

# Oscylacje *in vitro*

Marek Ples

Łaciński termin *in vitro* możemy przetłumaczyć jako „w szkle” i dotyczy się on głównie badań przyrodniczych – oznacza procesy biologiczne przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych, poza organizmem. Tyle, że tym razem mamy na myśli inne szkło; nieco bardziej w potocznym znaczeniu tego słowa.

Fenomen istnienia oscylacyjnych reakcji chemicznych jest fascynujący. Nie jest więc dziwne, że rzuca swój urok na każdego przyrodnika, który się z nimi spotkał. Powszechność tego typu procesów w naturze – zarówno nieożywionej, jak i w procesach kształtujących życie organizmów – jest tak wielka, że badania nad nimi są przedmiotem zainteresowania chemików, fizyków oraz biologów.

Odkrycia z zakresu reakcji oscylacyjnych nie od razu zostały docenione przez środowisko naukowe, czego potwierdzeniem może być smutny *casus* radzieckiego chemika Borysa Pawłowicza Bielousowa. Chcąc opisać zaobserwowane przez siebie oscylacje w układzie zawierającym kwasy organiczne i katalizowanym przez związek ceru Ce napotkał na niedowierzanie środowiska naukowego i problemy z publikacją wyników swoich prac [1][2]. W jednym z poprzednich numerów „Chemii w Szkole” opisałem uproszczone procesy oscylacyjne oparte na podobnym mechanizmie – są to roztwory zmieniające okresowo swoją barwę (Fot. 1) [3].

Na szczęście w ostatnich dekadach doceniono doniosłość odkryć na tym polu i obecnie nasza wiedza o reakcjach oscylacyjnych notuje szybki rozwój [4].

Znane nam współcześnie reakcje oscylacyjne możemy podzielić na zachodzące w układach jednorodnych i niejednorodnych. Te z kolei dzielą się na oscylacje czasowe, prze-

strzenne i przestrzenno-czasowe. Wprowadzanie do dydaktyki eksperymentów związanych z tego rodzaju, zdawałoby się, egzotycznymi reakcjami nie powinno budzić w nas lęku. Mimo często skomplikowanego mechanizmu, pozwalają one na zaciekawienie tematyką kinetyki chemicznej, która jest zwykle uważana za trudną i (szczególnie na początku edukacji z tego zakresu) mało interesującą dziedziną wiedzy.

Opisane poniżej doświadczenie jest przykładem tworzenia się struktury czasowej w formie pulsującego uwalniania gazu z układu reakcyjnego. Pierwszy proces tego typu zaobserwował najprawdopodobniej Morgan w 1916 roku podczas reakcji kwasu mrówkowego HCOOH z kwasem siarkowym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, z okresowym uwalnianiem tlenu węgla(II) CO [5]. Od tamtej pory odkryto wiele innych reakcji podobnego rodzaju i chciałbym zaproponować Czytelnikom demonstrację jednej z nich, którą – za jej autorami – przeprowadzimy co prawda „w szkle”, ale będzie ono dosyć nietypowe, jeśli wziąć pod uwagę najczęściej wykorzystywane naczynia laboratoryjne.

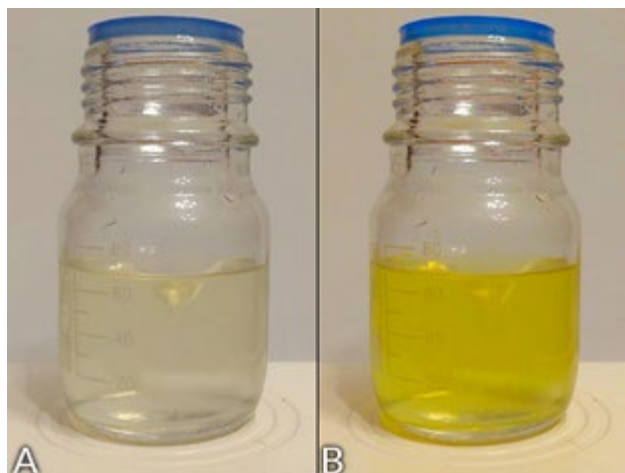
## Potrzebne substancje

Do przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy substancji z poniższej listy:

- kwas solny HCl<sub>aq</sub> (stężony),
- chlorek miedzi(II) CuCl<sub>2</sub>,
- nadtlenek wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%.

Szczęśliwie dla nas, wszystkie materiały są stosunkowo łatwo dostępne.

