

**Mikroplastik
– makroproblem**

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2019
340 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 zł
(w tym 5% VAT)

Aminokwasy
i ich właściwości
kwasowo-zasadowe

Pulsujące światło
Chemiluminescencyjne
reakcje oscylacyjne

Suche testy
– wykorzystanie
w analizie krwi



**Struktury
węgla**



65. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Zadania teoretyczne i laboratoryjne

Związki chemiczne w cytrynach, pomarańczach, grejpfrutach, mandarynkach...

CYTRUSY

eprasa.pl 9b84e55623



e-wydanie
specjalne

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

ISSN 0411-8634 Nr 1/2018
CENA 15,00 zł (w tym 22% VAT)



Laboratorium chemiczne

Wybór artykułów z najciekawszymi eksperymentami opisywanymi w „Chemii w Szkole” w latach 2015–2017

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Każdy może eksperymentować!

Dowiedz się:

- Jak otrzymać metaliczne, a jak chemiczne rośliny?
- Co i jak można zrobić z piasku?
- Jak wyhodować chemicznego węża?
- Czy zielona herbata może świecić?
- Do czego chemikowi przydaje się aspiryna?

Formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/specjalne/

eprasa.pl 9084e55023



Szanowni Państwo

W niniejszym numerze proponujemy różnorodny tematycznie zestaw artykułów, których lektura powinna pozwolić Państwu spędzić czas zbliżającego się wakacyjnego odpoczynku... ze zrozumieniem. Po pierwsze dlatego, że sącąc w upalne dni orzeźwiające napoje cytrusowe będą Państwo wzbogaceni w wiedzę o ich składzie, opisanym w artykule p. dr Joanny Kurek. Po drugie, odpoczywając nad brzegiem morza z pewnością nie tylko zauważą Państwo jego narastające zanieczyszczenie, ale także zdadzą sobie Państwo lepiej sprawę z zagrożeń stwarzanych dla jego środowiska przez mikroplastiki, o czym pisze p. mgr Elżbieta Szczepańska. Miejmy nadzieję, że z urlopów wrócą Państwo wypoczęci i zdrowi, ale gdyby trzeba było szybko upewnić się, czy nic nam nie dolega, można dziś łatwo i samodzielnie przeprowadzić stosowne badania – za pomocą testów do analizy krwi, których konstrukcję i zasady działania opisują p. Izabella Kośka i p. dr hab. Paweł Kubalczyk w swoim ciekawym opracowaniu. Zapewne nie wszyscy z nas wiedzą, jak wiele takich testów jest obecnie dostępnych w aptekach... Oprócz opisywanych w artykule, dostępne są bez recepty: test na *Helicobacter pylori*, wczesną boreliozę, nadczynność tarczycy, krew utajoną, poziom antygenu prostaty, a także poziom białka C-reaktywnego, który w coraz większym stopniu zastępuje pocziwe badanie OB (odczyn Biernackiego), do niedawna podstawowe w diagnostyce m. in. stanów zapalnych.

W naukowej części niniejszego numeru znajdą Państwo także rozważania o różnych strukturalnych formach węgla, zarówno znanych, jak i bardziej egzotycznych, o których niełatwo uzyskać wiedzę z typowych podręczników, a którym poświęciła swoje opracowanie p. doc. dr Valentyna Shvets.

W szkolnej praktyce pożyteczne może okazać się rozszerzone, w stosunku do informacji zawartej w numerze 1/2019, opracowanie p. dr Ewy Witkowskiej o równowagach kwasowo-zasadowych aminokwasów, tym bardziej że problematyka ta jest sygnalizowana przez nauczycieli jako wymagająca ścisłego, jednoznacznego przedstawienia, w konfrontacji z tym, co oferują różne podręczniki. Z kolei podziw uczniów zapewni Państwu przeprowadzenie wraz z nimi doświadczeń z chemiluminescencyjnych reakcji oscylacyjnych, zgodnie opisem p. mgr. Marka Plesa, który często na naszych łamach dzieli się z Czytelnikami swoją fascynacją dla fotochemii. Tym razem dotyczy to reakcji o pozornie egzotycznej dynamice, ale jakże bliskiej podstawowym zasadom funkcjonowania żywych organizmów.

W numerze tym kontynuujemy też sprawozdanie z ostatniej, 65. Olimpiady Chemicznej, publikując komplet zadań z II etapu.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

Udanym wakacji

życzy Redakcja



Nauka i technika

4 Ciekawostki | Marek Orlik

6 Chemia cytrusów | Joanna Kurek

Związki chemiczne zawarte w poszczególnych cytrusach dzielą się na zawarte w skórce (olejki eteryczne), w miąższu i owocni (witaminy, białka, tłuszcze, błonnik, węglowodany, także cukry proste, minerały i oczywiście woda). W opracowaniu opisano najważniejsze związki chemiczne występujące zarówno w skórce, jak i w jadalnej części owoców cytrusowych.

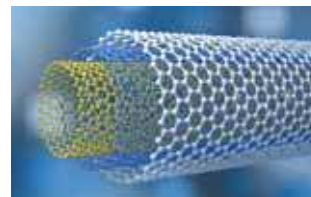
13 Wykorzystanie suchych testów w analizie krwi

| Izabella Kośka, Paweł Kubalczyk

40 Strukturalne formy węgla

| Valentyna Shvets

Węgiel jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków chemicznych w kosmosie i na Ziemi: jest częścią Słońca, gwiazd, komet, planet; węglowodory stanowią podstawę węgla, ropy naftowej, gazu. W tym opracowaniu przedstawiamy struktury alotropowych odmian węgla: diamentu, grafitu, fullerenu, grafenu, nanorurek i karbinu.



47 Mikroplastik – makroproblem | Elżbieta Szczepańska

Współczesne użycie terminu plastik zostało po raz pierwszy wymyślone przez Leo Hendricka Baekelanda w 1909 r., celem opisania szerokiej gamy materiałów. Pozostaje pytanie, co mamy na myśli, kiedy mówimy o tworzywach sztucznych i czym dokładnie są te materiały?

Metodyka i praktyka szkolna

32 Pulsujące światło.

Chemiluminescencyjne oscylacje

| Marek Ples

Istnieją pewne grupy reakcji chemicznych, które zawsze cieszą się wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli, nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość edukacyjną, ale też wspaniały efekt wizualny.



37 Właściwości kwasowo-zasadowe aminokwasów

| Ewa Witkowska

Olimpiady i konkursy

18 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne.

| Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

26 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Zadania laboratoryjne.

| Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce
i w spisie treści: Fotolia

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-2019/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com
Skład i tkanie Vega design **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.

Metan na Ziemi i na Marsie – dwie różne historie



Termity dostarczają 12% metanu pochodzącego ze źródeł naturalnych



Intensywna hodowla zwierząt to 27% produkcji metanu, pochodzącego z działalności człowieka

Metan istniejący na Ziemi jest pochodzenia naturalnego – organicznego oraz wynika z ludzkiej działalności. Źródła naturalne, stanowiące ok. 36% emisji metanu, obejmują tereny podmokłe, termity (!) i oceany, na dnie których metan spoczywa także w postaci klatratów. W obrębie tych 36%, na mokradła przypada aż 78% naturalnej produkcji metanu (co oznacza 147 milionów ton rocznie), termity dostarczają 12%, a oceany – 10%. Obecne w mokradłach drobnoustroje (archeony) dokonują biokonwersji dwutlenku węgla do metanu, ale istnieją w nich również mikroby w pewnym stopniu absorbujące metan, którego większość ucieka jednak do atmosfery. Termity jedzą i trawią celulozę dzięki obecnym w jelitach mikrobom, które w trakcie tego procesu wytwarzają metan, w ilości 23 milionów ton rocznie. Również w oceanach źródłem metanu są żyjące tam mikroby, produkujące 19

milionów ton tego gazu rocznie. Należy podkreślić, że przed istotnym wpływem ludzi na środowisko poziom metanu w przyrodzie pozostawał w przybliżeniu stały, co oznaczało ustalenie się naturalnej równowagi między jego wytwarzaniem i pochłanianiem.

Niestety od czasu rewolucji przemysłowej działalność człowieka jest głównym źródłem metanu, co oczywiście zaburzyło tę równowagę i powoduje stały wzrost ilości metanu w atmosferze. Wynika to przede wszystkim z wydobywania i przetłokowania paliw kopalnych (33%, czyli 110 milionów ton metanu rocznie), wśród których gaz ziemny to głównie metan, uwalniający się jednak także przy wydobywaniu węgla i ropy naftowej, a także przy niepełnym ich spalaniu.

Innym, związanym z działalnością człowieka, źródłem metanu jest intensywna hodowla zwierząt gospodarskich (27 %, czyli 90 mln ton metanu rocznie), a dokładniej – zachodząca w ich jelitach fermentacja, oczywiście także z udziałem odpowiednich mikroorganizmów. Wreszcie 16% produkcji metanu przez człowieka przypada na rozkład odpadów stałych na składowiskach, 11% – na niepełne spalanie biomasy, 4% – na niepełne spalanie biopaliw. Co ciekawe, istotnym źródłem metanu (31 milionów ton rocznie) są także... pola ryżowe, których wilgotne środowisko, ubogie w tlen, sprzyja mikrobom rozkładającym do metanu obecną w nich w dużej ilości materię organiczną.

Interesujące może być porównanie pochodzenia metanu na Marsie, wykrytego w 2013 roku przez „naukowy łożak” Curiosity. Przede wszystkim obecnie uważa się za nieprawdopodobne organiczne pochodzenie marsjańskiego metanu. Okazało się ponadto, że metan pojawia się tam tylko przejściowo, a epizody jego istnienia w atmosferze przedzielone są długimi okresami braku wykrywalnych ilości. Ostatnie badania pozwoliły wykazać, że zarejestrowana przez Curiosity erupcja metanu (39 – 54 ton) miała miejsce z podziemnego źródła, z rejonu geologicznego *Aeolis Mensae*, położonego ok. 300 mil od krateru Gale. Uważa się, że nastąpiło to w wyniku przerwy powstałej w marsjańskiej wiecznej zmarzlinie wskutek wewnętrznego ciśnienia gazu lub zewnętrznego uderzenia meteorytu. Zarazem uświadamia to naszą bardzo skąpą wiedzę o wewnętrznej strukturze Marsa. Nie ulega przy tym wątpliwości, że takie „nieorganiczne” wyjaśnienie jest znacznie mniej ekscytujące niż ewentualne wykrycie organicznego źródła metanu na Marsie.

[1] <https://whatsyourimpact.org/greenhouse-gases/methane-emissions>

[2] <https://cng-Ing.pl/bank-wiedzy-cng-Ing-pl/Archeony-bakterie-wytwarzajace-metan,artykul,9308.html>

[3] <https://www.extremetech.com/extreme/288767-scientists-may-have-pinpointed-the-source-of-mars-methane>

[4] <https://www.geek.com/news/scientists-discover-potential-source-of-methane-on-mars-1781070/?source>

Skąd pochodzi energia?

Energia dostępna w Unii Europejskiej w 46% pochodzi z energii produkowanej w UE, a w 54% z energii importowanej z krajów trzecich.

