1} = \log(c_{H2A}/c_{HA-}) - \log c_{H3O+}$$

$$pK_{a2} = -\log K_{a2} = \log(c_{HA-}/c_{A2-}) - \log c_{H3O+}$$

w sytuacji gdy $c_{H2A} = c_{HA-}$ oraz $c_{HA-} = c_{A2-}$ zachodzi równość: pK_a = pH, dotyczy to zarówno pK_{a1} jak i pK_{a2}.

d. Na podstawie wyniku miareczkowania z pkt. ***b***.) należy przygotować roztwory kwasu winowego z dodatkiem objętości mianowanego roztworu NaOH, odpowiadające ¼ oraz ¾ objętości punktu końcowego. Należy zmierzyć pH tych roztworów, które będzie odpowiadało odpowiednio pK_{a1} i pK_{a2}.
Wartości stałych dysocjacji kwasu winowego: pK_{a1} = 2,89, pK_{a2}= 4,40. Z uwagi na możliwe niedokładności w przygotowaniu roztworów, za poprawne uznawane będą wyniki odbiegające od tych wartości o ± 0,5.

e. Wyznaczenie pK_{a2} jest analogiczne jak dla kwasu winowego. Należy przygotować roztwór wodoroftalanu potasu, w połowie zmiareczkowany i zmierzyć jego pH. Gdyby wyjść od dwuprotonowego kwasu ftalowego, to w wyniku odmiareczkowania jednego protonu za

eprasa.pl 7dccb1cea2

pomocą KOH powstaje wodoroftalan potasu – roztwór elektrolitu amfiprotycznego. Zachodzą reakcje:

$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A$
opisana stałą równowagi $[H_2A]/[HA^-][H^+] = 1/K_{a1}$ (1)

$HA^- \rightleftarrows + H^+ + A^{2-}$
opisana stałą równowagi $[H^+][A^{2-}]/[HA^-] = K_{a2}$ (2)

Stężenie jonów wodorowych będzie równe stężeniu jonów A^{2-} (reakcja 2) pomniejszone o stężenie jonów wodorowych biorących udział w reakcji 1, które jest równe stężeniu powstających cząsteczek H_2A. tak więc

$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A]$

a po podstawieniu wyrażeń na stałe równowagi i przekształceniu otrzymuje się:

$[H^+]^2 = K_{a1}K_{a2}[HA^-]/(K_{a1}+[HA^-])$

Zakładając że $[HA^-]$ jest równe początkowemu stężeniu wodorosoli c_s, oraz że stężenie to jest dużo większe od pierwszej stałej dysocjacji K_{a1} otrzymuje się:

$pH = ½(pK_{a1} + pK_{a2})$

Pomiar pH roztworu wodoroftalanu potasu oraz znaleziona wartość pK_{a2} pozwala na wyznaczenie pK_{a1} kwasu ftalowego, przy czym znajomość stężenia soli nie jest konieczna. Wartości stałych dysocjacji kwasu ftalowego: pK_{a1}= 2,89, pK_{a2}= 5,51. Z uwagi na możliwe niedokładności w przygotowaniu roztworów, za poprawne uznawane będą wyniki odbiegające od tych wartości o ± 0,5.

f. Podstawowym warunkiem pomiaru w technikach elektrochemicznych, w tym w potencjometrii, jest zamknięty obwód elektryczny. Kontakt elektrolityczny w postaci porowatego spieku łączy elektrolit wewnętrzny chlorosrebrowej elektrody odniesienia z próbką, zapobiegając jednocześnie mieszaniu się tych dwu roztworów. Jeżeli kontakt elektrolityczny (spiek) nie będzie zanurzony w próbce, obwód elektryczny nie będzie zamknięty, co uniemożliwi prawidłowy pomiar pH.

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 2

Przykładowe rozmieszczenie substancji:

Nr probówki	Wzór soli	Nr probówki	Wzór soli
1	$(NH_4)_2[CuCl_4]$	**A**	$K_2[HgI_4]$
2	$K_3[Fe(CN)_6]$	**B**	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$
3	$Na_3[Co(ONO)_6]$	**C**	$Na_2[MgY]$
4	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$	**D**	$K_4[Fe(CN)_6]$

Rozwiązanie punktów *a.*, *b.*, *d.* i *e.* przedstawiono w arkuszu odpowiedzi.

Rozwiązanie podpunktu ***c.*** jest obszerniejsze niż w arkuszu odpowiedzi i przedstawia sposób rozumowania, który prowadzi do identyfikacji soli kompleksowych.

Identyfikacja soli kompleksowych.

Prob. 1. Niebieskozielony proszek rozpuszcza się w minimalnej ilości wody z barwą zieloną, następnie wraz z dodawaniem wody przechodzi w niebiesko-zieloną, by w większej ilości wody przyjąć barwę niebieską, charakterystyczną dla akwakompleksów miedzi(II) – **roztwór 1**. Po dodaniu NaOH (zad. 1) strąca się niebieski osad $Cu(OH)_2$. Ciecz znad osadu z roztworem z prob. **A** tworzy czerwonobrązowy osad jodku amidooksodirtęci(II). Z roztworem z prob. **D** tworzy czerwonobrunatny osad $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Wniosek: probówka **1** – $(NH_4)_2[CuCl_4]$

Prob. 2. Pomarańczowe kryształy rozpuszczają się w wodzie tworząc żółty **roztwór 2**. Po dodaniu roztworu siarczanu(IV) sodu roztwór zmienia zabarwienie na zielonkawożółty, z kolei dodanie roztworu uzyskanego z prob. **4** powoduje wytrącenie granatowego osadu błękitu pruskiego $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Zakwaszenie roztworu z prob. **A** i dodanie **roztworu 2** powoduje powstanie żółto-brunatnego roztworu, który zmienia barwę na granatową po dodaniu kleiku skrobiowego.

Wniosek: 2 – $K_3[Fe(CN)_6]$

Prob. 3. Pomarańczowy proszek rozpuszcza się w wodzie tworząc pomarańczowy **roztwór 3**. Z jonami K^+ z probówek **2** lub **D** tworzy żółty osad $K_2Na[Co(ONO)_6]$. Z jonami NH_4^+ z probówek **1** i **4** (ciecz znad osadów wodorotlenków, odpowiednio miedzi i żelaza) wytrąca się żółty osad $(NH_4)_2Na[Co(ONO)_6]$. Dodanie do roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie szczypty substancji z probówki **3** roztworu NaOH (zad. 1) powoduje po pewnym czasie wytrącenie brunatnego osadu $Co(OH)_3$.

Wniosek: **3** – $Na_3[Co(ONO)_6]$

Prob. 4. Zielone kryształy rozpuszczają się w wodzie tworząc zielony **roztwór 4**. Po dodaniu roztworu NaOH (zad. 1) wytrąca się brunatny osad $Fe(OH)_3$, Ciecz znad osadu daje z roztworem wapnia biały krystaliczny osad CaC_2O_4. Z roztworem z probówki **A** tworzy czerwonobrązowy osad jodku amidooksodirtęci(II).

Wniosek: **4** – $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$

Prob. A. Zakwaszenie roztworem kwasu chlorowodorowego odbarwia roztwór. Dodanie z kolei **roztworu 1** powoduje powstanie pomarańczowego osadu mieszaniny CuI i HgI_2 oraz wydzielenie jodu (niebieskie zabarwienie z kleikiem skrobiowym).

Z jonami NH_4^+ z probówek **1** i **4** (ciecz znad osadów wodorotlenków odpowiednio miedzi i żelaza) wytrąca się brunatny osad jodku amidooksodirtęci(II).

Wniosek: A – $K_2[HgI_4]$

Prob. B. Po dodaniu roztworu Na_2SO_3 powstaje różowo-pomarańczowe zabarwienie. Dodanie z kolei roztworu $ZnCl_2$ powoduje bardziej intensywne różowe zabarwienie. Wprowadzenie następnie roztworu z probówki **D** powoduje wytrącenie czerwonego osadu.

Wniosek: **B** – $Na_2[Fe(CN)_5NO]$

eprasa.pl 7dccb1cea2

Prob. C. Po zmieszaniu porcji roztworu chlorku wapnia z taką samą porcją roztworu NaOH i dodaniu szczypty kalcesu (HIn), roztwór przyjmuje barwę fioletowo-czerwoną od kompleksu Ca-In. Z kolei, po wprowadzeniu kilku kropli roztworu z probówki **C**, roztwór przyjmuje barwę niebieską od niezwiązanego z jonem metalu metalowskaźnika HIn (jony wapnia wypierają jony magnezu z MgY^{2-} tworząc CaY^{2-}). Wprowadzenie roztworu $ZnCl_2$ przywraca barwę fioletową, gdyż jony cynku wypierają jony wapnia z kompleksu CaY^{2-}, powstaje ZnY^{2-} i Ca-In.

Wniosek: C – $Na_2[MgY]$

Prob. D. Z roztworem, zawierającym jony cynku, powstaje biały osad $Zn_2[Fe(CN)_6]$, a z **roztworem 4**, granatowy osad błękitu pruskiego $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Po dodaniu roztworu powstałego po rozpuszczeniu substancji z probówki **1**, powstaje czerwonobrunatny osad $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Wniosek: **D** – $K_4[Fe(CN)_6]$

*Ad **a.** Uzupełnienie tabeli*

Nazwa soli	Wzór	Nazwa soli	Wzór
heksacyjanożelazian(III) potasu	$K_3[Fe(CN)_6]$	sól sodowa wersenianu magnezu etylenodiaminotetraoctanomagnezian sodu	$Na_2[MgY]$
heksacyjanożelazian(II) potasu	$K_4[Fe(CN)_6]$	heksanitrito-O-kobaltan(III) sodu	$Na_3[Co(ONO)_6]$
tetrachloromiedzian(II) amonu	$(NH_4)_2[CuCl_4]$	tetrajodortęcian(II) potasu	$K_2[HgI_4]$
pentacyjanonitrozyłożelazian(III) sodu	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	triszczawianożelazian(III) amonu	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$

*Ad **b.** Prawdopodobne rozmieszczenie soli kompleksowych (barwa, odczyn)*

Sole stałe: **1** – niebieskozielonkawy proszek (prawdopodobnie tetrachloromiedzian(II) amonu);
2 – pomarańczowe kryształy (prawdopodobnie heksacyjanianożelazian(III) potasu);
3 – pomarańczowy proszek (prawdopodobnie heksanitrito-O-kobaltan(III) sodu);
4 – zielone kryształy (prawdopodobnie diszczawianożelazian(III) amonu).
Roztwory soli kompleksowych: **A** – barwa lekko żółta, odczyn mocno zasadowy – (prawdopodobnie tetrajodortęcian(II) potasu); **B** – lekko pomarańczowo-czerwony, odczyn obojętny (prawdopodobnie pentacyjanonitrozyłożelazian(III) sodu); **C** – bezbarwny, obojętny (prawdopodobnie sól sodowa edetomagnezu); **D** – lekko żółty, obojętny (prawdopodobnie heksacyjanianożelazian(II) potasu).

