

Dendryty miedzi

Prawie jak żywe

Marek Ples

Nauki przyrodnicze, jak zresztą ich nazwa wskazuje, istnieją w nierozdzielalnym związku z otaczającym nas światem. Niestety często się o tym zapomina, także w nauczaniu. Poza innymi przyczynami – czasem jedynie lenistwem niektórych dydaktyków – istnieje tutaj pewna przyczyna obiektywna. Otóż specjalizacja i zaawansowanie w ramach nauk przyrodniczych zwiększyły się do tego stopnia, że wiele zjawisk jest całkowicie niezrozumiałych dla odbiorcy niezaznajomionego z tematem. Dlatego problemy, z którymi spotykają się naukowcy mogą się wydawać ogółowi społeczeństwa całkowicie oderwane od rzeczywistości. Jedną z ról nauczyciela czy wykładowcy powinno być więc ukazanie w przystępny sposób świata i rządzących nim praw (opisywanych przez naukę) jako całości, ponieważ nawet zdawałoby się odległe od siebie zjawiska ujawniają często bardzo interesujące związki. Jednym z fenomenów, których przybliżenie może być przydatne w tym celu jest tzw. samoorganizacja.

Samoorganizację można określić jako duży zbiór zjawisk, w których elementy układu złożonego ulegają spontanicznemu uporządkowaniu. Obserwuje się wtedy powstawanie zorganizowanych struktur przestrzennych lub korelacji czasowych na skutek oddziaływań zachodzących pomiędzy elementami układu, a także między układem a jego otoczeniem. Jednym z przejawów samoorganizacji jest istnienie tzw. chemicznych reakcji oscylacyjnych [1]. Możemy tu wymienić choćby reakcję Bielousowa-Żabotyńskiego, Briggsa-Rauchsera, czy bardziej klasycznie



Fot. 1 – Kryształy metalicznego srebra

powstawanie tzw. pierścieni Liesegang'a [2].

O samoorganizacji w aspekcie wzrostu pięknych dendrytycznych kryształów srebra Ag (Fot. 1) pisałem w jednym z dawniejszych numerów Chemii w Szkole [3]. Omówiłem tam dokładny mechanizm tego zjawiska, który jest (poza wykorzystanym metalem) właściwie identyczny w tym przypadku. Dlatego po dokładniejsze informacje w tym zakresie odsyłam do wspomnianego tekstu – tutaj zostanie umówiony jedynie proces elektrochemiczny odpowiedzialny za wydzielenie metalu z roztworu.

Rozumiem, że koszt związków srebra bywa dosyć duży, a poza tym niektóre z nich (jak właśnie wykorzystany we wspomnianym doświadczeniu azotan(V) srebra AgNO_3) mogą być postrzegane jako kłopotliwe z racji np. barwienia skóry nieostrożnego eksperymentatora na czarno. Plamy takie powstają z rozdrobnionego metalicznego srebra i trudno je usunąć.

Chcąc wyjść naprzeciw Szanownemu Czytelnikowi chciałbym w niniejszym artykule – który powinien być traktowany jako swego rodzaju dodatek – przedstawić podobne doświadczenie. Tym razem

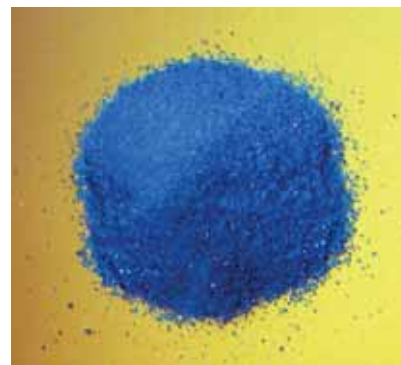
wyhodujemy jednak kryształy miedzi Cu, wykorzystując tanie i łatwo dostępne substancje.