Koszyk energetyczny w UE w 2016 r. składał się głównie z pięciu różnych źródeł: produktów naftowych (w tym ropy naftowej – 35%), gazu ziemnego – 23%, paliw stałych – 15 %, energii jądrowej i energii odnawialnej po 13%. Udział różnych źródeł energii w całkowitej dostępnej energii znacznie się różni w poszczególnych państwach członkowskich. Produkty ropopochodne stanowią znaczną część całkowitej energii dostępnej na Cyprze – 93%, Malcie – 79% i Luksemburgu – 63%, podczas gdy gaz ziemny stanowi nieco ponad jedną trzecią we Włoszech, Holandii i Wielka Brytania. Ponad połowa energii dostępnej w Estonii – 61% i nieco poniżej połowy w Polsce – 49% – pochodzi z paliw stałych, głównie węgla, podczas gdy energia jądrowa stanowi 42% we Francji i 33% w Szwecji. Energia odnawialna stanowi 37% zarówno na Łotwie, jak i Szwecji.

<https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc-2a.html>



Najwięcej energii – 35% – w krajach Unii Europejskiej pochodzi z produktów naftowych

Kosmiczna historia HeH⁺



Jon molekularny HeH⁺ jest często przywoływany w nauczaniu chemii kwantowej jako heteroatomowy obiekt, opisywany teorią orbitali molekularnych. Choć w naszych warunkach jest to egzotyczna cząsteczka, odegrała ona istotną rolę w procesach chemicznych u zarania Wszechświata, jest bowiem uznawana za pierwszą molekułę powstałą w jakiś czas po Wielkim Wybuchu (ponad 13 mld lat temu).

Istnienie HeH⁺ w kosmosie zostało jednak dopiero teraz potwierdzone przez astrofizyków. Kiedy temperatura młodego Wszechświata spadła

poniżej 4000 K, zaczęły przebiegać rekombinacje jonów lekkich pierwiastków, powstałe w procesie nukleosyntezy towarzyszącej Wielkiemu Wybuchowi. Kolejność tej rekombinacji była odwrotna do sekwencji energii jonizacji, a zatem jony He²⁺ i He⁺ jako pierwsze wychwyciły swobodne elektrony, przechodząc w obojętne atomy helu.

Z kolei połączenie protonów (jąder atomu wodoru) z heliem doprowadziło do powstania jonowego wodoru helu HeH⁺. Co ważne, rekombinacja jonów HeH⁺ prowadzi dalej do powstania molekularnego wodoru jako budulca pierwszych gwiazd w ochładzającym się Wszechświecie.

Istnienie takiej formy, jak HeH⁺, wykazano laboratoryjnie w 1925 r., a pod koniec lat 70-tych uznano możliwość jej istnienia w mgławicach planetarnych. Jednak dopiero teraz, dzięki zaawansowanym metodom spektroskopowym, odkryto HeH⁺ w odległej o 3000 lat świetlnych mgławicy planetarnej NGC 7027, umierającej gwiazdzie, która zamieni się ostatecznie w białego karła. Odkrycie to stanowi ważną przesłankę na drodze do zrozumienia schematu reakcji chemicznych przebiegających na wczesnych etapach ewolucji Wszechświata i potwierdzenie hipotez o jej przebiegu.

[1] <http://wyborcza.pl/7,75400,24710966,i-stala-sie-chemia-oto-pierwszy-zwiazek-wszechswiata.html>

[2] [2] R. Güsten i in. (2019). Astrophysical detection of the helium hydride ion HeH⁺. Nature. 568. 357-359. 10.1038/s41586-019-1090-x. <https://zmiany.nazimi.pl/wiadomosc/zaobserwowano-nieuchwytny-dotychczas-woderek-helu-pierwsza-czasteczka-utworzona-po-wielkim>

Rewolucja w definicji katalizatora?

Nieszczęsna „definicja” katalizatora, spotykana w starych podręcznikach, określała go jako substancję, „która przyspiesza reakcję, choć sama nie bierze w niej udziału”, tym samym przypisując mu poniekąd „magiczną” siłę oddziaływania na substraty. Niedoskonałość ta rodziła różne interpretacje, wliczając w to należący do humoru zeszytów szkolnych uczniowski, wcale nie gorszy, a nawet poniekąd lepszy od powyższej „definicji” pomysł, iż „katalizator jest jak ksiądz, który przyczynia się do zawarcia związku małżeńskiego, choć sam w nim nie bierze udziału”.

Katalizator musi jednak oddziaływać z substratem, tworząc z nim połączenie, które wchodzi w reakcję szybciej niż sam substrat, a w wyniku wytworzenia produktu katalizator ulega regeneracji i jest gotów do oddziaływania z następną porcją substratu. Jest więc oczywiste, że katalizator musi chemicznie oddziaływać z reagentami, a przynajmniej było to oczywiste do 18 marca br., ponieważ tego dnia ukazała się publikacja naukowców z *University of California* w San Diego (USA), poddająca w wątpliwość ten fundamentalny paradygmat kinetyki chemicznej. Jest to jednak praca czysto teoretyczna, postulująca sytuację, w której katalizator może wpływać na substrat unieruchomiony między dwoma przylegającymi do siebie lustrami, bez bezpośredniego z nim kontaktu.

Istota koncepcji polega na tym, że w takim układzie, gdy odległość między lustrami jest rzędu kilku mikrometrów, oddziaływanie światła z cząsteczkami prowadzi do powstania ich kombinacji z fotonami, określanymi jako polarytony. W modelu przyjęto, iż w osobnych optycznych mikrowędkach znajdują się cząsteczki kwasu glioksalowego (katalizatora) oraz kwasu azotowego(III). Pod wpływem naświetlania laserowym promieniem w zakresie podczerwieni kwas



glioksalowy tworzy polaryton. Mimo przestrzennej separacji cząsteczek katalizatora i substratu ich sytuacja nie jest niezależna z powodu obecności centralnego lustra. W rezultacie polarytonowy kwas glioksalowy w jednej z wnęk optycznych znacznie przyspiesza izomeryzację cis-trans kwasu azotowego(III) w innej wnękę (w temperaturze pokojowej dominuje forma trans).

Oczywiście tylko teoretycznie. Nawet jeśli przyszłe eksperymenty potwierdzą te przewidywania, to pobrzmiewające już, medialnie atrakcyjne, sugestie o możliwej rewolucji w definicji katalizatora nie są chyba uzasadnione – nadal musi on w pewien sposób oddziaływać z substratem, choć w sposób bardziej wyrafinowany czy też bardziej niezwykły niż to wyobraża sobie klasyczna kinetyka chemiczna.

[1] <https://www.chemistryworld.com/news/catalyst-that-never-needs-to-touch-its-reactant-breaks-textbook-principle/3010314.article>

[2] M. Du, R. F. Ribeiro, J. Yuen-Zhou, Chem, 2019, 5, 1 (DOI: 10.1016/j.chempr.2019.02.009)

Biopaliwa w transporcie

Udział energii ze źródeł odnawialnych wykorzystywanych w transporcie w Unii Europejskiej (UE) w 2017 r. wyniósł 7,6% w porównaniu z 3,1% w 2007 r. W sektorze transportu odnawialne

źródła energii zazwyczaj obejmują biopaliwa ciekłe, wodor i biometan. Chociaż udział ten stale wzrastał w ostatnich latach w całej UE, tylko dwa państwa członkowskie przekroczyły docelowy udział w 2020 r. Wynoszący 10% w 2017 r.: Szwecja (38,6%) i Finlandia (18,8%).

Chemia cytrusów

Joanna Kurek

Owoce cytrusowe cenimy za ich aromatyczny zapach, bardzo dobry smak i zewsząd podkreślaną obecność korzystnej dla naszego zdrowia witaminy C. Latem są szczególnie lubiane zarówno te słodkie, jak i te kwaskowate, gdyż świetnie gaszą pragnienie w upalne dni. W sezonie zimowym często można usłyszeć o tym, że warto jeść cytryny względu na obecność witaminy C. Jednak po dokładnej analizie składników odżywczych okazuje się, że również w innych, mniej znanych gatunkach cytrusów obecne jest także bogactwo substancji korzystnych dla naszego zdrowia.

Owoce cytrusowe mają bogatą historię. Cytryny (Rysunek 1) od wieków ceniono w Chinach i Indiach i przypuszcza się, że stamtąd pochodzą. Limonka (inaczej limetka, Rys. 1), roślina z rodziny rutowatych, najprawdopodobniej także pochodzi z Azji. Na tym kontynencie jej właściwości lecznicze i wartości odżywcze od dawna są bardzo cenione. Z Azji jej drzewka zostały przetransportowane do Egiptu i pobliskich regionów Afryki, a później do Hiszpanii, skąd rozprzestrzeniły się na południową Europę. Z kolei do Ameryki trafiły podczas wypraw Krzysztofa Kolumba. Współcześnie limonka uprawiana jest nie tylko w strefie tropikalnej i subtropikalnej: w Indiach, Meksyku, Argentynie, Brazylii, Egipcie, w USA – na Florydzie, a także w różnych krajach Europy. Warto nadmienić, że cytryny i limonki uważane są za najbardziej kwaskowate spośród cytrusów. Kumkwaty, podobnie jak cytryny, pochodzą

z Chin, a w Europie pojawiły się dzięki szkockiemu botanikowi Fortune'owi w XIX wieku. Owoce te zawierają wiele substancji odżywczych i z tego względu są hodowane w Chinach, Ameryce Północnej, Ameryce Południowej, Afryce, a także w wielu krajach śródziemnomorskich, głównie w Grecji.

W naszym kraju cytrusy jeszcze nie tak dawno, bo ok. 30 lat temu, stanowiły towar luksusowy. Cytryny i pomarańcze pojawiały się w sklepach przed świętami. Grejpfruty zagościły w sklepach nieco później, a jeszcze później popularność zyskały, tak obecnie lubiane, mandarynki (Rysunek 1) i klementynki.

Cytrusy mają trzech wspólnych przodków: mandarynki, pomelo i cytryny. Największymi z obecnie znanych cytrusów są pomelo. W wyniku skrzyżowania pomarańczy olbrzymich z grejpfrutami powstały owoce sweetie. Spośród odmian mandarynek najpopularniejsze są: klementynki, tangelo, mandarynki satsuma i tangerynki. Klementynka to skrzyżowanie mandarynki z gorzką pomarańczą, charakteryzująca się praktycznie bezpestkowymi owocami. Tangelo otrzymano po skrzyżowaniu grejpfrutów z mandarynkami, a jego owoce są soczyste i oznaczają się słodkim, cierpkawym smakiem. Mandarynka satsuma ma bezpestkowe owoce i rozróżnia się ich 100 odmian. Owoce tangerynki osiągają różnicowane rozmiary – mogą być tak małe jak orzech włoski lub tak duże jak pomarańcza, są czerwone, mają pestki i odznaczają się cierpkawym smakiem. Z kolei słodka pomarańcza powstała w wyniku skrzyżowania mandarynki z pomelo. Pomelo, uważane za prapradawną formę grejpfruta, odznacza się grubą skórką, z której produkowane są dżemy.



Rysunek 1. Wygląd i zabarwienie skórki poszczególnych cytrusów: cytryny, limonki i mandarynki.

Związki chemiczne zawarte w poszczególnych cytrusach dzielą się na te zawarte w skórce (olejki eteryczne), w miąższu i owocu (witaminy, białka, tłuszcze, błonnik, węglowodany, także cukry proste, minerały i oczywiście woda). W dalszej części opracowania opisano najważniejsze związki chemiczne występujące zarówno w skórce, jak i w jadalnej części owoców cytrusowych.