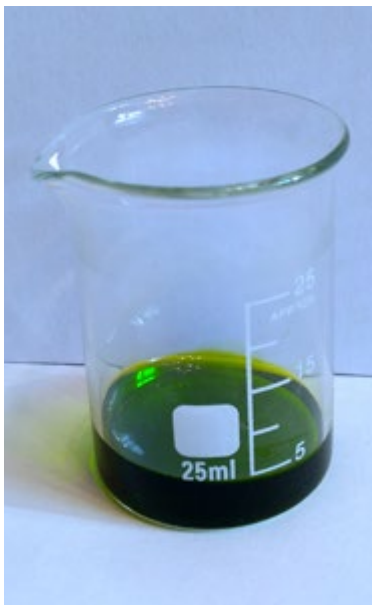
Musimy pamiętać, że zarówno kwas solny HCl<sub>aq</sub>, jak i nadtlenek wodoru o wysokim stężeniu (30% w postaci perhydrolu) są silnie żrące i mogą wywołać ciężkie oparzenia skóry, a w przypadku tego drugiego także zmiany martwicze i białe, niezmywalne plamy. Ulatniający się z kwasu



Fot. 1 – Reakcja oscylacyjna katalizowana cerem; A – faza bezbarwnego roztworu, B – faza żółtego roztworu



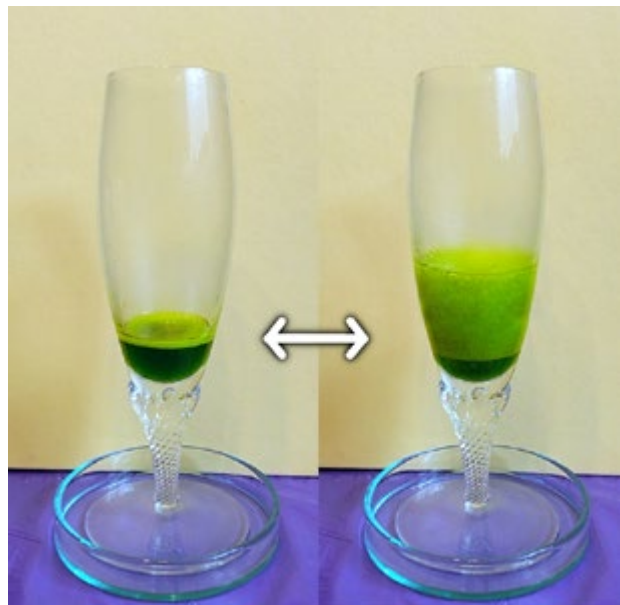
Fot. 2 – Kryształy dwuwodnego chlorku miedzi(II)



Fot. 3 – Gotowy roztwór



Fot. 4 – Faza wstępna doświadczenia



Fot. 5 – Oscylacyjne wydzielanie się gazu

solnego gazowy chlorowódor HCl ma działanie drażniące, a w większych stężeniach jest trujący.

Bezwodny chlorek miedzi występuje w warunkach normalnych jako brązowe ciało stałe, natomiast dihydrat  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ma postać szmaragdowozielonych kryształów (Fot. 2). W tej formie spotyka się go w naturze jako rzadki minerał eriochalcyt [6]. Otrzymać go można poprzez rozтворzenie węglanu miedzi(II)  $\text{CuCO}_3$  w kwasie chlorowodorowym lub innymi drogami.

Chlorek miedzi(II), podobnie jak inne sole metali ciężkich, może wykazywać działanie szkodliwe i rakotwórcze.

Ponieważ w tym prostym doświadczeniu korzystamy z niebezpiecznych substancji, środki ochrony osobistej są konieczne, zresztą jak zawsze podczas pracy w laboratorium.

Jako pierwszy musimy przygotować odpowiedni roztwór soli miedzi w kwasie solnym. Do zlewki przenosimy w tym celu 10 g dihydratu chlorku miedzi(II), 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 50 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego [7]. Wszystkie substancje należy ostrożnie, ale dokładnie wymieszać. Powstaje przy tym roztwór o głębokiej ciemnozielonej barwie (Fot. 3).

Oryginalna praca proponuje wykonać doświadczenie w nietypowym naczyniu, którym jest kieliszek do szampana o charakterystycznie rozszerzającym się ku górze kształcie. Naczynie musi być starannie odfuszczone – można to zrobić przez zalanie go na kilka godzin roztworem wodorotlenku sodu NaOH lub poprzez przepłukanie acetonem  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . W obu przypadkach naczynie musi zostać starannie wysuszone po tych zabiegach.

Aby rozpocząć doświadczenie, w zlewce umieszczamy razem po 10 cm<sup>3</sup> opisanego roztworu i perhydrolu (o temperaturze pokojowej), szybko mieszamy i przelewamy do kieliszka, który warto na wszelki wypadek ustawić w innym naczyniu. Dobrym rozwiązaniem jest wykorzystanie szalki Petriego o odpowiednich wymiarach (Fot. 4). Eksperyment należy prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem lub na zewnątrz.