*Ad **c.** Identyfikacja stałych soli kompleksowych, uzasadnienie identyfikacji*

Nr	Wykryto	Uzasadnienie
1	$(NH_4)_2[CuCl_4]$	nieb.- ziel. proszek, roztwór – ilość wody: mała – zielony, duża – niebieski, **r1** **r1** + NaOH (zad 1) → niebeski ↓ $Cu(OH)_2$; bezb ciecz nad osadem (cno 1) cno 1 + prob. **A** → czerwonobrązowy osad jodku amidooksodirtęci(II)
2	$K_3[Fe(CN)_6]$	pomarańczowe kryształy, roztwór żółty, **r2** **r2** + Na_2SO_3 → roztwór bladożółty $K_4[Fe(CN)_6]$ **r2** + Na_2SO_3+ r4 (Fe^{3+}) → granatowy ↓ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
3	$Na_3[Co(ONO)_6]$	pomarańczowy proszek, roztwór pomarańczowy, **r3** **r3** + K^+ (**r2** lub prob **D**) → żółty osad $K_2Na[Co(ONO)_6]$ **r3** + NH_4^+ (ciecz znad osadu **r1**+NaOH) → żółty osad $(NH_4)_2Na[Co(ONO)_6]$
4	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$	zielone kryształy, roztwór zielony **r4** **r4** + NaOH (zad 1) → brunatny osad $Fe(OH)_3$, bezb ciecz nad osadem (cno **4**) cno**4** + $CaCl_2$ → biały, krystaliczny osad CaC_2O_4, rozp w HCl

Ad *c. Identyfikacja soli kompleksowych w roztworach, uzasadnienie identyfikacji*

Nr	Oznaczono	Uzasadnienie
A	$K_2[HgI_4]$	roztwór barwy brudnożółtawej, mocno alkaliczny + HCl → odbarwienie; + **r1** → brunatny osad CuI +HgI_2, żółta cno **A** cno **A** + skrobia → granatowe zabarwienie; + Na_2SO_3 → odbarwienie
B	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	roztwór barwy pomarańczowo-różowej, odczyn obojętny + Na_2SO_3 → różowe zabarwienie, + $ZnCl_2$ bardziej intensywne zabarwienie + Na_2SO_3 + $ZnCl_2$ + prob **D** → czerwony osad
C	$Na_2[MgY]$	roztwór bezbarwny, odczyn obojętny $CaCl_2$ +NaOH + kalces → fioletowe zab. CaIn + prob **C** → nieb. zabarw HIn + + $ZnCl_2$ → fioletowe zabarwienie (osad)
D	$K_4[Fe(CN)_6]$	roztwór o barwie jasnożółtej, odczyn obojętny + **r1** → brunatno-czerwony osad $Cu_2[Fe(CN)_6]$ + $ZnCl_2$ → biały osad $Zn_2[Fe(CN)_6]$

eprasa.pl 7dccb1cea2

Ad ***d.*** *Atomy ligandowe w jonach azotanowych(III) i tiocyjanianowych oraz związana z tym izomeria*
W przypadku azotanów(III) atomem ligandowym może być atom tlenu (grupa $:O\text{-}N\text{-}O^{-}$, o nazwie ligandu nitrito-O) lub atom azotu (grupa $:NO_2^{-}$, o nazwie ligandu nitrito-N). Dla jonu tiocyjanianowego atomem ligandowym może być atom siarki (tiocyjanian) lub atom azotu (izotiocyjanian). W takich przypadkach mamy tzw. izomerię wiązania.
Ad ***e.*** *Atomy ligandowe w EDTA, rodzaj kompleksów EDTA z jonami metali,*
Atomy ligandowe w cząsteczce EDTA to dwa atomy azotu i cztery atomy tlenu. W kompleksie z jonem metalu zajmują naroża ośmiościanu foremnego, tworząc pięcioczłonowe łańcuchy, dzięki czemu kompleksy te noszą nazwę kompleksów chelatowych (kleszczowych), charakteryzują się znaczną trwałością termodynamiczną (większą niż kompleksy proste).

Autorzy zadań: zadanie laboratoryjne 1 – Łukasz Górski, zadanie laboratoryjne 2 – Stanisław Kuś.

Koło zębate z atomów

Zespół badawczy z *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg* (FAU) z powodzeniem zbudował najmniejsze na świecie napędzane energią koło zębate. Przekładnia nano jest pierwszą, którą można aktywnie sterować i napędzać. Odkrycia naukowców zostały niedawno opublikowane w czasopiśmie *Nature Chemistry*.

Miniaturyzacja odgrywa kluczową rolę w dalszym rozwoju nowoczesnych technologii i umożliwia produkcję mniejszych urządzeń o większej mocy. Odgrywa również ważną rolę w produkcji, ponieważ umożliwia wytwarzanie materiałów i materiałów funkcjonalnych lub leków z niespotykaną dotąd precyzją. Teraz badania zeszły do poziomu nanoskali – która jest niewidoczna gołym okiem – koncentrując się na pojedynczych atomach i cząsteczkach.

Niektóre ważne elementy wykorzystywane w maszynach molekularnych, takie jak przełączniki, wirniki, kleszcze, ramiona robotów, a nawet silniki, istnieją już w nanoskali. Kolejnym istotnym elementem każdej maszyny jest koło zębate, które umożliwia zmiany kierunku i prędkości oraz umożliwia łączenie ruchów ze sobą. Molekularne odpowiedniki istnieją również dla kół zębatych, jednak do tej pory poruszały się one tylko biernie tam i z powrotem, co nie jest szczególnie przydatne w przypadku maszyny molekularnej.

Molekularne koło zębate opracowane przez zespół badawczy pod kierownictwem prof. dr Henry'ego Dube z Katedry Chemii Organicznej I w FAU, mierzy zaledwie 1,6 nm, co odpowiada około jednej pięćdziesięciotysięcznej części grubości ludzkiego włosa. Ale to nie wszystko. Zespołowi badawczemu udało się aktywnie zasilać molekularne koło zębate i jego odpowiednik, dzięki czemu rozwiązany został fundamentalny problem w konstrukcji maszyn w nanoskali.

Przekładnia składa się z dwóch połączonych ze sobą elementów i składa się z zaledwie 71 atomów. Jednym ze składników jest cząsteczka tryptycenu, której struktura przypomina śmigło lub koło czerpakowe. Drugi składnik to płaski fragment cząsteczki tioindyga, podobny do małej płytki. Jeśli płyta obraca się o 180 stopni, śmigło obraca się tylko o 120 stopni. Rezultatem jest przełożenie 2:3.

Przekładnia nano jest sterowana światłem, dzięki czemu jest fotoprzekładnią molekularną. Ponieważ są one bezpośrednio napędzane energią świetlną, płyta i śmigło tryptycenu poruszają się w zablokowanych synchronicznych obrotach. Jak odkrył zespół FAU, samo ciepło nie wystarczało do wprawienia przekładni w ruch obrotowy. Kiedy badacze podgrzali roztwór wokół przekładni w ciemności, śmigło obróciło się, ale płyta nie – przekładnia „ześlizgnęła się". Naukowcy doszli więc do wniosku, że przekładnię nano można aktywować i sterować za pomocą źródła światła.

https://www.sciencedaily.com/releases/2022/05/220511085735.htm

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2022 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

■ **Przez internet:** zakładka *Prenumerata* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty

■ **e-mailem:** szewczyk24@gmail.com ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Prenumerata 2022

Cena prenumeraty w 2022 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata/

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

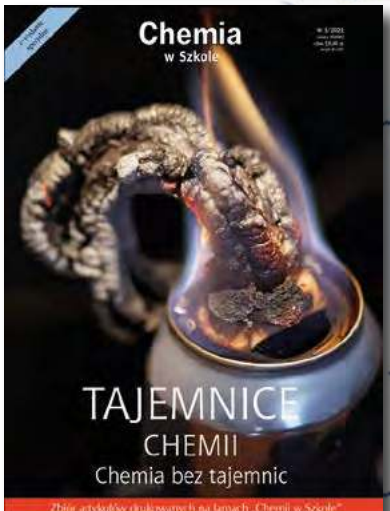
1. **RUCH – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie** www.prenumerata.ruch.com.pl. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH" pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: www.poczta-polska.pl. Infolinia w godz. 8.00–22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).

III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

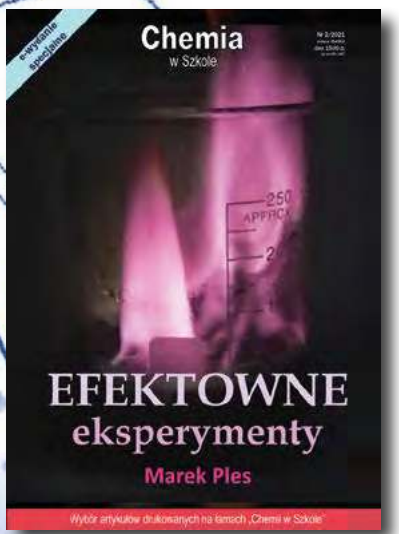
eprasa.pl 7dccb1cea2

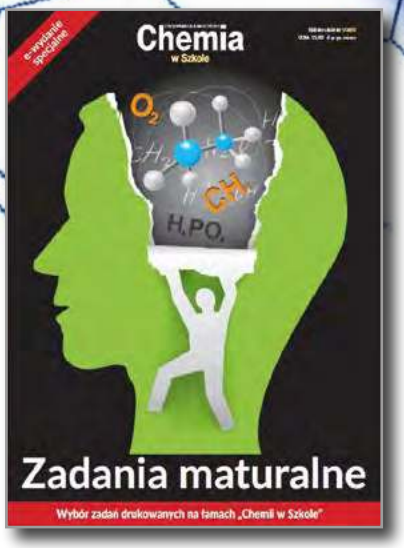
Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Cena od 10 zł za PDF





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

eprasa.pl 7dccb1cea2

Nie tylko dla sommelierów, czyli o historii wina

Foto – Dreamstime

Chyba każdy dorosły człowiek ma wyrobione zdanie o tym trunku. Historia jego bowiem jest tak stara jak historia ludzkości. Czerwone, białe, różowe, musujące, wytrawne, półsłodkie i wiele, wiele innych. O czym mowa? O winie oczywiście!