Składniki odżywcze w cytrusach

Składnikami odżywczymi w cytrusach są: węglowodany: (sacharoza, glukoza i fruktoza), błonnik, tłuszcze, białko i woda, które dla wybranych cytrusów prezentuje Tabela 1. Cytrusy są owocami o ogólnie niskiej zawartości tłuszczów i białek, przy czym najwięcej zawierają ich kumkwaty. Przykładowo,

w skład cytryn (w przeliczeniu na 100 g owoców) wchodzi 0,3 g tłuszczów, z czego kwasy tłuszczowe nasycone stanowią 0,039 g, kwasy tłuszczowe jednonienasycone 0,011 g, a kwasy tłuszczowe wielonienasycone – 0,089 g. Cytrusy odznaczają się dość niskim indeksem glikemicznym (przy czym względnie najwyższą jego wartość mają pomarańcze i kumkwaty), więc mogą być spożywane przez osoby cierpiące na cukrzycę. Do cytrusów o względnie wysokiej zawartości cukrów należą kumkwaty, mandarynki, pomarańcze, i – co może wydać się zaskakujące – także limonki, ale w ich przypadku wrażenie słodkości tłumią obecne także w ich składzie związki kwasowe. Z kolei składnikami, które nadają kwaśny smak cytrusom, poza oczywiście kwasem askorbinowym (witaminą C), są przede wszystkim kwasy organiczne, takie jak: cytrynowy $C_6H_8O_7$, jabłkowy i winowy, które zostaną dokładniej opisa-

Tabela 1. Orientacyjne zawartości poszczególnych składników odżywczych w cytrusach [na 100 g owoców cytrusowych].

składniki	pomarańcze	cytryny	limonki	grejpfruty	pomelo	mandarynki	kumkwaty
białko [g]	0,8	0,8	0,70	0,78	0,76	0,81	1,88
tłuszcz [g]	0,2	0,3	0,20	0,14	0,04	0,31	0,86
węglowodany (w tym cukry proste)	11,8 (9,35)	9,3 (2,50)	10,50 (1,70)	10,70 (6,89)	9,6 (4,55)	13,34 (10,58)	15,9 (9,00)
błonnik [g]	2,4	2,8	2,8	1,6	1,0	1,8	6,5
woda	84,8	86,8	85,8	86,8	88,6	85,17	80,85
kaloryczność [kcal]	45	40	30	42	38	53	71
IG indeks glikemiczny	45	30	30	20	30	30	40
pH	4	2,5	2,4	4-5	5	4,5	4

Tabela 2. Orientacyjne zawartości poszczególnych witamin w cytrusach [zawartość na 100 g owoców cytrusowych].

Witaminy [mg]	pomarańcze	cytryny	limonki	grejpfruty	pomelo	mandarynki	kumkwaty
A [IU]	225	22	50	1150	8	681	290
E	0,15	0,15	0,22	0,13	-	0,20	0,15
B ₁ (tiamina)	0,09	0,05	0,30	0,04	0,03	0,06	0,04
B ₂ (ryboflawina)	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,09
B ₃ (niacyna)	0,28	0,10	0,20	0,20	0,22	0,38	0,43
B ₆	0,06	0,08	0,043	0,05	0,04	0,08	0,04
C [mg]	50	53	29	31	61	27	44
kwas foliowy [μg]	30	12		13			

[IU] – jednostki międzynarodowe

Tabela 3. Orientacyjne zawartości składników mineralnych w cytrusach [na 100 g owoców cytrusowych].

Pierwiastek [mg]	pomarańcze	cytryny	limonki	grejpfruty	pomelo	mandarynki	kumkwaty
Na	1	2	2	0	1	2	10
Ca	40	26	33	22	4	37	62
Fe	0,1	0,6	0,60	0,08	0,11	0,15	0,86
Zn	0,07	0,06	0,11	0,07	0,08	0,07	0,17
Mg	10	8	6	9	6	12	20
P	14	16	18	18	17	20	19
K	181	138	102	135	216	166	186

ne w dalszej części opracowania. Wartość pH odpowiednich cytrusów zawiera się zwykle w przedziale 2-5, co pokazuje Tabela 1. Ponadto w cytrusach występują: flawonoidy, witaminy, związki z grupy kumaryny, związki zapachowe (różnorodne alkohole, estry, ketony, laktony i węglowodory), a także składniki mineralne. W związku z tym, że poszczególne cytrusy wzrastają w różnych warunkach środowiskowych (pora roku, nasłonecznienie, nawodnienie, nawożenie, rodzaj gleby, położenie geograficzne, odpowiedni gatunek, itd.), zawartości poszczególnych, zawartych w nich składników odżywczych są zróżnicowane, co podają Tabele 1-3. Warto zwrócić uwagę, że niektóre cytrusy zawierają kwas foliowy i foliany, a grejpfruty mają bardzo dużo witaminy A, więcej niż mandarynki czy pomarańcze.

Kumkwaty, w porównaniu z innymi cytrusami zestawionymi w Tabeli 3, są bogate w składniki mineralne, zawierają też spore ilości żelaza, magnezu i wapnia, a także najwięcej sodu. Z kolei pomelo zawiera dużo potasu, a nieco mniej – pomarańcze i kumkwaty.

Kwasy owocowe

Do kwasów organicznych, nadających cytrusom kwaśny smak, zaliczają się kwasy wielokarboksylowe, w tym wielokarboksylowe hydroksykwasy. Podstawowymi składnikami są: kwas cytrynowy $C_6H_8O_7$, kwas L-jabłkowy $C_4H_6O_5$ i kwas L-winowy $C_4H_6O_6$ (Rysunek 2). Kwas L-jabłkowy jest produktem degradacji węglowodanów i bierze udział w cyklu Krebsa w formie jabłczanu. Kwas winowy w owocach występuje zarówno w stanie wolnym, jak i w formie soli. Obecnie stosowany jest w różnych formach jako dodatek do żywności nadający kwasowość potrawom.

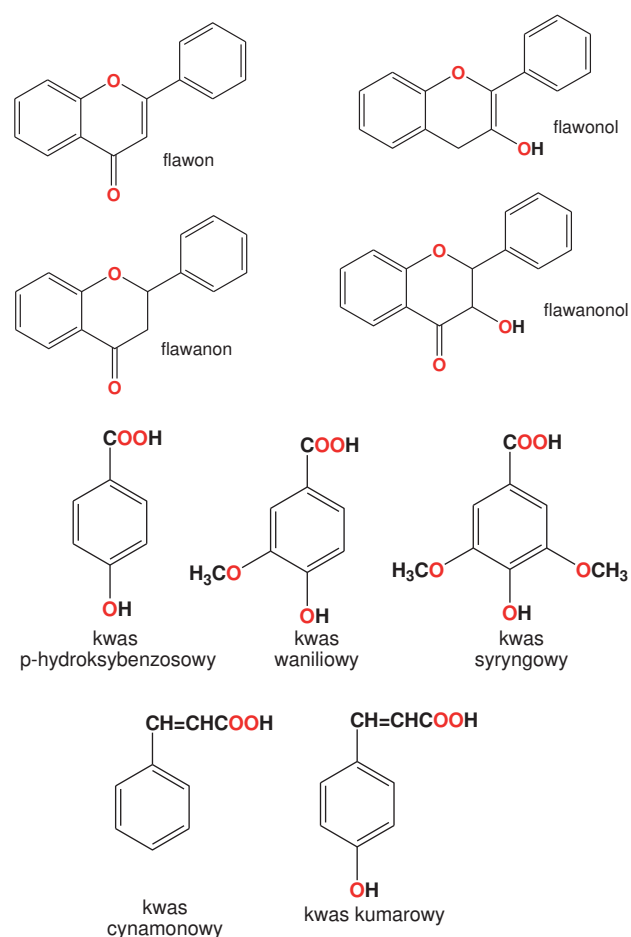
Związki polifenolowe

Cytrusy bogate są w związki polifenolowe: flawonoidy i kwasy fenolowe (które wliczane są do ogólnej ilości związków fenolowych w cytrusach), odznaczające się korzystnym dla zdrowia człowieka działaniem.

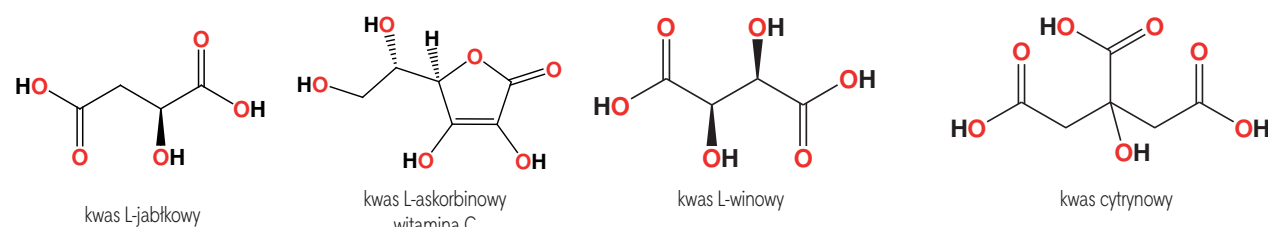
Flawonoidy dzielą się na: flawony (np. hesperydyna), flawanony (np. naringenina), flawonole (np. rutyna), flawanole, izoflawony i antocyjany, wykazujące właściwości antybakteryjne, przeciwgrzybiczne oraz przeciwnowotworowe. Kwasy fenolowe obejmują dużą grupę pochodnych kwasu benzoowego i pochodnych kwasu cynamonowego (Rys. 3).

Przykładowo w soku pomarańczowym zawarte jest aż 370-7100 mg/L związków polifenolowych (flawonoidów i kwasów fenolowych), w tym także hesperydyna (flawony) i naringenina (flawanony). Nieco niższą zawartością tych związków odznacza się sok grejfrutowy, zawierający związki flawonowe w ilości 100-650 mg/L i kwasy fenolowe 15-24 mg/L. Sok cytrynowy zawiera 50-300 mg/L związków flawonowych.

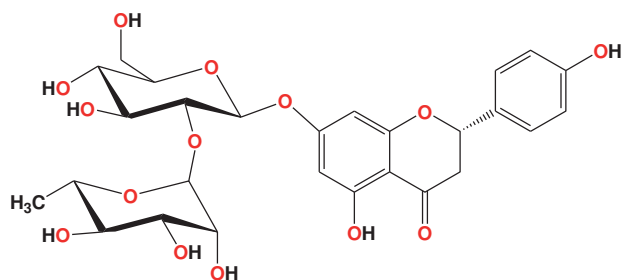
Poza wymienionym wyżej związkami w cytrusach występują w niewielkich ilościach flawonoidy w formie glikozydów, takie jak: naringina, hesperydyna czy rutyna. *Naringina* (Rys. 4) jest glikozydem flawonoidowym $C_{27}H_{32}O_{14}$ występującym w owocach grejpfruta i pomelo, którym nadaje gorzki smak. Wykazuje szerokie spektrum działania farmakologicznego, między innymi wzmacnia



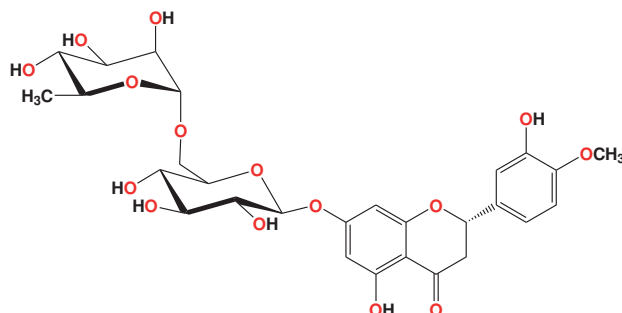
Rysunek 3. Wzory cząsteczek wybranych flawonoidów i kwasów fenolowych (pochodnych kwasu benzoowego i cynamonowego), występujących w cytrusach.