Początkowo nie obserwujemy żadnych zmian. Po chwili jednak rozpoczyna się wydzielanie gazu – na początku powolne, ale przyspieszające z każdą sekundą. Roztwór samorzutnie rozgrzewa się do coraz wyższej temperatury.

Faza wstępna, podczas której możemy zauważyć wzrost prędkości produkcji pęcherzyków gazu trwa zwykle 3-4 minuty. Po tym czasie tempo wydzielania się produktów gazowych jest tak duże, że ponad powierzchnią roztworu zaczyna się wytwarzać coraz grubsza warstwa zielonej piany. Właśnie wtedy możemy zaobserwować ciekawe zjawisko: wydzielanie gazu zaczyna się odbywać w sposób oscylacyjny. Momenty burzliwej ewakuacji produktów gazowych (głównie tlenu, ale też pewnych ilości chlorowodoru i pary wodnej) i tworzenia grubej warstwy piany są przedzielone chwilami, kiedy proces ten zwalnia, a piana wyraźnie opada (Fot. 5).

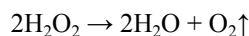
Okres opisanych oscylacji w moich doświadczeniach wynosił od kilku do kilkunastu sekund i wyraźnie zwiększał się pod koniec doświadczenia.

Po wyczerpaniu większości dostępnego nadtlenu wodoru reakcja zwalnia – piana opada i wydzielanie pęcherzyków gazu praktycznie ustaje. Co ciekawe jednak, barwa gorącego roztworu bezpośrednio po reakcji jest dużo głębsza (Fot. 6A) niż po ostygnięciu (Fot. 6B), kiedy staje się zbliżona do barwy na początku procesu.

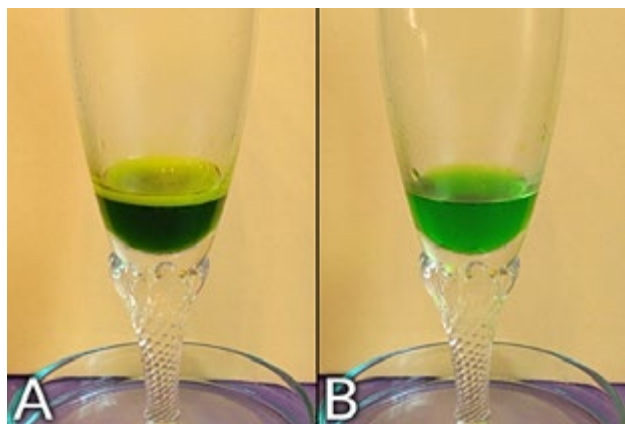
Reakcję można też prowadzić w cylindrze o odpowiednio dobranych wymiarach. Oscylacje – o ile wystąpią – są wtedy bardzo łatwe do zauważenia (Fot. 7).

### Wyjaśnienie

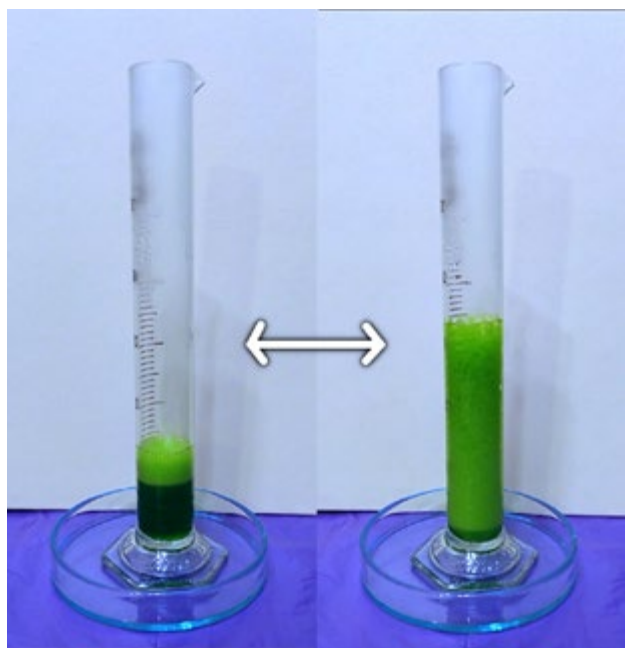
Pod względem czysto chemicznym w doświadczeniu mamy do czynienia z rozkładem nadtlenu wodoru w myśl równania reakcji:



Nadtlenek wodoru jest nietrwałym indywiduum chemicznym i spontanicznie ulega powolnemu rozkładowi –



Fot. 6 – Zmiana barwy roztworu; A – tuż po zakończeniu reakcji, B – po ostygnięciu



Fot. 7 – Oscylacje w cylindrze

w przypadku bardziej stężonych roztworów ( $C_p > 60\%$ ) proces ten może przybierać gwałtowny charakter. Reakcja rozkładu może być przyspieszana przez wiele różnorodnych czynników, takich jak światło, kontakt z metalami lub pewnymi związkami chemicznymi, np. jodkiem potasu KI. Bywa to wykorzystywane w efektownych doświadczeniach pokazowych [9] [10].