Anna-Maria Tryba

Historia wina

Historia tego trunku jest niezwykle długa, ale bardzo ciekawa, dlatego zdecydowałam się ją przedstawić na łamach „Chemii w Szkole". Otóż prawdopodobnie już człowiek prehistoryczny wiedział, jak wytwarzać wino. Najstarsze istniejące zapisy babilońskie i egipskie zawierają fragmenty dotyczące wina i jego wytwarzania. Chrześcijanie natomiast przypisują wytworzenie pierwszego wina Noemu, ale dziś już wiadomo, że powstało ono na Środkowym Wschodzie i Chinach, gdzie znane było już 3000 lat przed Chrystusem. Z tego właśnie okresu pochodzą resztki winogron odnajdywane w wykopaliskach.

Około 400 lat przed Chrystusem produkcja wina w Egipcie miała już charakter wysoce zorganizowany. Na naczyniach znajdujemy już oznaczenia wskazujące rok winobrania, nazwisko producenta, nazwę winnicy i inne informacje. Wino było wtedy popularne głównie w wyższych sferach. Pito je zarówno na przyjęciach jak i podczas świąt religijnych. Wina używano także w celach medycznych.

Persja była również krajem winiarskim. Bywało, że wynagrodzenia wypłacano właśnie w postaci wina. Tylko młodym robotnikom nie wolno było płacić winem. Rodzące kobiety otrzymywały dodatkową premię w postaci wina, aby zachęcić je do… prokreacji. Herodot wspomina, że wina używano również do zmiany podejmowanych na trzeźwo decyzji wodzów.

Znajomość uprawy i produkcji wina nieco później dotarła do Grecji, prawdopodobnie poprzez Trację lub z Azji Mniejszej. Na obszarze Morza Śródziemnego sławne były wina z Chios, starożytnego Bordeaux. Znakomitą reputacją cieszyły się wina z wysp Thassos, Lesbos i Rodos. Uczestnicy sławnych greckich sympozjonów pili wina mieszane z wodą, w naczyniach zwanych kraterami. Zwykle mieszano je w dużych kraterach napełnianych w 3/5 wodą i 2/5 winem. Czyste wino, acratos, podawane było tylko w bardzo małych ilościach na początku uczty. Była to właśnie libacja (dosłownie: rozlewanie), ofiara z wina, czyli wylewanie do ognia wina zastępującego krew ofiarną.

Sympozjon, co zwykle tłumaczy się jako uczta, dosłownie oznacza współpicie, był następną częścią greckiej uczty. Jej uczestnicy, leżąc po dwóch lub trzech na sofach, z wieńcami kwiatów na skroniach, prowadzili filozoficzne

eprasa.pl 7dccb1cea2

dysputy i wznosili toasty. Podczas sympozjonu gliniane lub cynowe kielichy nie mogły pozostawać puste. Na uczcie pito za zdrowie każdego, i to tyle razy ilu było obecnych, bo grzeczność wymagała odwzajemnienia toastu.

Grecy uważali wino za napój cywilizowany. Miarą tej cywilizacji była sztuka mieszania wina z wodą. Po winobraniu Grecy pili młode wino, prawie jak współczesne beaujolais, ale bardzo słodkie. Nie stosowano, jak w Egipcie, fermentacji w kadziach. Wino było więc nieustabilizowane i łatwo ulegało skwaśnieniu. Aby wino dało się długo przechowywać, doprawiano je ziołami, miodem, mieszano z innymi winami, czasem dodawano nawet wody morskiej. Luksusem było dosładzanie wina trzciną cukrową, która wówczas uważana była za lekarstwo. Młode wino było także wielokrotnie gotowane, aby się nie zepsuło.

W Grecji, w odróżnieniu od Rzymu, także chętnie mieszano różne wina. Zmieszanie słodkich muskatów z Niksos lub Thassos z cierpkim winem korynckim zmieniało je w płynny aksamit. Tak, korynckie wino uważane było wówczas za trunek, który zmuszał każdego zbrodniarza do wyznania zbrodni. Takich „korynckich" win i dzisiaj nam nie brakuje. To, że uważali picie czystego wina za barbarzyństwo też jest zrozumiałe. Otóż wino Egipcjan, Greków i Rzymian nie dałoby się pić inaczej. Taka mikstura trudna byłaby do spożycia. Najlepsze, słodkie wina przechowywano w glinianych dzbanach i amforach. Wina codziennego użytku trzymano w bukłakach z koźlej skóry lub świńskich pęcherzach (sic!).

A teraz dygresja o pocałunku w usta. Był czas, kiedy kobietom rzymskim zabraniano używania wina pod karą chłosty, a nawet śmierci. Od zamierzchłych czasów wino utożsamiano bowiem z krwią. Mówiono, że wino to krew winorośli. Wino było obok mleka, krwi i wody, magicznym płynem składanym bogom. Uważano, że kobieta, pijąc wino, dopuszczała się… cudzołóstwa. Wierzono nawet, że wino spędza płód, jako że jedna krew wypiera drugą. Idąc za rozumowaniem Rzymian, opilstwo (którego mogłaby dopuścić się kobieta) było wyrazem opętania, opętanie zaś utożsamiano z gwałtem, a kobieta zgwałcona nigdy nie mogła być cnotliwa i czysta. Dlatego w Rzymie przyjął się zwyczaj całowania żony w usta, co brzmi romantycznie, ale powód całowania był zdecydowanie prozaiczny. Czcigodny rzymski małżonek, wracając do domu, mógł w ten sposób sprawdzić, po oddechu, czy żona podczas jego nieobecności dopuszczała się świętokradztwa, a nade wszystko czy nie uszczuplała zapasów domowej „piwniczki".

Zafascynowani kulturą grecką i rzymską zapominamy o niezwykłej, chociaż nadal mało znanej kulturze ludów celtyckich. Obszar kultury celtyckiej w II wieku przed naszą erą obejmował większą część Europy zachodniej – od dzisiejszej Irlandii, Wielkiej Brytanii, Francji, Belgii, Luksemburga, Szwajcarii, Austrii, po dzisiejszą Serbię, Słowenię, Czechy, Słowację, Węgry, Rumunię, Bułgarię oraz północno-zachodnią Turcję, a ponadto obejmował poważną część Włoch, Holandii, Niemiec Portugalii i Hiszpanii. Obszar podbojów Celtów był więc zbliżony wielkością do obszaru Cesarstwa Rzymskiego. Celtowie nie byli narodem, ale zawdzięczamy im takie wynalazki jak: łańcuch, buty do konnej jazdy, koło ze szprychami, a ponadto celtyccy rolnicy nauczyli nas płodozmianu i używania nawozu. Większość źródeł o Celtach, szczególnie Gallach, znamy ze źródeł pochodzących od nieprzyjaznych im Greków i Rzymian, którzy traktowali ich jak obłąkanych. Gallowie byli główną grupą etniczną wśród Celtów, którzy kontrolowali obszar dzisiejszej Francji i Szwajcarii. To oni najechali Rzym i Grecję.

Upadek cesarstwa rzymskiego oznaczał zahamowanie rozwoju winiarstwa. Z mroków średniowiecza wielu winnicom pomógł wyjść Karol Wielki – wielki miłośnik wina, ponieważ ustanowił nowe prawo winiarskie, które wspomogło właścicieli winnic. Spadkobierca Karola, jego syn Ludwik, kontynuował politykę ojca, ale prawdziwymi spadkobiercami Rzymian mieli się stać dopiero zakonnicy, którzy w przyklasztornych ogrodach uprawiali winorośl i wytwarzali wina na potrzeby sakralne i handlowe, służące utrzymaniu klasztoru. Prym w tej materii wiedli benedyktyni i cystersi. To ci zakonnicy stworzyli dokładne opisy ziemi idealnej do upraw konkretnych gatunków winorośli na terenie Burgundii.

W latach 1500-1800 wino przeżywa wielki rozkwit. W tym czasie wielcy podróżnicy odkrywający i zasiedlający nowe miejsca na świecie oddają jednocześnie nowe tereny pod uprawę winorośli. W XVI w. w Chile, w Argentynie i Ameryce Północnej posadzono pierwsze krzewy winne. Około 100 lat później pierwsze sadzonki dotarły do Kapsztadu.

Kadź z winem z dzikiej róży produkowanej przez Łukasza Fijała.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Ceramiczne naczynie pochodzące z Gruzji służące do fermentacji i przechowywania wina.

Gliniana naczynia do fermentacji wina w Peru.

W latach 80-tych XVII w. angielscy osadnicy odkryli nad rzeką Douro gatunki winorośli, które zapoczątkowały tradycję tworzenia porto**.** W XVIII w. kapitan. Arthur Philip przywiózł sadzonki winorośli do Nowej Południowej Walii w Australii. Ta ekspansja i złoty wiek wina zostały przerwane w XIX w. przez niebywałą w swych rozmiarach niszczącą winorośl inwazję mszycy – filoksery. Szkodnik ten rozwija się na korzeniach i liściach winorośli, prowadząc do powstania narośli (galasów), powodujących osłabienie i obumieranie całej rośliny. Trzeba w tym miejscu podkreślić, że współczesne winiarstwo zawdzięcza kolonizatorom praktycznie wręcz swoje istnienie, ponieważ bez sadzonek znajdujących się w Nowym Świecie, filokserze prawdopodobnie udałoby się zniszczyć winiarstwo europejskie do cna. Ameryka musiała poniekąd w ten sposób zadośćuczynić swojej winie, ponieważ to prawdopodobnie z Ameryki właśnie przywieziono tę mszycę, która zniszczyła winnice w Europie. W latach 1860-1880 większość winnic w całej Europie została zniszczona w celu wytępienia pasożyta, a potem dzięki szczepom z Nowego Świata odpornym na filokserę, odbudowywano pola upraw winorośli. W ten sposób zaczęła się era współczesnego winiarstwa na świecie.