Doświadczenie

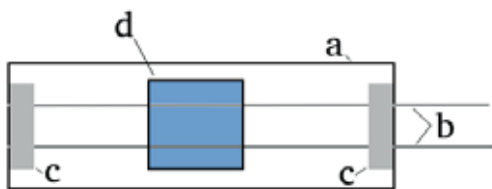
W celu hodowli kryształów metalicznej miedzi potrzebujemy odpowiedniego źródła jonów miedzi(II) Cu^{2+} . Dobrym rozwiązaniem jest użycie siarczanu(VI) miedzi(II) CuSO_4 , występującego najczęściej jako pentahydrat formujący piękne, niebieskie kryształy (Fot. 2). Sól nie jest silnie toksyczna, ale trzeba unikać bezpośredniego jej kontaktu z naszym ciałem.

Musimy sporządzić roztwór soli miedzi w wodzie. W przypadku wspomnianego siarczanu wystarczy w kilkudziesięciu centymetrach sześciennych wody destylowanej rozpuścić kilka niewielkich kryształków. Stężenie roztworu nie powinno być zbyt duże – musi on pozostać bezbarwny lub ewentualnie wykazywać ledwie uchwytnie niebieskie zabarwienie.

Teraz musimy przygotować prosty przyrząd, którego schemat przedstawia Rys. 1. Na mikroskopowym szkiełku podstawowym a zostały umieszczone równolegle dwa cienkie przewodniki miedziane b, których średnica wynosi około 0,4mm. Są one umocowane do szkiełka



Fot. 2 – Kryształy siarczanu(VI) miedzi(II)



Rys. 1 – Schemat układu elektrolitycznego; opis w tekście

za pomocą pasków taśmy elektroizolacyjnej c (można wykorzystać też biurową taśmę klejącą). Na przewodnikach jest umieszczone szkło nakrywkowe d.

Pod szkłem wprowadzamy kilka kropli roztworu soli miedzi, tak by przewodniki miedziane były w nim zanurzone. Pomagają w tym zjawiska kapilarne. Ważne jest, aby pod szkiełkiem nie zamknąć pęcherzyków powietrza.

Następnie do przewodników podłączamy źródło stałego prądu elektrycznego o napięciu kilkunastu woltów, nie większego, ponieważ nie chcemy ryzykować możliwości porażenia! Wzrost struktur najlepiej śledzić przez szkło powiększające. Z racji specyficznej budowy układu doświadczalnego całe szkielko można umieścić też w zaciskach stolika mikroskopu i za jego pomocą prowadzić obserwacje. Kryształy rozpoczynają swój wzrost od przewodnika połączonego z ujemnym biegunem źródła zasilania i kierują się do przeciwnej elektrody. Prąd należy wyłączyć zanim kryształy dotrą do elektrody dodatniej, ponieważ może to spowodować zwarcie. Przy wspomnianym napięciu wzrost struktur jest bardzo szybki i doskonale widoczny gołym okiem. Już po kilkunastu – kilkudziesięciu sekundach



Fot. 3 – Miedziane struktury

możemy podziwiać piękne struktury zbudowane z metalicznej miedzi o czym świadczy dobitnie ich czerwony kolor (Fot. 3). Uzyskane struktury do złudzenia przypominają rośliny: paprocie, trawy czy nawet drzewa. Ich pseudoorganiczna forma sprawia niesamowite wrażenie, szczególnie jeśli uwzględnimy w jak prosty sposób je uzyskaliśmy.

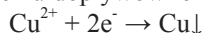
Modyfikacja warunków doświadczenia pozwala na uzyskanie odmiennych rezultatów. Jeśli zastosujemy niższe napięcie, to wzrost struktur będzie zdecydowanie wolniejszy, ale będą one też bardziej rozgałęzione. Fotografia 4 przedstawia efekt uzyskany przy napięciu 4V, zastosowano też cieńsze przewodniki.

Powstałe w ten sposób kryształy metalu można traktować z pewnym przybliżeniem jako struktury fraktalne – wykazują one np. samopodobieństwo. Objawia się to tym, że obierając niewielki fragment obiektu i powiększając go uzyskujemy obraz podobny do całości [4]. Łatwo to zauważyć porównując widok spod mikroskopu (Fot. 5) z poprzednim zdjęciem. Zwraca uwagę też wielka subtelność, a według mnie także swoiste piękno wyhodowanych dendrytów.