W opisanym przypadku rozkład nadtlenu wodoru jest katalizowany przez roztwór chlorku miedzi(II) w kwasie solnym, tak więc działanie katalityczne mogą wykazywać tak wolne jony miedzi(II) oraz chloru, jak i kompleksy chlorkowe miedzi. Reakcja prowadzi do produkcji wolnego tlenu, który początkowo pozostaje jednak rozpuszczony w roztworze. Stężenie rozpuszczonego tlenu rośnie aż do granicy nasycenia.

W roztworze brakuje zarodków wrzenia, ale przedstawiona sytuacja mimo wszystko jest nietrwała – wystarczą drobne zawirowania roztworu, lokalne zmiany gęstości lub niejednorodności ścianek naczynia, by powstały pierwsze pęcherzyki gazu. Następstwem jest lawinowe powstawanie

nowych pęcherzyków i na drodze ich łączenia powiększanie już istniejących, co obserwujemy jako gwałtowne pienienie się roztworu.

Szybki wzrost powierzchni pęcherzyków powoduje, że cząsteczki powstającego tlenu są transportowane z roztworu do fazy gazowej szybciej niż powstają w wyniku reakcji rozkładu – powoduje to gwałtowny spadek stężenia rozpuszczonego w cieczy gazu poniżej granicy nasycenia. Widocznym efektem tego jest chwilowe uspokojenie roztworu, po czym następuje kolejny cykl wzrostu stężenia tlenu. Otrzymanie wyraźnych oscylacji wymaga oczywiście zapewnienia odpowiednich warunków, głównie stężeń substratów i temperatury.

Zmianę barwy po ochłodzeniu roztworu poreakcyjnego można tłumaczyć tym, że trwałość poszczególnych kompleksów chlorkowych miedzi jest uzależniona od temperatury.

Jak widzimy, przedstawiony uproszczony mechanizm powstawania opisanych oscylacji jest przykładem interesującego fizyko-chemicznego sprzężenia zwrotnego, co jest zresztą charakterystyczne dla wielu przejawów zjawiska samoorganizacji [11]. Mianem tym określa się cały zbiór zjawisk, w których elementy układu złożonego ulegają spontanicznemu uporządkowaniu. Obserwuje się wtedy tworzenie zorganizowanych struktur przestrzennych lub korelacji przestrzenno-czasowych pod wpływem oddziaływań zachodzących pomiędzy elementami układu, oraz między układem a jego otoczeniem. Zjawiska te mogą mieć charakter fizyczny, chemiczny lub mieszany [12].

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

mgr Marek Ples

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

#### Literatura:

- [1] Bielousow B. P., *Периодически действующая реакция и ее механизмы* [pol: Reakcje periodyczne i ich mechanizm], *Сборник рефератов по радиационной медицине* [pol: Kompilacja referatów z chemii medycznej], 147, 1959, str. 145
- [2] Gudowska-Nowak E., *Reakcje oscylacyjne*, *Foton*, (90) 2005, s. 16-19,
- [3] Ples M., *Dwa kwasy – proste reakcje oscylacyjne i zaskakujące powiązania*, *Chemia w Szkole*, (6) 2020, str. 12-16
- [4] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne - porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
- [5] Morgan J. S., *The periodic evolution of carbon monoxide*. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 109, 1916, 274-283
- [6] *Eriochalcite*, w serwisie: <https://www.mindat.org/>, dostępne online: <https://www.mindat.org/min-1398.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [7] Seidl M., *Das pulsierende Sektglas*, w serwisie: <https://www.chem-page.de/experimente/>, dostępne online: <https://www.chem-page.de/experimente/das-pulsierende-sektglas.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [8] Kunz H., Johannsmeyer F., Oetken M., *Das pulsierende Sektglas*, *Chemkon*, 7(1), 2000, str. 30-31
- [9] Ples M., *Gwałtowny rozkład perhydrolu*, w serwisie: <https://weirdscience.eu>, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Gwa%C5%82towny%20rozk%C5%82ad%20perhydrolu.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [10] Ples M., *Mnóstwo piany*, w serwisie: <https://weirdscience.eu>, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Mn%C3%B3stwo%20piany%20-%20katalityczny%20rozk%C5%82ad%20nadtlenu%20wodoru.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [11] Bradburn D.S., *Self-organization of non-numeric data sets*, *Proceedings of ICNN-91-Seattle International Joint Conference on Neural Networks*, 8-14.07.1991, str. 37-41
- [12] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Liesegang*, *Chemia w Szkole*, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19