W XX wieku pierwsza wojna światowa i późniejsza prohibicja w Stanach Zjednoczonych mocno uszczupliły dochody z produkcji wina i spowolniły rozwój winiarstwa, ale po 1933 r., kiedy prohibicję zniesiono – przemysł winiarski szybko podźwignął się z kryzysu. Po kolejnym spowolnieniu rozwoju winiarstwa w czasie drugiej wojny światowej, w latach 50-tych do winnic wkroczyła technologia: maszyny, traktory, opryski, kontrola powstawania klonów. W tym samym czasie woda pitna zyskała na jakości, co spowodowało zmniejszenie spożycia wina. W latach 60-tych natomiast pojawiły się wina, które na etykietach miały oznaczone szczepy, co sprawiło, że skład wina zaczął być bardziej zrozumiały.

Ważnym spostrzeżeniem, dokonanym przez enologa-legendę, **Émila Peynauda**, było uznanie, że w procesie produkcji wina bardzo ważne jest kontrolowanie temperatury podczas fermentacji**.** Ta przełomowa konstatacja była kolejnym krokiem ku polepszeniu jakości wytwarzanych win.

Przejdźmy teraz do części znacznie bardziej interesującej chemicznie, czyli samego procesu tworzenia wina.

Proces tworzenia wina

Pierwszym etapem tworzenia wina, czyli tzw. winifikacji jest zebranie i wyselekcjonowanie winogron i przygotowanie ich do procesu fermentacji. Na początku owoce zostają odszypułkowane, rozdrobnione na miazgę i umieszczone w kadziach/dymionach. W przypadku produkcji win białych w dymionie zostaje umieszczony jedynie świeżo wytłoczony sok winogronowy, czyli tzw. moszcz (bez skórek), który następnie podlega fermentacji alkoholowej.

W przypadku win czerwonych, przed fermentacją następuje jeszcze proces tzw. maceracji, czyli wypłukiwania tanin i antocyjanów (związki bioaktywne), obecnych przede wszystkim w skórkach owoców. Antocyjany to niebieskie barwniki, które znajdziemy w skórce czarnych winogron, odpowiadające za rubinowy kolor trunku. Proces maceracji jest procesem powolnym. W przypadku wina czerwonego trwa od kilku do kilkudziesięciu dni. Wino różowe również zawdzięcza swój kolor procesowi maceracji – skróconemu do 48 godzin.

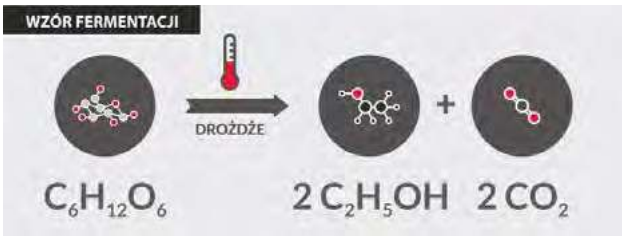
Podczas maceracji winogron uwalniany jest dwutlenek węgla, który wypycha skórki owoców na powierzchnię, tworząc kożuch. Winiarz musi pilnować, aby ta owocowa warstwa była wilgotna przez cały czas. Kożuch zanurzany jest nawet do kilku razy dziennie – wydłuża to proces wypłukiwania tanin i barwników do soku, dzięki czemu wino staje się intensywniejsze w smaku i kolorze.

Fermentacja alkoholowa

Fermentacja alkoholowa polega na zamianie przez drożdże obecnego w soku cukru w alkohol i dwutlenek węgla. Proces ten wymaga odpowiednich temperatur – dla win

eprasa.pl 7dccb1cea2

czerwonych to maksymalnie 32 stopnie, a dla win białych między 16 a 20 stopni. W przypadku ekologicznej produkcji win winiarze bazują na drożdżach naturalnie występujących na skórkach winogron. Ta metoda jest jednak mało przewidywalna, trudna do optymalizacji i wymaga użycia konkretnych gatunków winogron. Najczęściej więc winiarze korzystają z drożdży wyhodowanych w laboratorium, które w odpowiednich proporcjach dodają do soku. Fermentacja alkoholowa to dość burzliwy proces. Samoistnie kończy się w momencie, gdy zawartość alkoholu w winie przekroczy 12 – 19%. Można też ją zatrzymać poprzez schłodzenie zbiorników fermentacyjnych (do 5 stopni) lub podgrzanie (do 40 stopni).



Grafika pobrana z: https://blog.fine-wine.pl/lekcja-3-fermentacja/

Fermentacja jabłkowo-mlekowa

Po otrzymaniu wina o odpowiednim stężeniu alkoholu może nastąpić fermentacja jabłkowo-mlekowa. Ten proces jest jednak zarezerwowany przede wszystkim dla win czerwonych.

W owocach obecny jest kwas jabłkowy, który ma ostry, kwaśny, dominujący smak. Fermentacja jabłkowo-mlekowa (malolaktyczna) pozwala na zamianę kwasu jabłkowego na łagodniejszy w smaku – mlekowy. Ponownie do wina dodaje się specjalne szczepy bakterii, które rozpoczynają swoją pracę. W efekcie wino łagodnieje i zmniejsza się jego kwasowość. Fermentacja malolaktyczna jest często pomijana przy produkcji win białych, ponieważ lekko kwaskowaty, owocowy posmak jest w ich przypadku pożądany.

Klarowanie i filtrowanie wina

Po zakończeniu fermentacji w winie tworzy się osad z obumarłych drożdży i bakterii mlekowych, który opada na dno dymionu. Aby wino miało przejrzystą barwę, należy zlać płyn znad osadu. Zdarza się jednak, że samo zlewanie wina nie wystarcza, aby stało się klarowne. Dodatkowo taka czynność musi być powtarzana nawet przez kilka lat, dopóki wino nie uzyska oczekiwanej przejrzystości!

Istnieją jednak sposoby ułatwiające pracę winiarzom jak np. klarowanie wina specjalnie przeznaczonymi do tego środkami. Większość osadu, który znajduje się w winie, ma ujemny powierzchniowy ładunek elektryczny. Do wina dodaje się więc substancje z jonami dodatnimi, które zobojętniają ten ładunek i sprzyjają wytrącaniu osadu,

Winnica przy zamku w Rudesheim w Niemczech

eprasa.pl 7dccb1cea2

Leżakowanie wina w dębowych beczkach w piwnicy.

opadającego na dno naczynia. Najczęściej w tym celu stosuje się białko jaja kurzego lub bentonit, czyli sadową skałę ilastą. Kiedy po klarowaniu zbędne elementy opadną na dno zbiornika, filtruje się wino, żeby uzyskać czystą i stabilną ciecz, gotową do dalszego procesu winifikacji.

Ostatnim etapem procesu winifikacji jest zabutelkowanie przefiltrowanego trunku. Zabutelkowane wino trafia do piwnic, gdzie leżakuje przez kilka miesięcy.

A skąd w takim razie biorą się bąbelki?

W zależności od jakości wina musującego możemy wyróżnić trzy sposoby jego tworzenia. Najbardziej podstawową metodą jest po prostu wtłoczenie do wina dwutlenku węgla. Metoda ta jest najprostsza i najtańsza, więc wina produkowane w ten sposób raczej nie szczycą się dobrą jakością.

Kolejny sposób wymaga już większego nakładu pracy. Metoda, zwana **metodą Charmata** lub metodą włoską polega na ponownej fermentacji wina w kadzi. Do szczelnie zamkniętych, stalowych kadzi dodaje się drożdże wraz z cukrem. W wyniku procesów chemicznych wydziela się dwutlenek węgla, który rozpuszcza się w winie. Po fermentacji wino jest filtrowane i butelkowane pod ciśnieniem, tak aby zachować w trunku gaz. Taki proces zajmuje od 2 do 4 tygodni, a wina, które są w ten sposób produkowane, to np. Prosecco lub Asti.

Absolutnie najbardziej prestiżową i najdroższą metodą produkcji win musujących jest metoda szampańska. Tak jak w przypadku metody włoskiej, wino ulega ponownej fermentacji, ale już po zabutelkowaniu. Bezpośrednio do butelek dodaje się roztwór drożdży oraz cukru. Ponownie, po wykonaniu swojego zadania, obumarłe drożdże tworzą osad, który należy usunąć. Butelki z winem umieszcza się do góry dnem na specjalnym stelażu. Przez następnych kilkanaście dni butelki są przekręcane w taki sposób, aby cały osad zebrał się w szyjce butelki. Następnie szyjka wraz ze zgromadzonym osadem zostaje zamrożona. Po otwarciu butelki osad pod ciśnieniem wylatuje na zewnątrz, a ubytek w płynie uzupełnia się mieszanką wina i cukru.

Główne składniki chemiczne decydujące o charakterze wina

Alkohol etylowy znajduje się w winach w ilości od 9 do 18% objętościowych. Wina zawierające powyżej 18% obj. alkoholu (do 25%) są to tzw. wina wzmocnione, a więc sporządzone z dodatkiem spirytusu.

Ekstrakt ogólny jest to suma wszystkich nielotnych składników wina, wyrażona w gramach na 1 L wina; ilość ekstraktu ogólnie waha się przeciętnie od 15 do 175 g na 1 L wina. Ekstrakt ogólny składa się z cukrów w ilości od 0 do 150 g/L (czyli ok. 15%) oraz tzw. ekstraktu bezcukrowego w ilości od 15 do 25 g/L. Ekstrakt bezcukrowy jest sumą nielotnych składników wina (głównie nielotnych kwasów organicznych) po odliczeniu zawartości cukru, decyduje więc o właściwym smaku wina. Wina z owoców bardzo kwaśnych, zbytnio rozcieńczone wodą, wykazują wskutek tego małą zawartość ekstraktu bezcukrowego.

Kwasy organiczne nielotne występują w winie głównie jako kwas jabłkowy (w winach owocowych) lub cytrynowy (w winach jagodowych) w ilości od 5 do 10 g/L.

Kwasy organiczne lotne (nazwane tak, gdyż ulatniają się z parą wodną) występują w winie jako kwas octowy w ilości od 1,8 g/L; w większych ilościach powoduje on ostry, nieprzyjemny zapach i smak octu.