Przy obserwacjach trzeba pamiętać, że każdy mniej delikatny ruch czy wstrząs może uszkodzić hodowane struktury. Po doświadczeniu układ elektrolityczny należy umyć w wodzie destylowanej, pozostałości wytrąconej miedzi usunąć papierowym ręcznikiem i całość wysuszyć.

Wyjaśnienie

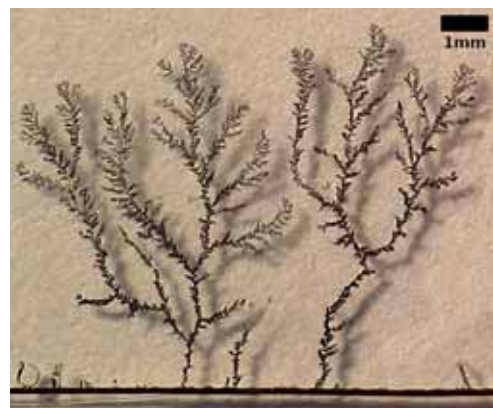
Podczas przepływu prądu elektrycznego przez roztwór na katodzie (elektrodzie ujemnej) dochodzi do redukcji obecnych w roztworze kationów miedzi(II) Cu^{2+} dzięki ciągłemu dopływowi elektronów:



Na elektrodzie dodatniej, czyli anodzie materiał elektrodowy jest utleniany:



Stężenie jonów miedziowych w roztworze pozostaje na stałym



Fot.4 – Miedziane struktury powstałe przy niższym napięciu elektrycznym



Fot. 5 – Dendryty miedzi pod mikroskopem

poziomie – miedź z anody ulega roztworzeniu w roztworze, natomiast na katodzie zostaje wydzielona z roztworu.

Wydzielona metaliczna miedź formuje obserwowane struktury. Za ich fantazyjny kształt odpowiada między innymi zjawisko agregacji ograniczonej dyfuzją.

mgr Marek Ples

Zakład Ichtiologii i Gospodarki Rybackiej,

Polska Akademia Nauk

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

- [1] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
- [2] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Liesegang*, Chemia w Szkole, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19
- [3] Ples M., *Metaliczne rośliny. Kryształowe dendryty srebra*, Chemia w Szkole, 3 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-10
- [4] Kudrewicz J., *Fraktale i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996

Światło i barwa

Tionina jako barwnik fotochromowy

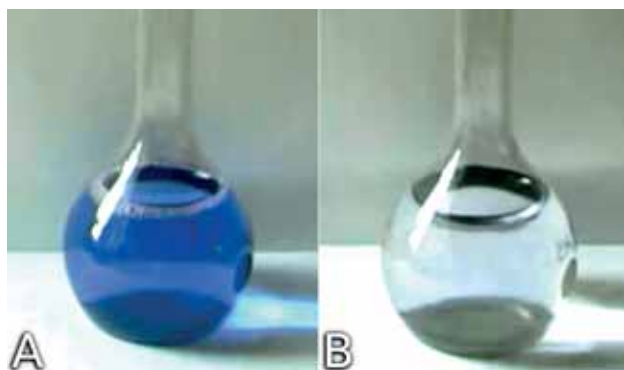
Marek Ples

W ostatnich dekadach zawrotną karierę zrobiły tzw. materiały inteligentne. Łączą one własności czujnika i układu wykonawczego, reagują więc zmianą swoich właściwości w odpowiedzi na jakiś bodziec. Są wykorzystywane w wielu dziedzinach, poczynając od chirurgii, przez przemysł maszynowy i produkcję nowoczesnej odzieży, aż po astronautykę.

Chociaż istnienie wielu inteligentnych materiałów jest wynikiem złożonych procesów produkcyjnych, to niektóre z nich są na tyle nieskomplikowane – a przy tym ciekawe – że możemy pokusić się o ich otrzymanie w warunkach naszego laboratorium. Jednym z przykładów jest płyn zmieniający barwę w odpowiedzi na bodźce mechaniczne: po wstrząśnięciu niebieski (Fot. 1A), a pozostawiony w spoczynku bezbarwny (Fot. 1B) [1]. Istotną rolę w tym przypadku pełni pewien syntetyczny barwnik: błękit metylenowy $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Inną klasą wspomnianych materiałów są substancje fotochromowe. Fotochromizm to zjawisko polegające na odwracalnej zmianie barwy związku chemicznego – lub bardziej skomplikowanego materiału – pod wpływem oświetlenia promieniowaniem elektromagnetycznym o odpowiedniej energii.