Rysunek 2. Wzory strukturalne cząsteczek kwasów zawartych w cytrusach.



Rysunek 4. Wzór strukturalny cząsteczki naringiny.

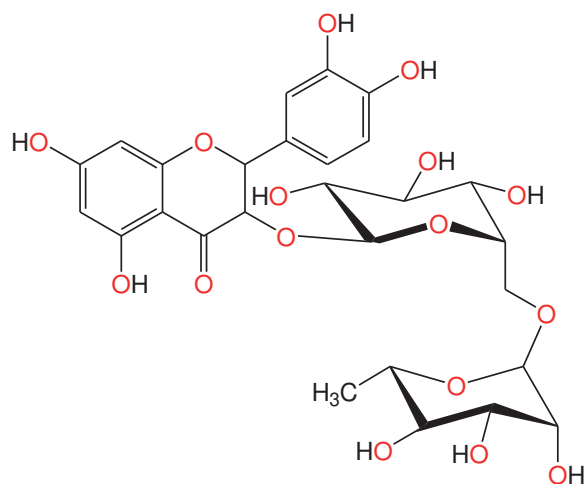


Rysunek 5. Wzór strukturalny cząsteczki hesperydyny.

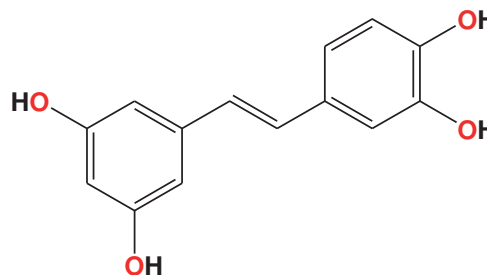
lipolizę, wspomaga przemianę materii i wywołuje lekki efekt przeczyszczający, a ponadto obniża poziom cholesterolu i wykazuje działanie przeciwzapalne i odkażające. Jest to najważniejszy z flawonoidów występujących w ekstrakcie z pestek grejpfrutów, sprzedawanym pod nazwami Citrosept lub Citro Grep. Jednak związek ten powoduje chemiczną degradację niektórych substancji, podobnie jak enzymy wątrobowe biorące udział w metabolizmie wielu leków (np. cytochrom P-450), stąd też soki z tych cytrusów, ani powyższe preparaty, nie są zalecane do popijania leków.

W organizmie *naringina* metabolizowana jest do *naringeniny*. *Naringenina* jest aglikonem *naringiny*, obie te substancje występują naturalnie w owocach cytrusowych.

Hesperydyna (Rysunek 5), zawarta w pomarańczach, jest glikozydem flawonoidowym. Podobnie jak *naringinie*, przypisuje się jej działanie przeciwnowotworowe.



Rysunek 6. Wzór strukturalny cząsteczki rutyny.



Rysunek 7. Wzór strukturalny cząsteczki piceanotolu – aktywnego przeciwnowotworowo związku

Cytryny zawierają dużo *rutyny*, która jest glikozydem flawonoidowym $C_{27}H_{30}O_{16}$ (Rysunek 6), zapobiegającym utlenianiu witaminy C, przez co przedłuża jej działanie. Rutynie także przypisuje się działanie przeciwnowotworowe.

Ze skórki mandarynek pozyskiwane są też inne ciekawe związki – *salvestrole*, w tym *salvestrol Q40* – rodzaj fitoaleksyny, czyli związków zaliczanych do substancji używanych przez rośliny do odstraszenia szkodników, jakimi są na przykład owady. Według przeprowadzonych badań wykazuje on specyficzne działanie na komórki nowotworowe, np. odpowiedzialne za raka wątroby. W wyniku działania cytochromu P-450 *salvestrol* $C_{14}H_{12}O_3$ ulega wewnątrz komórek przekształceniu do działającego aktywnie na komórki nowotworowe *piceanotolu* $C_{14}H_{12}O_4$ (Rysunek 7)

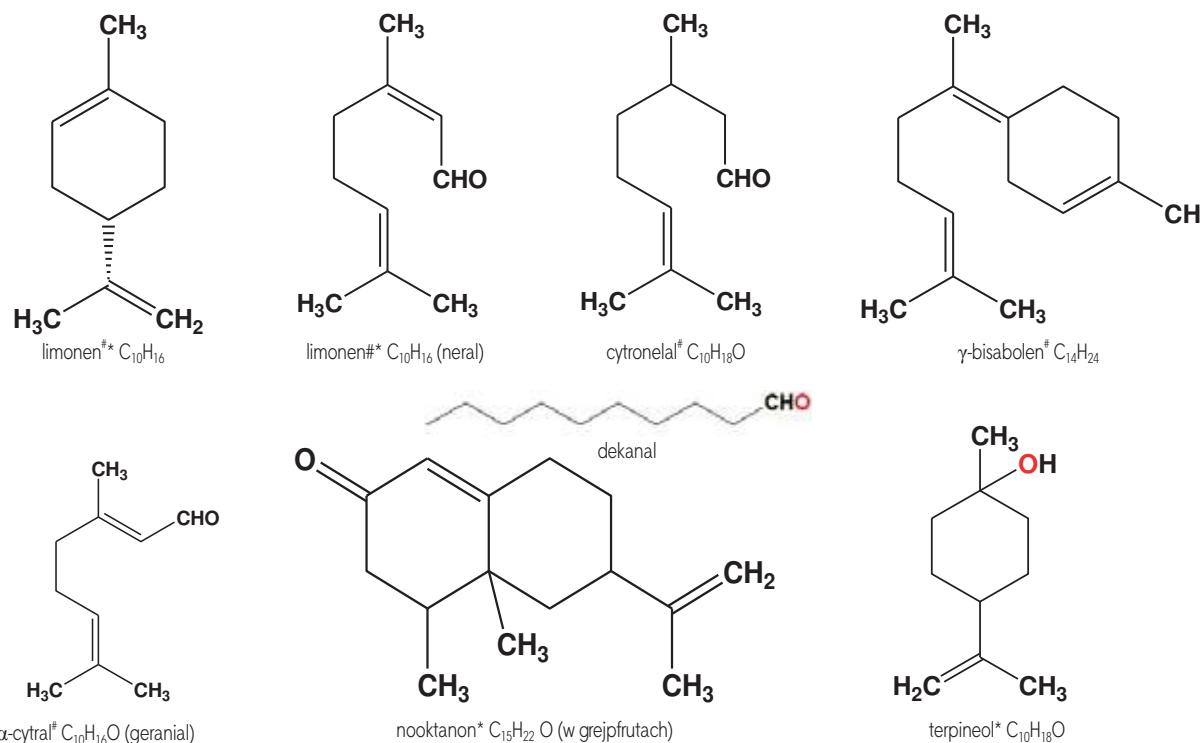
Składniki olejkowe w cytrusach

Olejki z surowca roślinnego można pozyskiwać za pomocą: destylacji z parą wodną, wyciskania, maceracji, *enfleurage* (pochłaniania przez tłuszcze) oraz ekstrakcji z lotnymi rozpuszczalnikami. Wyciskanie stosuje się wyłącznie do pozyskiwania olejków cytrusowych (cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, limetkowego i bergamotowego). W Hiszpanii olejek pomarańczowy otrzymuje się przez ścieranie warstwy olejkowej naowocni i tak uzyskaną oleistą mączkę wyciska się w prasie hydraulicznej. W Stanach Zjednoczonych (Kalifornia, Floryda), w całkowicie zmechanizowanych zakładach przerabia się cytryny, pomarańcze i grejpfruty równocześnie na sok pitny i olejek, jednak nie jest on tak wysokiej jakości, jak pozyskiwany tradycyjnymi metodami. Główne składniki olejków cytrusowych prezentuje Rysunek 8. Zaliczane są one do terpenów (terpenoidów), najczęściej monoterpenów.

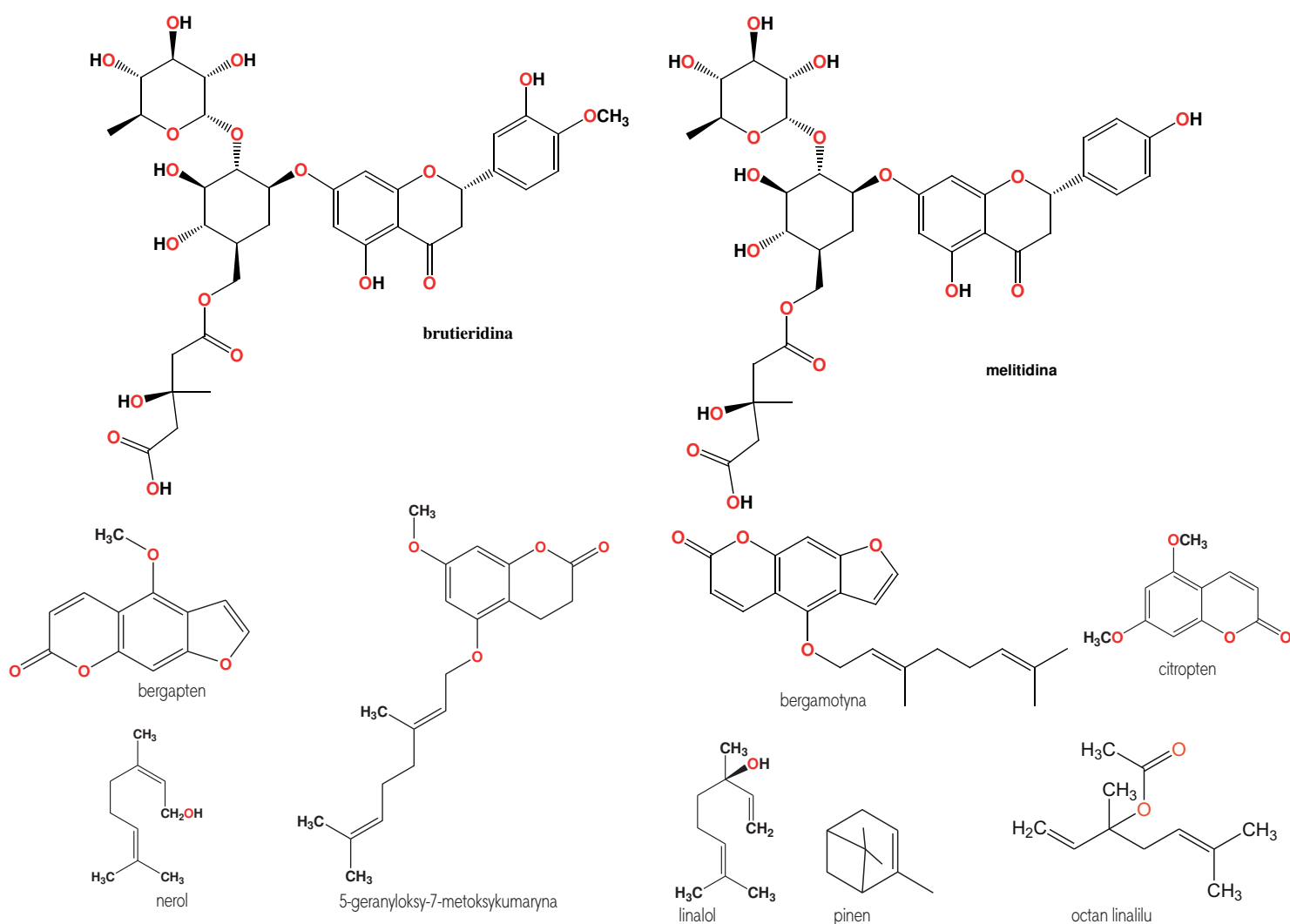
W skład olejku cytrynowego (pozyskiwanego ze skórki owoców) wchodzi głównie limonen, α -cytral i β -cytral oraz w mniejszych ilościach cytronelal i γ -bisabolen $C_{15}H_{24}$. Natomiast składnikami olejku pomarańczowego są limonen, terpineol i dekanal. Olejek bergamotowy zostanie omówiony poniżej.