Składniki mineralne występują w winie w ilości ok. 2 g/L.

Składniki białkowe, barwnikowe, aromatyczne (estry), garbniki, gliceryna są również stałymi składnikami wina.

Witaminy zawarte w winie pochodzą z owoców; głównie występuje witamina C (szczególnie w winach z czarnej porzeczki, głogu i dzikiej róży), a ponadto karoten i witaminy z grupy B (w bardzo małych ilościach)

Woda jest ilościowo największym składnikiem wina; zawartość jej waha się od 90% (wina wytrawne) do 60% (ciężkie wina likierowe o dużej zawartości cukru).

Jak możemy zauważyć, umiejętność tworzenia wina to prawdziwa sztuka, doskonalona od starożytności. Sztuka dla oddanych i cierpliwych – w końcu proces produkcji dobrej jakości wina może trwać od kilkunastu tygodni do kilkunastu lat. Mam nadzieję, że po przybliżeniu tej sztuki w tym artykule, picie wina stanie się dla **dorosłych** Czytelników, obcowaniem z trunkiem zarówno ciekawym historycznie, jak i chemicznie! A może kogoś zachęci do własnej produkcji?

Mgr inż. Anna-Maria Tryba
Doktorantka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Bibliografia:

Kevin Zraly – „Wino. Kurs wiedzy".
Sławomir Chrzczonowicz – „Leksykon win".
https://winerua.pl/blog-o-winie/odkryj-tajniki-winifikacji-czyli-produkcja-wina-krok-po-kroku
http://o-winie.pl/co-wiedziec/produkcja-win/
https://festus.pl/przewodnik/poradnik-winiarski/krotka-historia-wina
http://o-winie.pl/jak-kupowac-i-jak-pic/krotka-historia-wina/

eprasa.pl 7dccb1cea2

Foto – Adobe Stock

Polioksazoliny
– amfifilowe polimery o coraz większym zastosowaniu

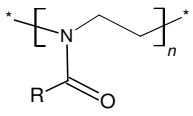
Polimery to bardzo wdzięczny temat, zarówno w nauce, jak i przemyśle. W końcu polimery występują w prawie każdej dziedzinie współczesnego życia. W ciągu ostatnich pięciu minut większość ludzi miała kontakt z co najmniej jednym produktem zawierającym polimery – od butelek z wodą, poprzez telefon komórkowy, aż po – na przykład – framugi okien. Mało kto jednak zdaje sobie sprawę z istnienia coraz bardziej popularnej grupy polimerów – polioksazolin. Polimery te cechuje m.in. amfifilowy charakter, czyli właściwości hyfrofilowo-hydrofobowe. Do czego możemy je zatem wykorzystywać?

Anna-Maria Tryba

W uproszczonej definicji możemy przyjąć, że polimery to substancje chemiczne o bardzo dużej masie cząsteczkowej, które składają się z wielokrotnie powtórzonych jednostek zwanych merami. Materiały te mają unikatowe właściwości, w zależności od rodzaju łączonych cząsteczek i sposobu ich wiązania. Pierwsze próby stworzenia materiału, który miał inne funkcje niż te występujące w środowisku naturalnym podejmowali starożytni mieszkańcy Meksyku, ok. 1000 lat p.n.e. Plemię Olmeków, którego nazwa oznaczała „ludzi gumy" i pochodziła od ich domeny, którą było przetwarzanie i handel kauczukiem, uznawane jest za prekursorów tworzyw sztucznych. Przetworzony kauczuk o różnej elastyczności wykorzystywano m.in. do produkcji gumowych podeszew. Modyfikacja kauczuku okazała się wyśmienitym pomysłem, jeśli chodzi o zdobycie materiału o innowacyjnych właściwościach. Tak naprawdę cechy te po dzień dzisiejszy są największym atutem szeroko pojętego plastiku: jest elastyczny, lekki, nie koroduje, z łatwością można mu nadawać dowolne kształty i kolory, a z czasem stał się też stosunkowo tani w wytwarzaniu i obróbce.

Polioksazoliny (POx), które chcę przybliżyć w niniejszym artykule, są polimerami znanymi dopiero od nieco ponad 50 lat, ale praktycznie od początku ta zróżnicowana grupa związków budziła zainteresowanie zarówno naukowców, jak i przemysłu. Już wtedy największe nadzieje pokładano w amfifilowym polimerze poly(2-etylo-2-oksazolinie) (PEtOx), ze względu na jego znakomitą rozpuszczalność w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. Obecnie w badaniach naukowych w zakresie materiałów dla medycyny panuje słuszny trend, aby stosować biomateriały polimerowe o strukturze chemicznej możliwie zbliżonej do naturalnie występujących związków, np. polipeptydów, w celu otrzymania biomateriałów doskonale biozgodnych. Polimery POx zdają się być alternatywnym rozwiązaniem dla np. poli(glikolu etylenowego) (PEG), poliwinylopirolidonu (PVP) i poli(N-2-hydroksypropylometakrylamidu) (PHPMA) w zastosowaniach biomedycznych ze względu na swoje bardzo dobre właściwości biologiczne i biozgodność. W dodatku ze względu na swoją budowę POx może mieć niezwykle wszechstronne właściwości, które można kształtować poprzez zmianę parametrów procesu polimeryzacji (m.in. długości łańcucha, składu segmentów). Poli(2-oksazoliny), mimo iż postrzegane są jako strukturalne analogi poliaminokwasów, to dzięki obecności trzeciorzę-

eprasa.pl 7dccb1cea2



Rys. 1. Wzór strukturalny poli(2-oksazolin)

dowej grupy amidowej w ich w szkielecie, wykazują większą stabilność w organizmie człowieka.

Rodzaj podstawnika R w łańcuchu bocznym polimeru determinuje jego charakter jako bardziej hydrofilowy bądź hydrofobowy. Im dłuższy łańcuch alkilowy w podstawniku, tym bardziej hydrofobowy jest charakter polimeru.

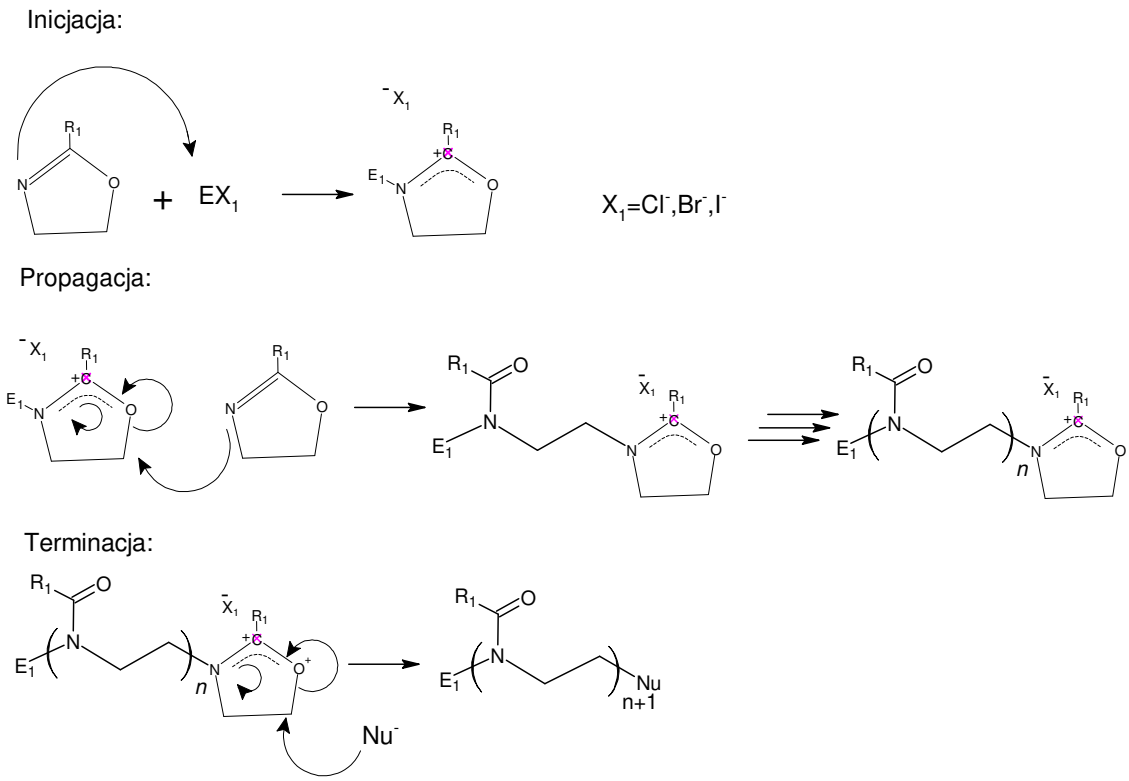
Ponadto polioksazoliny należą do grupy termoplastów, co pozwala na ich przetwarzanie również z wykorzystaniem technik przyrostowych, takich jak **druk 3D**. Możliwość sprzęgania z POx różnych grup funkcyjnych pozwala zmienić ich właściwości, przykładowo poprzez wprowadzenie biobójczych grup końcowych, takich jak np. czwartorzędowe sole amonowe, otrzymuje się wtedy polimery o właściwościach bakteriobójczych.

Kolejną istotną cechą POx jest ich prawie niezauważalny stopień degradacji w warunkach fizjologicznych. Stanowi to ważną właściwość polimerów, które dzięki temu mogą być stosowane jako biomateriały. Jednym z mechanizmów degradacji poli(2-oksazolin) jest ich częściowa hydroliza. Na drodze częściowej hydrolizy PEtOx powstaje poli[(2--etylo-2-oksazolina)-*co*-(etyleno imina)] (PEtOx-EI), która jest potencjalnie toksyczna, jednak udowodniono, że odpowiednio niewielki stopień hydrolizy nie stwarza zagrożeń i polimer ten może mieć zastosowania biomedyczne.

Synteza POx

Najbardziej powszechną metodą otrzymywania POx jest żyjąca polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ang. *living ring opening polymerization* – LROP). Proces ten dzieli się na trzy etapy: inicjację, propagację oraz terminację i może przebiegać w sposób „żywy" (*living*), jeśli zostanie spełnionych kilka warunków. W szczególności wszystkie stosowane odczynniki muszą być całkowicie suche i wyjątkowo czyste, ponieważ każdy nukleofil może zakończyć polimeryzację na wczesnym etapie, co powoduje niepożądany, daleko idący rozkład masy molowej, któremu towarzyszą zanieczyszczenia.