Fotochromizm wykorzystuje się np. przy produkcji nowoczesnych szkieł okularowych, samoczynnie zmieniających barwę: ciemnych w warunkach silnego nasłonecznienia, zaś przejrzystych w innych. W dzisiejszych czasach technika ich produkcji oparta jest najczęściej na odpowiednich sztucznych polimerach, których produkcja przekracza niestety najczęściej możliwości amatorskiej lub szkolnej pracowni chemicznej.



Fot. 1 – Roztwór błękitu metylenowego i glukozy w środowisku alkalicznym; A – po wstrząśnięciu, B – pozostawiony w spokoju

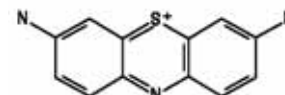
Jak zwykle sprawa nie jest jednak beznadziejna. Istnieje możliwość zapoznania się ze zjawiskiem fotochromizmu przy zastosowaniu prostszych sposobów. Jednym z nich jest wykorzystanie tioniny.

Doświadczenie

Przygotowanie doświadczenia jest na tyle nieskomplikowane, że nie powinno nastręczyć poważniejszych trudności. Musimy jednak zgromadzić potrzebne substancje:

- ! tionina $C_{12}H_{10}N_3S^+$,
- ! sól Mohra $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$,
- ! kwas siarkowy H_2SO_4 .

Tionina nazywana też fioletem Lautha jest syntetycznym barwnikiem zbliżonym strukturalnie do wspomnianego uprzednio błękitu metylenowego. Wzór strukturalny kationu tioninowego przedstawia Rys. 1.



Rys. 1 – Wzór strukturalny tioniny

Tioninę wykorzystuje się najczęściej w postaci chlorku lub octanu. Tak czy inaczej, w warunkach normalnych substancja ta ma postać ciemnogranatowego, prawie czarnego proszku (Fot. 2).

Omawiany związek z racji swoich właściwości jest dosyć powszechnie wykorzystywany do barwień biologicznych, np. w preparatyce mikroskopowej [2]. Bywa też stosowana jako odtrutka po ekspozycji na duże dawki metali ciężkich [3].

Sól Mohra jest podwójną solą kwasu siarkowego(VI), żelaza(II) i amoniaku. Zwykle występuje w postaci heksahydratu $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tworzącego białozielone kryształy o dużej rozpuszczalności w wodzie (Fot. 3).

Sól Mohra ma pełnić w doświadczeniu rolę donora jonów żelaza(II) Fe^{2+} . Wydawałoby się więc, że można ją zastąpić dowolną solą żelaza(II). Nie jest to niestety takie łatwe, ponieważ wspomniane jony są – szczególnie w roztworze – bardzo niestabilne i z łatwością ulegają utlenieniu do jonów żelaza(III) Fe^{3+} . Sól Mohra, zarówno w postaci hydratu, jak i roztworu, jest jednak stosun-



Fot. 2 – Tionina



Fot. 3 – Sól Mohra

kowo odporna na utlenianie. Powodem może być niekorzystny dla tego procesu odczyn roztworu, zapewniany przez hydrolizę jonów amonowych. Nawet jednak w tym przypadku roztwory soli powinny być przygotowywane w miarę możliwości na bieżąco. Substancja ta nie jest silnie toksyczna, ale posiada działanie drażniące – należy unikać jej kontaktu z powierzchnią naszego ciała.

Kwas siarkowy(VI) jest silnie żrący i należy nim posługiwać się z bardzo dużą ostrożnością.

Mimo, że w prezentowanym doświadczeniu nie operuje się dużymi ilościami niebezpiecznych substancji, to należy zachować daleko idącą ostrożność i stosować – jak zawsze przy pracy – odpowiednie środki ochrony osobistej.