Bergamotka i herbata Earl Grey

Wyróżnia się 3 rodzaje pomarańczy: pomarańczę słodką (czyli pomarańczę chińską), pomarańczę gorzką oraz



Rysunek 8. Składniki olejkowe: związki terpenowe w cytrynach# i innych cytrusach*.



Rysunek 9. Wzory strukturalne cząsteczek wybranych składników olejku bergamotowego

pomarańczę bergamotkę. Naturalny olejek bergamotowy otrzymuje się z owoców drzewa bergamotowego. Ekstrakt otrzymywany ze skórek jego owoców – kwaśnych pomarańczy ma aromatyczny cytrusowy zapach i zielony kolor. Wykorzystuje się go do aromatyzowania wszystkim dobrze znanej herbat *Earl Grey* oraz *Lady Grey*. Kolejnym zastosowaniem tego olejku jest aromatyzowanie słodczy, między innymi tureckich, czy włoskich marmolad. W Szwecji i Norwegii wykorzystuje się go do aromatyzowania wyrobów tytoniowych. Olejek bergamotowy wykazuje działanie łagodzące napięcia nerwowe i stresi oraz jako środek odkażający. Podobnie jak inne olejki z cytrusów, jest on światłoczuły, w związku z tym nie należy go używać, gdy planuje się kąpiele słoneczne, bo jego składniki pod wpływem promieniowania UV wywołują przebarwienia na skórze.

W olejku bergamotowym zawarte są następujące związki: (+)-limonen $C_{10}H_{16}$, (-)-limonen $C_{10}H_{16}$, terpineol $C_{10}H_{18}O$, bisabolen $C_{14}H_{24}$ (Rysunek 8), naringina (Rysunek 4), nerol $C_{10}H_{18}O$, bergapten (powodujący fotouczulające działanie olejku), 5-geranyloksy-7-metoksymaryna, bergamotyna $C_{21}H_{22}O_4$, citropten $C_{11}H_{10}O_4$,

brutieridina, (+)-linalol i (-)-linalol $C_{10}H_{18}O$, melitidina, pinen (Rysunek 9) i inne. Bergapten jest związkiem, który powoduje fotouczulenia.

Czy cytryna do herbaty to dobry pomysł?

Jak się okazuje, popularne dodawanie plasterków cytryny czy soku cytrynowego do gorącej herbaty powoduje, że znaczne ilości witaminy C w niej zawartej ulegają rozpadowi. Ponadto w liściach herbacianych występuje glin, gdyż drzewka herbaciane uprawiane są na ziemiach bogatych w ten szkodliwy dla zdrowia pierwiastek. Jednak nie przedostaje się on z fusów herbacianych do naparu w trakcie parzenia herbaty, gdyż występuje w nich w trudno rozpuszczalnej formie. Jeśli jednak do tak przygotowanego gorącego naparu zostanie dodany sok cytrynowy, to następuje reakcja chemiczna, w wyniku której powstaje dobrze rozpuszczalny cytrynian glinu, łatwo przechodzący do napoju.

Podsumowując, cytrynę w plasterkach czy też sok cytrynowy można bezpiecznie stosować do herbaty, ale tylko niezbyt gorącej i wcześniej pozbawionej fusów.

Doświadczenia i zadania

Doświadczenie 1.

Za pomocą papierka wskaźnikowego o zawężonym zakresie odczytu pH zbadaj i określ jaki odczyn mają poszczególne soki (bezpośrednio wyciśnięte z owoców, nie rozcieńczane): cytrynowy, limonkowy, pomarańczowy, mandarynkowy, grejpfrutowy oraz pomelo. Na podstawie podanej wyżej w opracowaniu tabeli oceń czy otrzymane wyniki eksperymentalne są zgodne z danymi literaturowymi i uszereguj soki od najniższej do najwyższej wartości pH (malejącej kwasowości).

Doświadczenie 2

Celem doświadczenia jest eksperymentalne wykazanie, który z dwóch badanych soków zawiera więcej substancji kwasowych. Miareczkowanie soku z cytryn oraz soku z grejpfrutów prowadzi się za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wobec oranżu metylowego lub fenoloftaleiny jako wskaźnika. Punkt końcowy miareczkowania określa zauważalna, utrzymująca się, odpowiednia dla danego wskaźnika, zmiana zabarwienia miareczkowanego roztworu (soku z cytryn czy grejpfrutów).

1. Należy przygotować biuretę o pojemności 50 cm^3 , wyciśnięty sok z cytryn pozbawiony kawałków miąższu poprzez przefiltrowanie na lejku z sączkiem lub za pomocą innej metody. Odmierzyć po 20 cm^3 soku do trzech kolbek stożkowych o pojemności 50 lub 100 cm^3 albo zlewek o odpowiedniej pojemności.
2. Należy przygotować taki sam zestaw do miareczkowania próbki soku z grejpfrutów. pH soku z cytryn to około 2,5, a dla soku z grejpfrutów to 4-5. Na podstawie

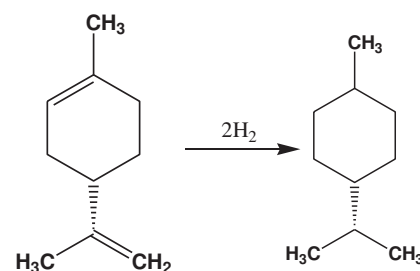
otrzymanych wyników dla soku z cytryn i soku z grejpfrutów, jako średniej z trzech miareczkowań, porównaj ilości zużytego wodnego roztworu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ wodorotlenku sodu,

Komentarz: Będzie to miareczkowanie mieszaniny roztworów słabych wielokarboksylowych kwasów za pomocą mocnej zasady. Interpretacja wyników miareczkowania mieszaniny takich kwasów jest złożona, tym bardziej że każdy z soków ma odmienny skład ze względu na poszczególne kwasy wielokarboksylowe. Zakładając, że dla danego wskaźnika pH punkt końcowy miareczkowania odpowiada zobojętnieniu w tym samym stopniu wszystkich kwasów, można dokonać porównania ich zawartości w obu sokach.

Zadania

Zadanie 1.

Oblicz, ile dm^3 wodoru odmierzonego w warunkach normalnych ($p = 1013 \text{ hPa}$, $T = 273,15 \text{ K}$) należy użyć w celu uwodornienia 2 g limonenu? Podaj nazwę systematyczną tak otrzymanego związku.

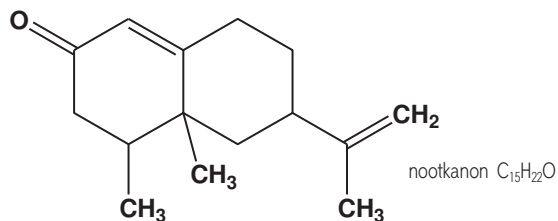


Odpowiedź:

Do uwodornienia 1 mola limonenu ($M=136,24$ g/mol) potrzeba 2 mole ($44,8$ dm³) wodoru (dwa wiązania podwójne). Do uwodornienia 2 g tego związku potrzeba $0,66$ dm³ wodoru odcimzonego w warunkach normalnych. Produktem całkowitego uwodornienia limonenu jest 1-izopropyl-4-metylo-cykloheksan.

Zadanie 2.

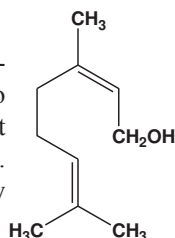
Zaproponuj jakim reakcjom chemicznym może ulegać poniższy związek.



Odpowiedź: Związek może ulegać addycji do wiązania podwójnego, zarówno w układzie cyklicznym, jak i we fragmencie poza nim. Ponadto można przeprowadzić reakcję redukcji grupy karbonylowej do grupy hydroksylowej.

Zadanie 3.

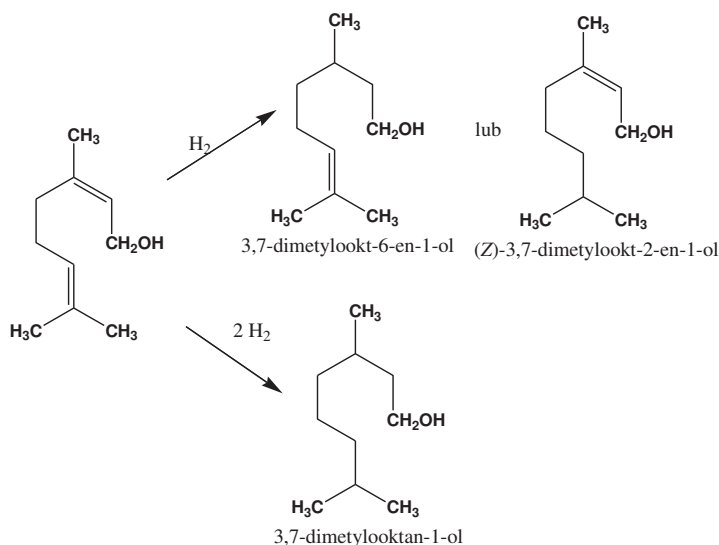
Jednym ze składników olejku bergamotowego jest nerol $C_{10}H_{18}O$. Podaj jego nazwę systematyczną oraz zapisz schemat i uwodornienia i utlenienia tego związku. Dla obu rodzajów reakcji podaj nazwy otrzymanych związków.



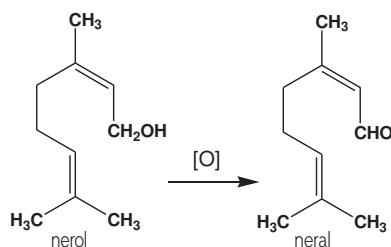
Odpowiedź:

Nazwa systematyczna nerolu: (Z)-3,7-dimetylookta-2,6-dien-1-ol,

Reakcje uwodornienia:



Reakcje utlenienia:

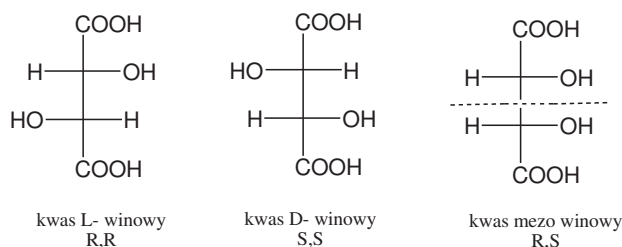
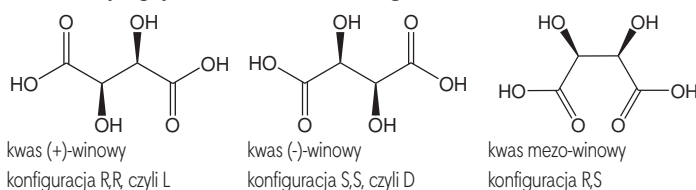


Zadanie 4.