Rodzaj syntezy jest także uwarunkowany reaktywnością jonu pochodzącego od inicjatora reakcji i może być to polimeryzacja kationowa (ang. *living cationic ring opening polymerization* – LCROP) (Rys. 2) lub anionowa. Inicjacja LCROP odbywa się przez atak nukleofilowy azotu iminowego 2-oksazoliny na inicjator elektrofilowy, taki jak: kwas Lewisa, kwas Brønsteda czy sole oksazoliny. W mechanizmie tej polimeryzacji atom węgla osłabionego wiązania C=O ulega atakowi nukleofilowemu następnego monomeru, w wyniku czego powstanie poli(2-oksazolina) z otwartym pierścieniem. Większość stosowanych obecnie inicjatorów, takich jak p-toluenosulfonian metylu (MeOT) i trifluorometanosulfonian metylu (MeOTf), prowadzi do kationowego mechanizmu polimeryzacji i daje możliwość powstania stabilnych (mniej nukleofilowych) anionów tosylanowych i triflatowych. Czynnikiem terminującym polimeryzację musi być nukleofil posiadający zdolność



Rys. 2 Kationowa polimeryzacja polioksazolin

eprasa.pl 7dccb1cea2

oddawania elektronów (woda, alkohole, aminy). Wybór inicjatora i terminatora określa końcową funkcjonalizację otrzymanej polioksazoliny.

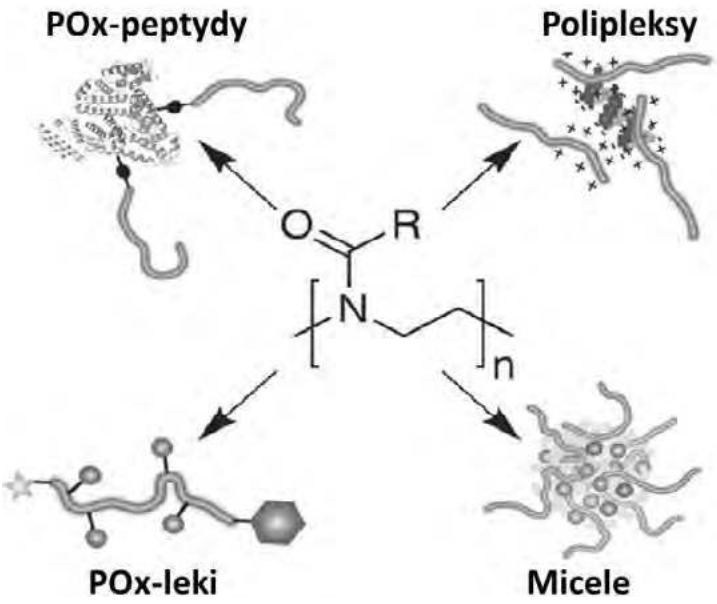
„Żywy" (ang. *living*) charakter tej metody polimeryzacji pozwala na przygotowanie dobrze zdefiniowanego kopolimeru blokowego poprzez dodanie drugiego monomeru, gdy pierwszy monomer jest już całkowicie zużyty.

Należy jednak pamiętać, że proces polimeryzacji jest w praktyce niezwykle skomplikowany i w jego trakcie może dojść do wielu nieplanowanych reakcji, m.in. reakcji przeniesienia. Odbywa się ona poprzez oderwanie protonu z atomu węgla R_1 czynnika propagującego, przez atom azotu monomeru. W konsekwencji powstają dodatnio naładowany „aktywowany" monomer i nienaładowany polimer z podwójnym wiązaniem węgla (C=C).

Polioksazoliny w medycynie

Polioksazoliny jako polimery o unikatowych właściwościach, mogą znaleźć zastosowanie w szerokiej gamie wyrobów medycznych. Ze względu na znakomitą cytokompatybilność i łatwość sterowania właściwościami fizykochemicznymi podczas polimeryzacji, idealnie nadają się do zastosowań medycznych. Polioksazoliny, a w szczególności poli(2-etylo-2-oksazolina) wykazują duży potencjał do produkcji rusztowań strukturalnych (w tym hydrofilowych i termoreaktywnych) lub komponentów dla inżynierii tkankowej. Rusztowania te mogą być użyteczne jako elementy strukturalne w trójwymiarowych hydrożelach do stymulacji wzrostu naczyń krwionośnych lub włókien nerwowych.

POx mogą znaleźć zastosowanie również w farmacji. Większość leków o silnym działaniu wykazuje słabą rozpuszczalność w wodzie lub innych rozpuszczalnikach – przykładem są preparaty do leczenia nowotworów, takie jak paklitaksel. W efekcie, aby uzyskać odpowiednie stężenie leku w organizmie trzeba podawać jego duże dawki, a to powoduje wiele skutków ubocznych u pacjentów. Rozwiązaniem może się okazać zastosowanie poli(2-oksazoliny) jako polimeru rozpuszczalnego w wodzie, który w postaci kopolimerów z innymi związkami polepszy działanie leków przeciwnowotworowych. Badania wykazały potencjał poli(2-oksazolin) do zwiększenia funkcjonalności leków cytostatycznych poprzez wytworzenie rdzeniowo usieciowanych miceli. W przypadku miceli, ilość aktywnego leku w preparacie zwiększa się do kilkudziesięciu procent, jak również poprawia się rozpuszczalność preparatu w wodzie. Wykazano, że paklitaksel jest w pełni aktywny w takim środowisku i zapewnia lepsze działanie przeciwnowotworowe w organizmie. Dodatkowo cząsteczki polioksazolin potrafią przebywać w organizmie przez dłuższy czas, co jest bardzo korzystne choćby ze względu na dotarcie do docelowej tkanki większej ilości leku. Wiele przeprowadzonych do tej pory badań nad połączeniami poli(2-oksazolin) ze wspomnianymi preparatami pokazuje, iż system dostarczania leków na bazie amfifilowych poli(2-oksazolin) staje się obiecującym rozwiązaniem ze względu na szerokie możliwości ich modyfikacji.



Rys. 3. Schemat najważniejszych terapeutycznych zastosowań POx.

Jak wcześniej wspomniałam, POx mogą także stanowić alternatywne rozwiązanie dla wciąż bardzo często stosowanego w badaniach poli(glikolu etylenowego) (PEG). Poli(2-oksazoliny) nie są cytotoksyczne nawet w wysokich stężeniach, co więcej w warunkach fizjologicznych nie rozkładają się, co czyni je idealnymi substancjami w zastosowaniu biomedycznym.

Dodatkowo niektóre POx mają zdolność kompleksowania DNA, tworząc charakterystyczne polipleksy (kompleksy polimer – DNA) (Rys. 3). DNA umieszczone na takim nośniku znacznie łatwiej ulega transferowi do komórki eukariotycznej, a zatem POx może być bardzo dobrym nośnikiem genów.

Sprzęganie POx z innymi molekułami o pożądanych właściwościach stanowi przedmiot intensywnych badań. Chociażby w ramach tej pracy wykorzystano najpierw same POx, a następnie POx sprzężone z sekwencją polipeptydów RGD w celu zmiany właściwości powierzchni uzyskiwanych membran PLGA na bardziej hydrofilową oraz, aby poprawić adhezję do niej komórek.

Jak wynika z powyższego opracowania, polioksazoliny stanowią źródło nowych możliwości stworzenia materiałów o unikatowych właściwościach. Szczególnie w dziedzinie inżynierii biomateriałów mogą być bardzo szeroko stosowane z powodu ich m.in. nietoksyczności oraz możliwości kontrolowania ich hydrofilowo-hydrofobowych właściwości poprzez kontrolowanie warunków polimeryzacji.

Mgr inż. Anna-Maria Tryba
Doktorantka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Niniejszy artykuł stanowi fragment pracy doktorskiej Autorki, pt. „Wielofunkcyjne biomateriały do odbudowy tkanki kostnej" wykonywanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH oraz Instytutu Fizyki Jądrowej PAN.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Chemiczny kameleon
– przekształcanie metalu w… inny metal

Zespół naukowców z University of Minnesota Twin Cities wynalazł przełomowe urządzenie, które elektronicznie przekształca jeden metal tak, aby zachowywał się jak inny, który może być użyty jako katalizator przyspieszającego reakcje chemiczne. Urządzenie zwane „kondensatorem katalitycznym", jako pierwsze pokazuje, że alternatywne materiały, które są elektronicznie modyfikowane w celu zapewnienia nowych właściwości, mogą zapewnić szybsze i bardziej wydajne przetwarzanie chemiczne.

Wynalazek otwiera drzwi dla nowych technologii katalitycznych wykorzystujących katalizatory z metali nieszlachetnych do ważnych zastosowań, takich jak przechowywanie energii odnawialnej, wytwarzanie paliw odnawialnych i produkcja zrównoważonych materiałów. Wyniki badań zostały opublikowane w Internecie w JACS Au, wiodącym czasopiśmie otwartego dostępu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego.

Przetwarzanie chemiczne przez ostatnie stulecie opierało się na wykorzystaniu określonych materiałów w celu promowania produkcji chemikaliów i materiałów, których używamy w codziennym życiu. Wiele z tych materiałów, takich jak metale szlachetne: ruten, platyna, rod i pallad, ma unikalne właściwości powierzchni elektronicznej. Mogą działać zarówno jako metale, jak i tlenki metali, co sprawia, że mają kluczowe znaczenie w kontrolowaniu reakcji chemicznych. Tych drogich materiałów często brakuje na całym świecie i stały się one główną barierą dla rozwoju technologii.

Aby opracować tę metodę dostrajania właściwości katalitycznych materiałów alternatywnych, naukowcy opierali się na swojej wiedzy na temat zachowania elektronów na powierzchniach. Zespół z powodzeniem przetestował teorię, według której dodawanie i usuwanie elektronów z jednego materiału może przekształcić tlenek metalu w coś, co naśladuje właściwości innego.