Od tej chwili wszystkie czynności (poza wskazanymi) trzeba wykonywać przy niezbyt silnym świetle.

Przystępując do wykonania doświadczenia należy przygotować roztwór barwnika. Nie jest tu konieczna jakaś szczególna precyzja; wystarczy w niewielkiej ilości wody destylowanej rozpuścić tyle tioniny, by uzyskać ciemnognatowy roztwór (Fot. 4).

Następnie musimy przygotować (najlepiej na świeżo) roztwór 2,5 g soli Mohra w 50cm³ wody destylowanej delikatnie zakwaszonej kwasem siarkowym(VI). Roztwór taki jest całkowicie bezbarwny (Fot. 5) [4].



Fot. 4 – Roztwór barwnika



Fot. 5 – Zakwaszony roztwór soli żelaza(II)



Fot. 6 – Gotowy roztwór roboczy

Potem do roztworu soli żelaza trzeba dodać taką ilość roztworu barwnika, by otrzymać niebieską, ale w dalszym ciągu przejrzystą ciecz (Fot. 6). Uzyskanie dobrego rezultatu może wymagać dobrania stężenia barwnika.

Gotowy niebieski roztwór (Fot. 7A) trzeba wystawić na działanie silnego światła widzialnego. Może być to żarówka żarowa, kompaktowa lub ledowa o dosyć dużej mocy. Po oświetleniu obserwuje się wtedy szybkie (kilka-kilkadziesiąt sekund) całkowite odbarwienie roztworu (Fot. 7B). Po usunięciu źródła światła prawie natychmiast roztwór zaczyna się ponownie zabarwiać (Fot. 7C), by po kilkudziesięciu sekundach powrócić do równie intensywnego co na początku koloru niebieskiego (Fot. 7D).



Fot. 7 – Zaobserwowane zmiany; A – roztwór w stanie wyjściowym, B – roztwór oświetlony lampą, C – roztwór tuż po wyłączeniu lampy, D – roztwór po upływie 60s

Przedstawioną sekwencję zmian barwy można powtarzać wielokrotnie włączając i wyłączając oświetlenie. Skalując odpowiednio doświadczenie można je prezentować nawet przed dużym audytorium.

Wyjaśnienie

Fotokromizm opisanego roztworu jest spowodowany zachodzeniem interesującego procesu redoks. Jony żelaza(II) Fe²⁺ z łatwością ulegają utlenieniu do żelaza(III) Fe³⁺, co czyni je także dosyć wydajnymi reduktorami. Utlenianie kosztem tlenu obecnego w roztworze jest jednak utrudnione ze względu na jego stosunkowo małą dostępność, zarówno z racji stosunkowo niewielkiej koncentracji, jak i pH środowiska reakcyjnego. Po wzbudzeniu światłem jony Fe²⁺ zaczynają się jednak utleniać do Fe³⁺ kosztem cząsteczek barwnika, który tym samym zostaje zredukowany do bezbarwnego związku, czyli tzw. leukozasady. Obserwujemy to oczywiście jako odbarwienie się roztworu. W warunkach słabego oświetlenia bardziej korzystny termodynamicznie jest proces odwrotny, w wyniku czego leukotionina zostaje na powrót utleniona do formy barwnej. Odwracalność procesu nie jest jednak całkowita, ponieważ pula żelaza na drugim stopniu utleniania maleje w każdym cyklu zmiany barwy. Przy koncentracji wynikającej z podanych proporcji przygotowania roztworów zmiany barwne można jednak obserwować wystarczająco wiele razy – przynajmniej na potrzeby lekcji lub pokazów.

mgr Marek Ples

Zakład Ichtiobiologii i Gospodarki Rybackiej,

Polska Akademia Nauk

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

- [1] Ples M., *Wrażliwe ciecze – odwracalne reakcje redoks z udziałem barwników*, Chemia w Szkole, 1 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 27-28
- [2] *Thionin*, w serwisie: <http://stainsfile.info>, dostępne online: <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/52000.htm> [dostęp: 5.01.2018]
- [3] Seńczuk W., *Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002
- [4] Płuciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997