Kwas winowy ma w cząsteczce dwa centra asymetryczne. Zapisz możliwe stereoizomery tego związku.

Odpowiedź:

Izomery optyczne kwasu winowego



Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] USDA National Database For Standard Reference Nutrient, ndb.nal.usda.gov
- [2] Dan A. Kimball, Citrus Processing – A complete guide. An Aspen Publication, 1999, ISBN 0-8342-1258-7.
- [3] Srivastava, Anoop Kumar, Srivastava, editor, Advances in Citrus Nutrition, 2012, ISBN: 978-94-007-4170-6, Springer Netherlands
- [4] Ladaniya, Milind, Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation, Amsterdam: Academic Press, 2008, ISBN: 978-0-12-374130-1.
- [5] Slobodien. Residue Reviews - The Citrus Reentry Problem: Research on its Causes and Effects, and Approaches to its Minimization. Springer Verlag New York Inc. ISBN: 978-0-387-90252-4.
- [6] Karlinsky, Nahum. California Dreaming: Ideology, Society, and Technology in the Citrus Industry of Palestine, 1890-1939 (SUNY series in Israeli studies), State University of New York Press. ISBN: 978-0-7914-6527-1.
- [7] Daphne Simmons, Citrus Fruits: Production, Consumption and Health Benefits, 2016.
- [8] Mark Moberg, Citrus, Strategy, and Class: The Politics of Development in Southern Belize, University of Iowa Press, 1992, ISBN: 978-0-87745-367-3.
- [9] Garcia, Matt. A World of Its Own: Race, Labor, and Citrus in the Making of Greater Los Angeles, 1900-1970, University of North Carolina Press. ISBN: 978-0-8078-2658-4
- [10] W. Mizerski, Tablice Chemiczne, wyd III, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [11] Dugo P., Piperno A., Romeo R., Cambria M., Russo M., Carnovale C., Mondello L. Determination of Oxygen Heterocyclic Components in Citrus Products by HPLC with UV Detection. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2009, 57 (15): 6543–6551.
- [12] Girard J., Unkovic J., Delahayes J., Lafille C. Phototoxicity of Bergamot oil. Comparison between humans and guinea pigs. Dermatologica. 1979, 158 (4): 229–243.
- [13] Mondello L., Verzera A., Previti P., Crispo F. Dugo G. Multidimensional Capillary GC–GC for the Analysis of Complex Samples. 5. Enantiomeric Distribution of Monoterpene Hydrocarbons, Monoterpene Alcohols, and Linalyl Acetate of Bergamot (*Citrus bergamia* Risso et Poiteau) Oils. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998, 46 (10): 4275–4282.
- [14] Gheribi E., Związki polifenolowe w owocach i warzywach, Medycyna Rodzinna 2011, nr 4.
- [15] Właściwości antynowotworowe soku z pomarańczy, <http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C397122%2Cwlasnosci-antynowotworowe-soku-z-pomaranczy.html>
- [16] Kimura Y, Baba K, Okuda H. Inhibitory effects of active substances isolated from Cassia garrettiana heartwood on tumor growth and lung metastasis in Lewis lung carcinoma-bearing mice (Part 2). Anticancer Res. 2000 Sep-Oct;20(5A):2923-30.

Wykorzystanie suchych testów w analizie krwi

Izabella Kośka, Paweł Kubalczyk

Wprowadzenie

Współcześnie suche testy są coraz częściej wykorzystywane oraz rozpowszechnione. Można kupić je w aptece czy sklepie i wykonać badanie nawet samodzielnie w domu, co nie wymaga zlecenia badań laboratorium. Obecnie w analizie chemicznej dąży się do jak największej miniaturyzacji urządzeń, czego doskonałym przykładem są testy, umożliwiające oznaczanie składników krwi. Kiedyś nie wyobrażano sobie możliwości zakupu całego niezbędnego zestawu do wykonania określonych badań, dzisiaj suche testy to umożliwiają.

Suche testy zawierają pole testowe składające się z wsiąkliwego materiału, który jest już nasączony wszystkimi niezbędnymi odczynnikami, służącymi do wykrycia, czy oznaczenia interesującego nas składnika. Takie pole przyjmuje kształt zarówno pasków do jednorazowego użycia, jak i do kolejnego odrywania go z rolki. Umieszcza się je na pasku wykonanym z poliestru, PCW lub innego tworzywa sztucznego.

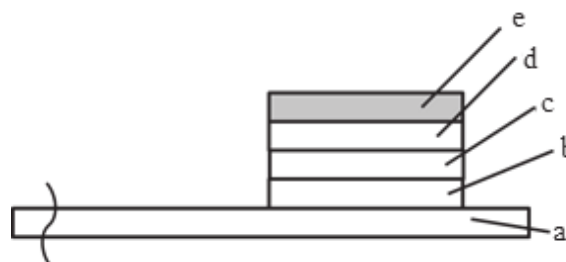
Za pomocą suchych testów można analizować różne płyny fizjologiczne, takie jak krew, mocz, ślina lub kał. Do testów umożliwiających diagnostykę organizmu na podstawie oznaczania składników moczu należą przede wszystkim testy ciążowe, menopauzalne, owulacyjne, a także pozwalające wykryć substancje psychoaktywne. Analiza śliny z wykorzystaniem suchych testów umożliwia oznaczanie alkoholu, jak i substancji psychoaktywnych, natomiast dzięki analizie kału można badać poziom cholesterolu, wykryć utajoną krew lub nawet obecność wirusa HIV.

Budowa suchych testów

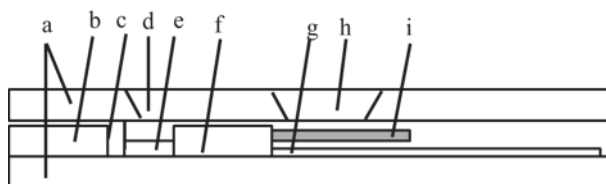
Testy do oznaczeń w osoczu krwi mogą posiadać jedno pole do wykonania testu na jednym nośniku (testy jednoparametrowe) lub kilka pól na jednym nośniku (testy wieloparametrowe). Najbardziej rozpowszechnione są te jednoparametrowe. Konstruowane są też testy wielowarstwowe (rysunek 1) złożone z kilku warstw wchodzących w skład pojedynczego pola testowego.

Innym rodzajem są testy płytkowe (rysunek 2), które zawierają pastylkę sorbentu wilgoci wewnątrz obudowy.

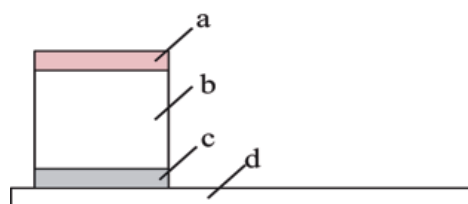
Testy do oznaczeń w pełnej krwi różnią się w budowie od tych do oznaczeń w surowicy. Zasadniczym kryterium, które muszą spełniać, jest odseparowanie erytrocytów od reszty składników krwi, aby umożliwić odczyt optycz-



Rysunek 1. Schemat wielowarstwowego testu: a - nośnik, b - wiążąca warstwa, c - warstwa reakcyjna, d - druga warstwa reakcyjna, e - warstwa osłonowa. Rys. autorów na podstawie [1]



Rysunek 2. Przekrój przez test typu płytkowego: a - obudowa, b - sorbent wilgoci, c - przegroda, d - okienko dozowania próbki, e - chłonna membrana, f - pole odczynnikowe, g - pole testowe, h - okno odczytu, i - przezroczysta szybka pełniącą rolę ochronną. Rys. autorów na podstawie [1]

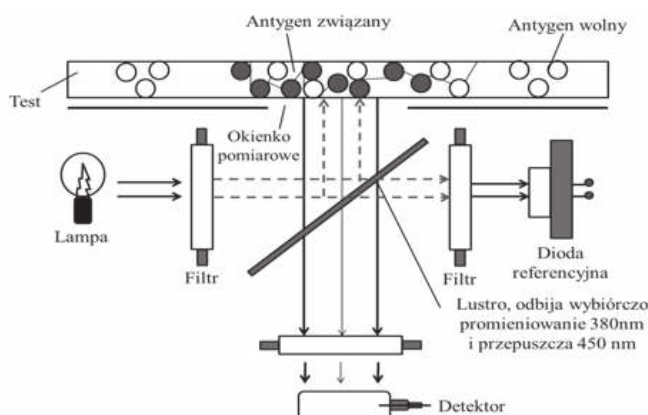


Rysunek 3. Test do oznaczeń w pełnej krwi: a - półprzepuszczalna membrana, która separuje erytrocyty i inne upestacjonowane składniki z krwi, b - warstwa reakcyjna, c - warstwa łącząca, d - nośnik. Rys. autorów na podstawie [1]

ny wyników barwnej reakcji. W praktyce za separację erytrocytów odpowiedzialne są membrany półprzepuszczalne (rysunek 3) [1].

Odczyt suchych testów

Pierwszym stosowanym rodzajem odczytu suchych testów było porównanie ze skalą barw. Obecnie nie jest on już tak rozpowszechniony, głównie ze względu na możliwość analiz tylko jakościowych lub półilościowych. Ponadto wynik tego typu odczytu w dużej mierze jest subiektywny, zależy od cech osoby wykonującej test. Różnice w odczycie mogą być spowodowane głównie wadami wzroku, czy też zmianą oświetlenia. Zasada odczytu polega na porównaniu uzyskanego wyniku z podaną przez pro-



Rysunek 4. Schemat optycznej części do odczytu fluorymetrycznego w aparacie Stratus. Promieniowanie stymulujące - 360 nm, promieniowanie rejestrowane wzbudzone-450 nm. Rys. autorów na podstawie [1]

ducenta skalą barw, przypomina to odczyt pH z użyciem papierków wskaźnikowych.

Odczytem w pełni obiektywnym, w przeciwieństwie do porównania ze wzorcową skalą barw, jest odczyt reflektometryczny, który nie zależy od cech osoby wykonującej test. Jego zaletą jest również możliwość wykonania analizy ilościowej. Pomiar reflektometryczny z założenia ma na celu zmierzenie światła odbitego od dowolnej powierzchni. Reflektometria wykorzystywana jest również podczas badania jakości testów w trakcie ich opracowywania, oraz jako kontrola podczas procesu produkcji.

W testach immunoenzymatycznych zazwyczaj stosuje się odczyt fluorymetryczny. Zasada tego pomiaru opiera się na emisji światła o długości fali innej niż padająca po wystawieniu na działanie światła niektórych związków. W testach tego typu możliwe jest zastosowanie antygenów lub znakowanych znacznikami fluorescencyjnymi przeciwciał, zdarza się też, że zdolności fluorescencyjne ma oznaczana substancja. Przykład rozwiązania takiego odczytu testu został przedstawiony na rysunku 4.

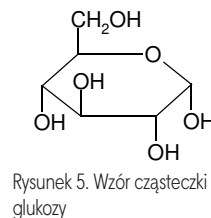
Kolejnym możliwym sposobem odczytu suchych testów jest odczyt potencjometryczny. Pomiar polega na zmierzeniu siły elektromotorycznej pomiędzy elektrodami w roztworze badanej substancji. SEM ściśle zależy od stężenia roztworu, co umożliwia analizę ilościową. Przy tym sposobie niezbędne jest naniesienie na elektrodę odniesienia roztworu o dokładnie znanym stężeniu, lub zastosowanie elektrody porównawczej.