„Atomy naprawdę nie chcą zmieniać swojej liczby elektronów, ale wynaleźliśmy kondensator katalityczny, który pozwala nam dostroić liczbę elektronów na powierzchni katalizatora" – powiedział Paul Dauenhauer, stypendysta MacArthur i profesor inżynierii chemicznej i materiałoznawstwa na University of Minnesota, który kierował zespołem badawczym. „Otwiera to zupełnie nowe możliwości kontrolowania chemii i sprawia, by powszechnie dostępne materiały działały jak cenne materiały".

Skraplacz katalityczny wykorzystuje kombinację warstw nanometrowych do poruszania i stabilizacji elektronów na powierzchni katalizatora. Ta konstrukcja ma unikalny mechanizm łączenia metali i tlenków metali z grafenem, aby umożliwić szybki przepływ elektronów z powierzchniami, które można przestrajać chemicznie.

„Korzystając z różnych technologii cienkowarstwowych, połączyliśmy nanoskalową warstwę tlenku glinu wykonaną z taniego, łatwo dostępnego metalu aluminiowego z grafenem, który następnie byliśmy w stanie dostosować do właściwości innych materiałów" – powiedziała Tzia Ming Onn, doktor habilitowany na Uniwersytecie Minnesota, który wyprodukował i przetestował kondensatory katalityczne. „Znaczna możliwość dostrojenia właściwości katalitycznych i elektronicznych katalizatora przekroczyła nasze oczekiwania".

Konstrukcja skraplacza katalitycznego ma szerokie zastosowanie jako urządzenie do szeregu zastosowań produkcyjnych. Ta wszechstronność wynika z nanometrycznej produkcji, która zawiera grafen jako składnik aktywny warstwy powierzchniowej. Moc urządzenia do stabilizowania elektronów (lub braku elektronów zwanych „dziurami") jest regulowana w zależności od składu silnie izolującej warstwy wewnętrznej. Warstwa aktywna urządzenia może również zawierać dowolny podstawowy materiał katalityczny z dodatkowymi dodatkami, które można następnie dostroić, aby uzyskać właściwości drogich materiałów katalitycznych.

„Postrzegamy skraplacz katalityczny jako technologię, którą można wdrożyć w wielu aplikacjach produkcyjnych" – powiedział Dan Frisbie, profesor i kierownik Wydziału Inżynierii Chemicznej i Materiałoznawstwa Uniwersytetu Minnesota oraz członek zespołu badawczego. „Podstawowe spostrzeżenia projektowe i nowatorskie komponenty można zmodyfikować do niemal każdej chemii, jaką możemy sobie wyobrazić".

Zespół planuje kontynuować badania nad kondensatorami katalitycznymi, stosując je do metali szlachetnych w odniesieniu do niektórych z najważniejszych problemów związanych ze zrównoważonym rozwojem i środowiskiem.

Źródło: https://www-sciencedaily.com.

eprasa.pl 7dccb1cea2

Nieznane oblicza cieczy

Dlaczego po zamknięciu mikroskopijnych kropelek w niewielkich kanalikach woda tworzy niebywałe, złożone struktury? Wyjaśniają to najnowsze badania przeprowadzone przez naukowców z IChF PAN, kierowane przez dr. Jana Guzowskiego.

Woda jest fascynującą substancją, która inspiruje naukowców od wieków. Pomimo intensywnych badań nad jej złożoną strukturą, wiele własności wody – a w wielu przypadkach ogólnie cieczy – nie jest do końca poznanych – przypomina Instytut Chemii Fizycznej PAN w przesłanym komunikacie. Dwie krople wody błyskawicznie łączą się ze sobą tworząc prostszą strukturę – większą kroplę. Tak samo dzieje się z pianą, w której małe bąbelki łączą się, a ostatecznie pękają. To wszystko za sprawą dążenia wody do zmniejszenia swojej energii powierzchniowej.

Wszystko, co nas otacza, podlega prawom fizyki – nawet pęcherzyki powietrza powstałe podczas spieniania kawy lub krople spływające po oknie w deszczowe popołudnie. „Mimo że zachowanie pęcherzyków, baniek lub kropelek w makroskali zdaje się być łatwo opisywalne, zachowanie podobnych obiektów w mikroskali często wymyka się prostej intuicji. I choć natura cieczy jest badana od dziesięcioleci, to nawet ta najlepiej poznana, czyli woda – nadal skrywa wiele tajemnic, które są w stanie zadziwić każdego" – wskazano w komunikacie.

W zależności od otoczenia, krople wody mogą mieć różne kształty i rozmiary oraz przez łączenie tworzyć coraz większe objętości, np. kałuże. A jeśli w szczególnych warunkach, na ułamki sekundy, woda stworzyłaby łańcuchy przypominające kształtem nić DNA? Pojedyncze krople wody łącząc się ze sobą tworzą coraz większe krople, dalekie kształtem od łańcuchów. Okazuje się jednak, że po zamknięciu mikroskopijnych kropelek w niewielkich kanalikach woda tworzy niebywałe struktury utrzymujące się na tyle długo, aby móc zbadać mechanizm ich powstawania.

Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk niedawno po raz pierwszy zaobserwowali tego typu osobliwe zachowanie kropel wody. Grupa badaczy prowadzona przez dr. Jana Guzowskiego, we współpracy z naukowcami z Uniwersytetu w Princeton, po raz pierwszy zarejestrowała tworzenie się zlepków kropel samoorganizujących się w bardziej złożone struktury podczas przepływu przez mikrokanaliki. Naukowcy utrzymywali krople w niewielkiej odległości i zaobserwowali, że zaczęły one tworzyć łańcuch. Co ciekawe, taki łańcuch fałdował się, a nawet zwijał, przypominając wtedy kształtem spleciony sznurek z powtarzającymi się węzłami.

Taki stan był tylko przejściowy zanim krople nie połączyły się w jedną dużą kroplę. Jednak „czas życia" tych krótkotrwałych struktur był na tyle długi, że można było dobrze przyjrzeć się wszystkim etapom ich tworzenia, a nawet kontrolować zachowanie poszczególnych segmentów – podaje Instytut.

Jak opisano w komunikacie, w przyrodzie strukturę łańcucha można odnaleźć np. w białkach złożonych z aminokwasów ułożonych jeden za drugim lub w innych związkach chemicznych o liniowej strukturze. Jednak obserwacja złożonych liniowych struktur zbudowanych ze zwykłej wody niebywale zaskakuje. Zrozumienie tak nieoczekiwanego zachowania wymagało dużego nakładu pracy.

„Aby wyjaśnić mechanizm stojący za stabilnością zaobserwowanych struktur, naukowcy z IChF PAN przeprowadzili badania w urządzeniu mikroprzepływowym, gdzie maleńkie kropelki wody przylegały do siebie w obecności niewielkiej ilości niemieszającego się z wodą oleju. Zarejestrowali powstawanie elastycznych połączeń między pojedynczymi kroplami, tzw. mostków kapilarnych, dzięki czemu po raz pierwszy mogli powtarzalnie wygenerować skomplikowane struktury złożone z dziesiątek lub setek kropel, w tym łańcuchy z węzłami" – informuje IChF PAN.

„Badaliśmy dynamiczną samoorganizację kropel w stabilne nici powstające przy udziale sił kapilarnych. Zbadaliśmy również stabilność struktur i ustaliliśmy parametry przepływu, dla których struktury mogły być generowane w powtarzalny sposób" – twierdzi dr Jan Guzowski, pierwszy autor badań, cytowany w komunikacie.

Jak zaznaczono, odkrycia naukowców z IChF PAN mają potencjał do zastosowania w systemach wykorzystujących krople jako mikrobioreaktory, takich jak urządzenia mikroprzepływowe do zastosowań biomedycznych, gdzie krople mogą być użyte jako elementy budulcowe coraz bardziej złożonych mikrosystemów. „Na przykład, po zmodyfikowaniu biopolimerami, krople mogą być wykorzystane jako mikrośrodowiska do hodowli komórek, a nawet tkanek, innymi słowy, jako tzw. rusztowania do inżynierii tkankowej. Umożliwiłoby to kontrolowanie tysięcy maleńkich tkanek w mikrokanalikach w ciągu zaledwie kilku sekund, co byłoby szczególnie przydatne np. przy testowaniu leków. W takim przypadku kropelki, zawierające komórki, np. pobrane od pacjenta, pełniłyby rolę mikrobiopsji, tj. powtarzalnych „kopii" tej samej tkanki" – opisano.

„Uważamy, że struktury opisane w niniejszej pracy (DOI: 10.1039/D1SM01350E) mogą być wykorzystywane w hodowli komórkowej, a nawet w medycynie spersonalizowanej, odkrywaniu nowych leków lub diagnostyce. Obecnie dostępne techniki powstawania biomateriałów zawierających

Foto – Adobe Stock

eprasa.pl 7dccb1cea2

komórki mają niską odtwarzalność, a dzięki powtarzalnemu wytwarzaniu lub 'kopiowaniu' kropel w mikroprzepływach można by to zmienić" – mówi dr Guzowski.

Jak wskazują naukowcy, zastosowanie kropel w tak skomplikowanych systemach nie jest proste, ale możliwe. Wymaga to stabilizacji kropel i tym samym wielu długotrwałych badań. Okazuje się jednak, iż obserwowane zjawiska nie ograniczają się tylko do wody. Podobne liniowe struktury można uzyskać również dla cząstek mikrożeli. W takim przypadku struktury pozostają stabilne przez wiele godzin, a nawet miesięcy.

Naukowcy intensywnie kontynuują badania pokazując, że niektóre sekwencje w łańcuchach złożonych z kropel są do pewnego stopnia losowe, co sprawia, że mogą być wykorzystywane do kodowania i przechowywania informacji w sposób podobny do kodowania informacji w DNA. Ta funkcjonalność łańcuchów mogłaby być wykorzystana do „etykietowania" i identyfikacji poszczególnych kropel lub mikrożeli zawierających komórki z różnymi kombinacjami leków. W ten sposób można by określić zachowanie komórek, np. nowotworowych, w środowiskach zawierających kombinacje wielu leków w wielu różnych stężeniach bez użycia dodatkowych chemicznych markerów, które mogłyby zakłócać działanie testowanych leków.

„Obecnie, naukowcy, zaskoczeni nieoczekiwanymi wynikami, zaczęli badać bardziej złożone systemy kropel, otwierając możliwości wdrożenia swoich odkryć w życiu codziennym" – czytamy w komunikacie.

PAP – Nauka w Polsce

Wydajniejsze ogniwa słoneczne

Do przejścia na wolną od paliw kopalnych dostawę energii potrzebne są wydajne i przyjazne dla środowiska ogniwa słoneczne. Naukowcy ze szwedzkiego *Linköping University* zmapowali przepływ energii w organicznych ogniwach słonecznych, a wnioski z tych badań mogą przyczynić się do bardziej wydajnych ogniw słonecznych.

„Aby umożliwić wykorzystanie pełnego potencjału organicznych ogniw słonecznych, istnieje potrzeba jasnego obrazu tego, jak działają. Teraz uzyskaliśmy ten obraz. Zapewnia to lepsze zrozumienie, jak tworzyć nowe, wydajne i zrównoważone materiały do ogniw słonecznych", mówi Mats Fahlman, profesor w Laboratorium Elektroniki Organicznej na Uniwersytecie w Linköping.

Obecnie energia słoneczna zaspokaja około 2% światowego zapotrzebowania na energię. Ale jej potencjał jest znacznie większy. Energia zawarta w promieniach słonecznych jest więcej niż wystarczająca, aby zaspokoić nasze potrzeby dziś i w przyszłości. Aby odnieść sukces, potrzebne są tanie i przyjazne dla środowiska ogniwa słoneczne. Ponadto muszą skutecznie pochłaniać dużą część promieni słonecznych i przekształcać w energię elektryczną.

Organiczne ogniwa słoneczne oparte na organicznych półprzewodnikach coraz częściej pojawiają się jako zrównoważona opcja. Ale jeszcze kilka lat temu ich wydajność była niższa w porównaniu z tradycyjnymi ogniwami słonecznymi na bazie krzemu. Wynikało to z utraty energii podczas separacji ładunku, co uważano za nieuniknione.

Jednak w 2016 roku zespół badawczy z *Linköping University* wraz z kolegami z Hongkongu był w stanie wykazać, że możliwe jest uniknięcie utraty energii przy użyciu różnych materiałów zawierających granice fazowe o charakterze donorów/akceptorów, które ułatwiają elektronowi wydostanie się z jego dziury. Strata energii spadła, a wydajność wzrosła. Problem polegał na tym, że nikt nie wiedział dokładnie, jak to się stało. Widać było, że zadziałało, ale nie było wiadomo dlaczego.

Niektórzy z tego samego zespołu badawczego z Uniwersytetu w Linköping rozwiązali teraz tę zagadkę. W nowym badaniu opublikowanym w *Nature Communications* naukowcy określili, jakie poziomy energii są wymagane, aby zminimalizować straty energii.

„Chcąc dowiedzieć się, w jaki sposób przepływa energia, ułożyliśmy warstwy organicznego półprzewodnika o grubości nanometrów w kilku warstwach jedna na drugiej, przypominające tort truskawkowo-śmietankowy. Następnie zmierzyliśmy energię potrzebną do oddzielenia elektronów od ich dziur w każdej warstwie z osobna" – mówi Xian'e Li, doktorant na Uniwersytecie w Linköping i główny autor artykułu naukowego.

Naukowcy byli następnie w stanie zmapować mechanizm stojący za energooszczędną separacją ładunków. To systematyczne mapowanie wskazuje nowy kierunek rozwoju organicznych ogniw słonecznych.

https://www.sciencedaily.com/releases/2022/05/220517083054.htm

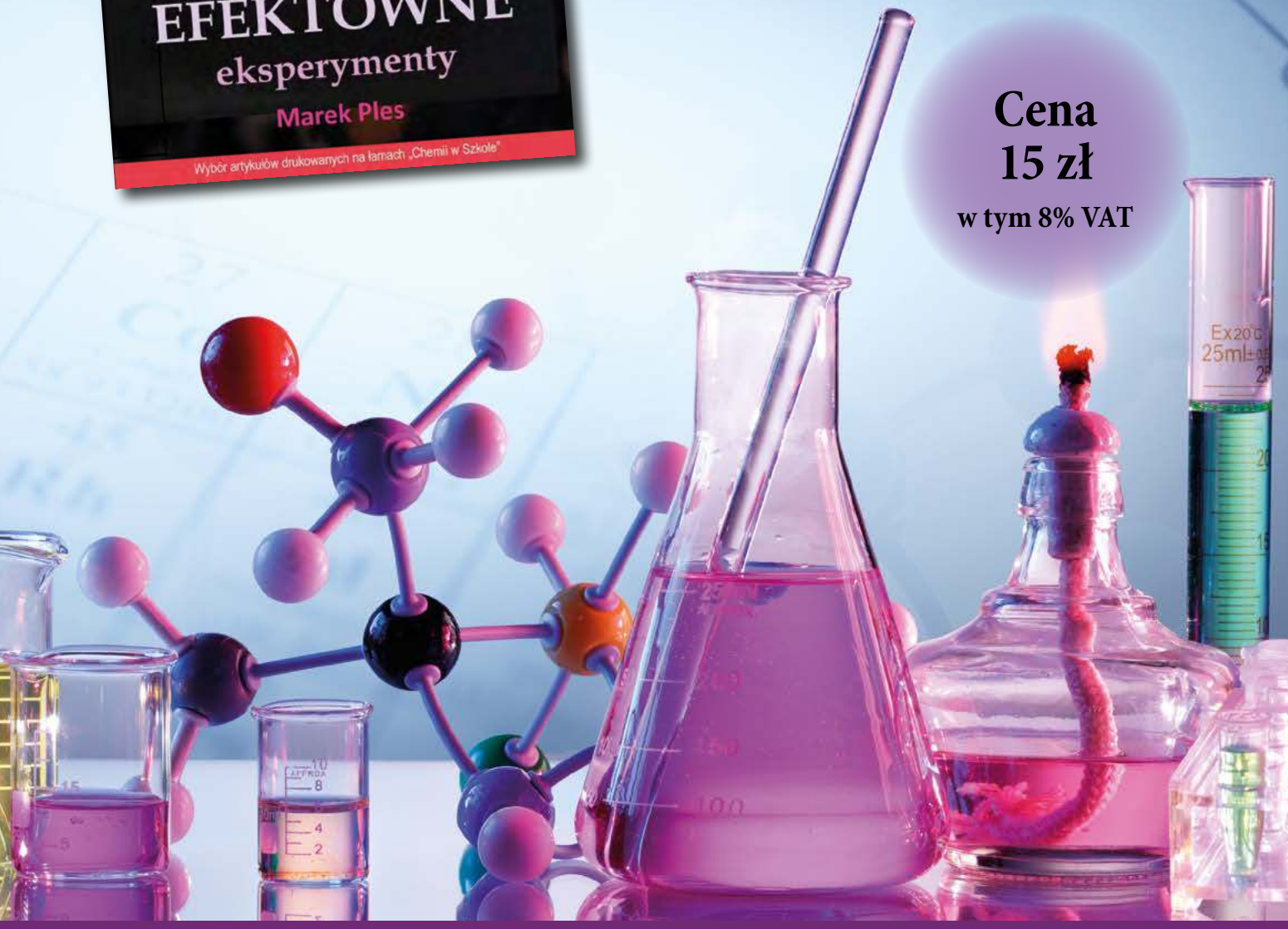
eprasa.pl 7dccb1cea2

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole" 2/2021

WERSJA ELEKTRONICZNA – plik PDF

- Dlaczego świecą cukierki i kamienie?
- Czy z chaosu będzie porządek?
- Jak uwięzić światło?
- Chemiczne eksperymenty *in vitro*?
- Jak wywołać błędne ognie?
- Kiedy w probówce wywołamy burzę?
- Jak przeprowadzić śledztwo, a jak wyhodować węża?

Cena 15 zł
w tym 8% VAT



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

eprasa.pl 7dccb1cea2

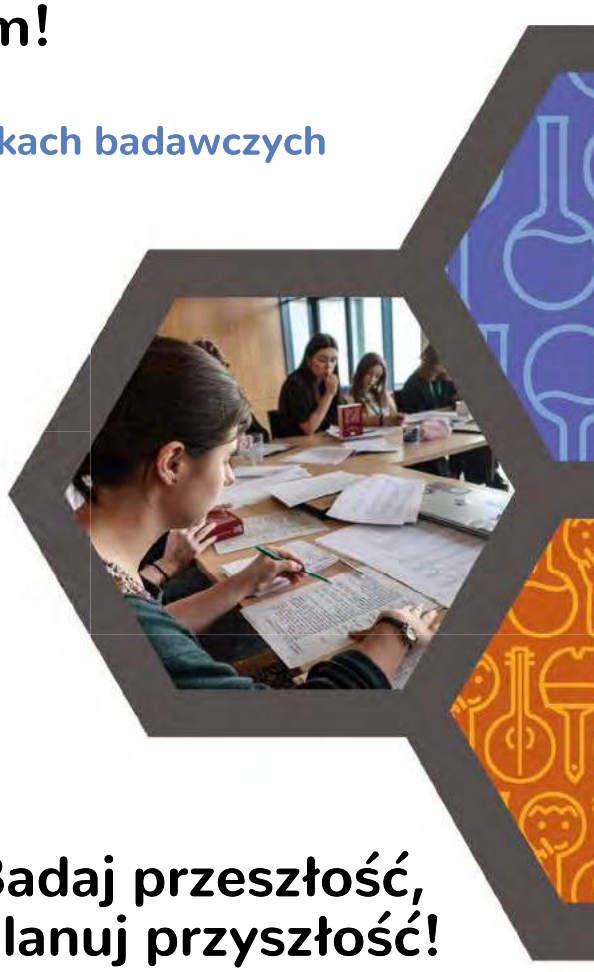
Program

ZDOLNI

Zostań naukowcem!

Czekają na Ciebie:

staże w wiodących ośrodkach badawczych
projekty badawcze
laboratoria



Znajdź przyjaciół!

Udział w Programie to:

spotkania wyjazdowe
obozy i warsztaty
seminaria

Badaj przeszłość, planuj przyszłość!

Ułatwiony dostęp do:

zbiorów i bibliotek
staży w ośrodkach kultury
archiwów

Dołącz do Stypendystów!

Rekrutacja trwa w maju i czerwcu.

fundusz.org

Sponsorzy: PZU FUNDACJA, CREDIT SUISSE, HUAWEI

Partnerzy:

eprasa.pl 7dccb1cea2