W przypadku amperometrycznego odczytu stosowanego w suchych testach, podobnie jak w potencjometrycznym, wykorzystuje się odczyt związany z przepływem prądu, gdzie mierzy się zmianę przewodności warstwy [1].

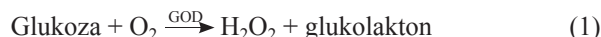
Przykłady zastosowań suchych testów

Najczęściej wykonywanym testem jest test pozwalający oznaczyć glukozę (rysunek 5) we krwi. Jest to cukier prosty mający ogromne znaczenie dla funkcjonowania ludzkiego organizmu. Zmiana stężenia glukozy we krwi związana jest z zaburzeniami działania trzustki oraz zmniejszeniem wydzielania insuliny.

Testy przeznaczone do oznaczania glukozy są najbardziej zaawansowane technicznie. Oznaczenie to wykonuje się jedynie za pomocą enzymów, najczęściej glukooksydazy. Utlenia ona glukozę do glukolaktonu. Reakcji tej towarzyszy wydzielanie nadtlenu wodoru (równanie 1), ma to miejsce w większości testów enzymatycznych. Powstały nadtlenek za pomocą peroksydazy utlenia chromogen, w wyniku czego powstaje barwny związek, który umożliwia odczyt (równanie 2).

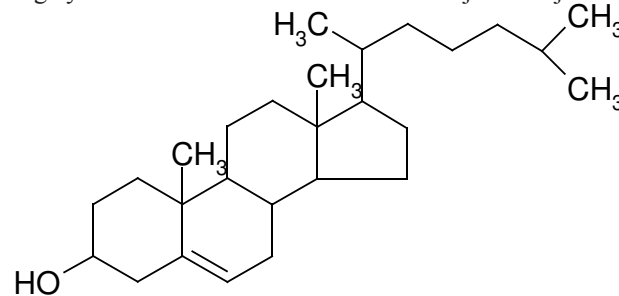


Rysunek 5. Wzór cząsteczki glukozy



GOD- glukooksydaza, POD- peroksydaza

Bardzo często wykorzystuje się też suche testy, umożliwiające oznaczenie cholesterolu we krwi. Jest to związek budujący błony komórkowe, rozpoczynający produkcję witaminy D oraz hormonów steroidowych. Cholesterol (rysunek 6) jest też prekursorem kwasów żółciowych. Mimo tego, że sprzyja wielu procesom zachodzącym w ludzkim organizmie, jego zbyt wysokie stężenie wpływa bardzo negatywnie na zdrowie człowieka. Powoduje rozwój miażdżycy, co z kolei może doprowadzić do zawału serca.



Rysunek 6. Wzór cząsteczki cholesterolu

dzycy, co z kolei może doprowadzić do zawału serca.

Ze względu na negatywny wpływ zbyt wysokiego stężenia tego związku należy pamiętać o jego regularnej kontroli. Zasada działania testu do oznaczania cholesterolu we krwi oparta jest na reakcjach wykorzystujących enzymy. Pierwsza polega na hydrolizie estrów cholesterolu z udziałem esterazy cholesterolowej (równanie 3). W drugim etapie powstały w poprzedniej reakcji wolny cholesterol utlenia się do Δ -cholestenonu w obecności oksydazy cholesterolowej (równanie 4). Powstaje tutaj też nadtlenek wodoru, który z udziałem peroksydazy utlenia następnie chromogen dając barwny produkt, umożliwiający odczyt (równanie 5).



CholE- esteraza cholesterolowa, CholO- oksydaza cholesterolowa

Za pomocą suchych testów oznaczać można również jony. Przykładem może być tutaj magnez – pierwiastek niezbędny do funkcjonowania organizmu na wysokim poziomie. Bierze on udział w aktywacji ATP. Jest to ważne z punktu widzenia energetycznej gospodarki komórkowej. W tego rodzaju testach wykorzystuje się reakcję jonów magnezu z barwnikiem formazanowym, w której powstaje barwny kompleks formazanu z magnezem (równanie 6).

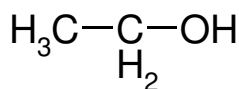


Głównymi anionami, oznaczanymi za pomocą suchych testów są chlorki. Mają one bardzo duży wpływ na wodno – elektrolitową gospodarkę ludzkiego organizmu. Zasada oznaczania opiera się na pomiarze potencjometrycznym w jednorazowym teście, w którym są już umieszczone dwie jednakowe elektrody jonoselektywne. Zostały one połączone mostkiem papierowym, pełniącym funkcję kontaktu. Podczas wykonywania testu, na elektrodę nanosi się 10 µl roztworu wzorcowego, o znanej zawartości jonów Cl^- . Wtedy też na elektrodzie porównawczej należy umieścić 10 µl badanego osocza. Mierzona jest powstała różnica potencjałów zależna od różnicy aktywności chlorków w tych roztworach. Umożliwia to wyliczenie stężenia Cl^- w badanej próbce osocza. Równanie 7 przedstawia opartą na osiągnięciu stanu równowagi reakcję, umożliwiającą to oznaczenie.



Elektroda wykorzystywana w tym teście zbudowana jest z osadzonych na nośniku warstw:

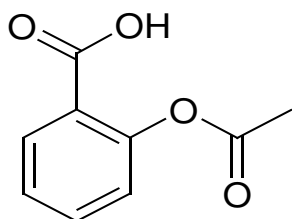
- ! wykonanej z octanu celulozy półprzepuszczalnej membrany jonoselektywnej,
- ! warstwy AgCl ,
- ! warstwy znajdującego się na nośniku metalicznego srebra.



Rysunek 7. Wzór cząsteczki etanolu

Suche testy wykorzystywane są również do oznaczania związków pochodzenia spożywczego. Przykładem może być etanol (rysunek 7), który możemy oznaczać ze względu na to, że jego endogenna zawartość jest dużo niższa od granicy wykrywalności tego testu. Uniemożliwia to jednak oznaczenie jego zawartości endogennej.

Zasada działania tego testu oparta się na odwodornieniu enzymatycznym etanolu w obecności dehydrogenazy alkoholowej oraz NAD^+ , podczas którego powstaje NADH i aldehyd octowy. Reakcja przebiega w środowisku o pH 8,5, które zapewnia bufor wchodzący w skład testu.

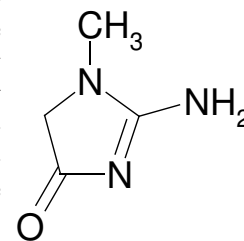


Rysunek 8. Wzór cząsteczki kwasu acetylosalicylowego

Innym przykładem związku oznaczanego za pomocą suchych testów może być kwas acetylosalicylowy (rysunek 8), powszechnie stosowany jako doustny środek przeciwbólowy i przeciwzapalny.

Ze względu na powszechny dostęp do tego związku w postaci leków, opracowano dwa rodzaje suchych testów pozwalających

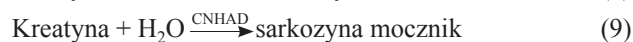
na jego oznaczenie. Pierwszy z nich wykorzystuje reakcję dekarboksylacji, w wyniku której z kwasu acetylosalicylowego, NAD^+ oraz tlenu powstają katechol, dwutlenek węgla, NADH oraz woda. Katechol reaguje następnie z tlenem oraz hydrazonem 3-metylo-2-benzotiazoliny w obecności tyrozyny. Powstaje czerwony kompleks umożliwiający odczyt testu. Drugi rodzaj testu oparty jest na reakcji jonów Fe^{3+} z oznaczanymi salicylanami. Jest to mniej zaawansowany test, gdyż już na tym etapie powstaje barwny związek.



Rysunek 9. Wzór cząsteczki kreatyny

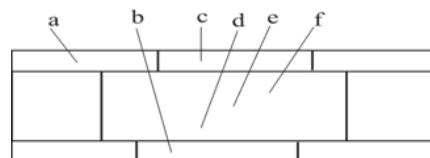
Ze względu na ocenę sprawności funkcjonowania nerek często wykonuje się badania poziomu kreatyniny (rysunek 9) we krwi. Jest to związek organiczny powstający w tkance mięśniowej na skutek przemiany materii.

Zasada działania testu pozwalającego oznaczać kreatyninę we krwi opiera się na kilku reakcjach enzymatycznych. Na początku kreatynina przekształcana jest w kreatynę wskutek hydrolizy w obecności amidohydrolazy kreatyninowej (równanie 8). W kolejnym etapie powstaje mocznik i sarkozyna w wyniku hydrolizy enzymatycznej (równanie 9). Sarkozyna następnie utlenia się w obecności oksydazy sarkozynowej dając glicynę (równanie 10). Reakcji tej towarzyszy powstanie nadtlenu wodoru, który jest odpowiedzialny za utlenianie chromogenu zawartego w warstwie odczynnikowej, do barwnego produktu w obecności peroksydazy (11) [1].



CNNHAD- amidohydrolaza kreatyninowa, CNHAD- amidohydrolaza kreatynowa, SOD- oksydaza sarkozynowa, POD- peroksydaza

Przykładem enzymu, który oznacza się z wykorzystaniem suchego testu jest produkowana przez ślinianki oraz trzustkę α -amylaza. Jej poziom może wskazywać na różne choroby trzustki lub zapalenie ślinianek przyusznych (świnka). Zasada pracy tego testu opiera się na zdolności hydrolizy polisacharydów przez α -amylazę. Zawierający barwny fragment w swojej strukturze polisacharyd, ulega hydrolizie i dzieli się na mniejsze fragmenty. Część



Rysunek 10. Trójwarstwowy test do oznaczania amylazy: a - obudowa, b - miejsce do odczytu refleksyjnego, c - miejsce do naniesienia próbki, d - nośnik z przezroczystego tworzywa, e - warstwa reakcyjna, f - wierzchnia warstwa, zawierająca niezbędne odczynniki. Rys. autorów na podstawie [1]

Tabela 1. Przykłady związków, które są oznaczane we krwi za pomocą suchych testów

Część krwi	Grupa związków	Nazwa związku	Przykład odczytu
Plazma krwi	Białka	Albumina Białko całkowite	Reflektometryczny
	Produkty metabolizmu lub katabolizmu	Dwutlenek węgla Fosforany nieorganiczne Kreatynina Kwas moczowy Mleczany Mocznik Amoniak	
	Barwnik żółciowy	Bilirubina całkowita	
	Cukry	Glukoza	
	Lipidy	Triglicerydy Cholesterol całkowity Cholesterol HDL	
	Kationy	Lit Magnez Wapń	
		Potas Sód	Potencjometryczny
	Aniony	Chlorki	Reflektometryczny
	Enzymy	Aminotransferaza asparaginowa Aminotransferaza alaninowa α -amylaza cholinoesteraza dehydrogenaza mleczanowa fosfatazy γ -glutamylotransferaza fosfokinaza keratynowa aminopeptydaza leucynowa lipaza	
	Związki przyjmowane z zewnątrz	Etanol Chinidyna Digoksyna Fenobarbital Fenitoina Karbamazepina Lidokaina Kwas acetylosalicylowy Sulfonoamidy Teofilina	
Krew pełna	Białko	Troponina T	Reflektometryczny
	Cukier	Glukoza	
	Barwnik	Hemoglobina	
	Produkty metabolizmu	Kreatynina Kwas moczowy Mocznik	
	Lipidy	Triglicerydy Cholesterol całkowity	
	Kation	Potas	
	Enzymy	Aminotransferaza alaninowa Aminotransferaza asparaginowa α -amylaza fosfataza alkaliczna transferaza γ -glutamylowa kinaza kreatynowa	
	Alkaloid purynowy	Teofilina	

zawierająca barwne ugrupowanie migruje w kierunku pola do odczytu. Istnieje też rozwiązanie, że barwny fragment cząsteczki może uwalniać barwnik w wyniku kolejnych reakcji enzymatycznych. Bufory zawarte w tym teście zapewniają odpowiednie środowisko o pH 6,8, w którym przebiegają opisane reakcje. Rysunek 10 przedstawia budowę przykładowego testu do oznaczania α -amylazy.

W Tabeli 1 zebrane są przykłady innych związków, które mogą być wykrywane lub oznaczane z wykorzystaniem suchych testów. Są to zarówno proste związki nieorganiczne, jak kationy czy aniony pierwiastków występujących we krwi, jak również substancje o bardziej skomplikowanej strukturze np. enzymy, lipidy, produkty metabolizmu czy białka [1].

Testy możliwe do wykonania samodzielnie w domu

Opisane suche testy można wykonać w laboratorium, jednak niektóre z nich można przeprowadzić również samodzielnie w domu. Cechuje je szybkość oraz prostota



Rysunek 11. Jednorazowy test do oznaczania glukozy we krwi [2]



Rysunek 12. Jednorazowy test do oznaczania cholesterolu we krwi [3]

wykonania. Wystarczy wycisnąć kroplę krwi po nakłuciu palca i nanieść ją na odpowiednie miejsce znajdujące się w polu testowym. Jeżeli przeprowadzi się taki test prawidłowo, stosując się do zaleceń wskazanych w ulotce, to jego wynik jest bardzo wiarygodny. W sklepach lub aptekach za niską cenę można kupić suche testy do jednorazowego użytku lub urządzenia do wielokrotnego użytku. Pojawiają się domowe testy do oznaczeń coraz większych ilości związków, jednak najczęściej kupowanymi są te stosowane do oznaczenia glukozy (rysunek 11) oraz cholesterolu (rysunek 12).

Zasada działania obu testów opiera się na tych samych reakcjach, które wykonuje się w laboratorium.

Podsumowanie

Współcześnie suche testy cieszą się coraz większą popularnością. Spowodowane jest to głównie prostotą i szybkością ich wykonania, gdyż cała procedura zajmuje tylko kilka minut. Zastępują często bardzo trudne oraz długie badania prowadzone przez analityka w laboratorium. Do ich wykonania nie są potrzebne dodatkowe odczynniki, gdyż wszystko znajduje się w gotowym zestawie, dzięki temu coraz więcej takich testów można wykonać samodzielnie w domu. Za pomocą suchych testów można wykrywać lub oznaczać nie tylko proste związki nieorganiczne, ale również te organiczne o znacznie bardziej skomplikowanej strukturze, na przykład przyjmowane leki. Suche testy umożliwiają wstępną, bardzo szybką, ogólną diagnozę stanu organizmu, ale mogą również wskazać początek poważnej choroby.

Izabella Końska, dr hab. Paweł Kubalczyk

Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

e-mail: iza.k755@gmail.com

Literatura:

- [1] A. Chwojnowski „Sucha chemia- budowa, zasady działania, odczyt i sposoby otrzymywania testów” Akademia Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa, 2003, s. 15 – 149.
- [2] <https://www.aptekaemini.pl/test-glukoza-test-do-oznaczania-poziomu-glukozy-we-krwi-1-sztuka.html>.
- [3] <https://www.i-apteka.pl/product-pol-36291-CHOLESTEROL-Test-do-oznaczania-cholesterolu-x-1szt.html>.

Badanie ujemnego ciśnienia

Ujemne ciśnienie rządzi nie tylko Wszechświatem czy kwantową próżnią. W Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie zaprezentowano metodę, która po raz pierwszy pozwoliła oszacować wielkość ujemnego ciśnienia w przestrzennie ograniczonych układach ciekłokrystalicznych.

Ujemne ciśnienie jest powszechne w przyrodzie, na dodatek w wielu skalach. W świecie roślin przyciągające siły międzycząsteczkowe gwarantują dopływ wody w szczytowe partie każdego drzewa wyższego niż dziesięć metrów. Krakowscy fizycy przyglądali się ciekłemu kryształowi znanemu jako 4CFPB, zbudowanemu z cząsteczek długości 1,67 nm przy średnicy molekularnej 0,46 nm.

W eksperymentach przyglądano się zmianom różnych parametrów ciekłego kryształu (m.in. dyspersji i absorpcji dielektrycznej). Pomiaru pozwoliły stwierdzić, że zwiększaniu ciśnienia towarzyszyło spowolnienie ruchów molekularnych. Cząsteczki ciekłego kryształu umieszczone w nanoporach poruszały się jednak tym szybciej, w im węższych kanalikach się znajdowały. Z danych wynikało także, że gęstość cząsteczek ciekłego kryształu rośnie wraz ze zwiększaniem ciśnienia, podczas gdy w nanoporach maleje. Ujemne ciśnienie wytwarzane w nanoporach przez ciekłe kryształy może znacznie przekraczać 100 atmosfer.

PAP – Nauka w Polsce



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap II

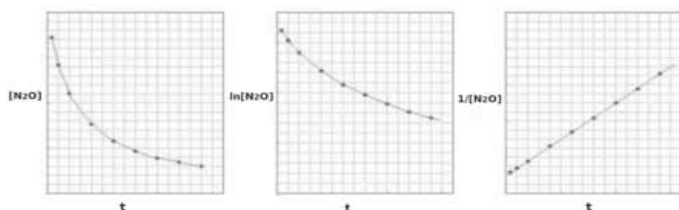
Zadania teoretyczne

ZADANIE 1

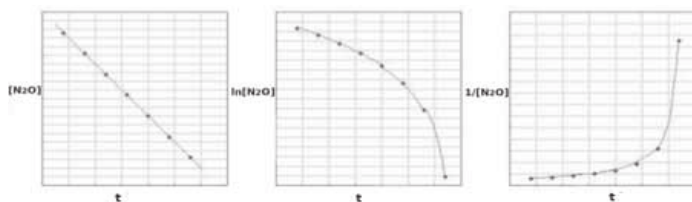
Kinetyki ciąg dalszy

(Uwaga: wszystkie rozważane w tym zadaniu reakcje mają całkowite rzędy reakcji nie większe niż 3.)

Reakcję rozkładu tlenku diazotu do tlenu i azotu w temperaturze 575 °C charakteryzuje stała szybkości reakcji $k_1 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykresy zależności stężenia N_2O , logarytmu stężenia N_2O oraz odwrotności stężenia N_2O od czasu przedstawiono poniżej:



W niskich temperaturach rozpad tlenku diazotu wymaga kontaktu z powierzchnią stałego katalizatora – platyny. Rząd tej reakcji jest jednak wtedy inny, a stała szybkości wynosi $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Wykresy zależności stężenia N_2O , logarytmu stężenia N_2O oraz odwrotności stężenia N_2O od czasu dla reakcji z katalizatorem przedstawiają poniższe rysunki:



Polecenia:

- Zapisz równanie reakcji rozpadu tlenku diazotu.
- Dla reakcji *bez udziału katalizatora* określ jej rząd kinetyczny i zapisz równanie kinetyczne. Odpowiedzi uzasadnij na podstawie odpowiedniej zależności chwilowego stężenia ($[\text{N}_2\text{O}]$) od stężenia początkowego ($[\text{N}_2\text{O}]_0$) i czasu t .
- Dla reakcji rozkładu tlenku diazotu *bez udziału katalizatora* wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany substratu.
- Dla reakcji rozkładu tlenku diazotu przebiegającej w kontakcie z katalizatorem platynowym określ jej kinetyczny rząd. Odpowiedź uzasadnij na podstawie odpowiedniej zależności chwilowego stężenia ($[\text{N}_2\text{O}]$) od stężenia początkowego ($[\text{N}_2\text{O}]_0$) i czasu t .

e. Dla reakcji w kontakcie z katalizatorem platynowym wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany tlenku diazotu.

f. Załóżmy, że przeprowadzamy niezależnie obydwie reakcje (*bez i z katalizatorem*) dla identycznych stężeń początkowych N_2O równych $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Dla obu reakcji (*bez katalizatora i z katalizatorem*) oblicz stężenia nieprzereagowanego N_2O po czasie $t_1 = 10 \text{ s}$ i $t_2 = 1 \text{ h}$.

ZADANIE 2

Zmienna koordynacja boru w związkach

Mieszaninę składającą się z 2,66 g tetraboranu disodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 2,75 g wodoru magnezu oraz 1,36 g bezwodnego węglanu sodu umieszczono w młynku kulowym i ucierano przez 60 minut. W wyniku mechanochemicznej reakcji, której towarzyszył kilkuprocentowy ubytek masy, otrzymano mieszaninę stałych produktów. Na dyfraktoqramie proszkowym mieszaniny poreakcyjnej zaobserwowano refleksy pochodzące od tlenku magnezu oraz krystalicznej soli **A**, a także refleksy o niewielkiej intensywności pochodzące od nieprzereagowanych substratów. W zakresie kątów 2θ do 70° na obrazie dyfrakcyjnym widoczne były refleksy pochodzące od fazy **A** (krystalizującej w układzie regularnym) przy kątach $29,14^\circ$, $33,77^\circ$, $48,50^\circ$, $57,59^\circ$ i $60,41^\circ$, o wskaźnikach Millera wynoszących odpowiednio (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) i (2 2 2). W wyniku długotrwałego przepuszczania pary wodnej nad związkiem **A** jako jedyny stały produkt powstaje sól **B**, w której anionie bor posiada koordynację czworosieczną ($\text{LK}=4$). Związek ten ogrzewany w temperaturze 450°C zmniejsza swoją masę o 52,3%, co odpowiada jego całkowitej dehydratacji. W wyniku reakcji kondensacji powstaje związek **C**, w którym aniony mają budowę pierścieniową, a atom boru ma liczbę koordynacyjną (LK) równą 3.

W wyniku reakcji metatezy pomiędzy związkiem **A** a fluorkiem boru(III) powstaje związek **D** o budowie jonowej, bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. Z mieszaniny składającej się z soli **D**, chlorku litu (obniżającego temperaturę topnienia mieszaniny reakcyjnej) oraz cyjanu sodu, wygrzewanej w temperaturze 300°C otrzymuje się związek **E**, który z acetonitrylu można wydzielić w postaci bezbarwnych kryształów. Związek **E** krystalizuje w układzie regularnym tworząc sieć typu *F*. W komórce elementarnej tego związku znajduje się 8 jonów sodu, a jego gęstość wynosi $1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. W strukturze krystalicznej tego związku kationy sodu i atomy boru mają otoczenie tetraedryczne, co w przypadku jonów Na^+ jest bardzo rzadko spotykaną koordynacją.

Sól **E** w reakcji z metalicznym sodem w roztworze ciekłego amoniaku, prowadzonej w temperaturze -40°C tworzy żółty, krystaliczny osad związku **F**, zawierający w swoim składzie 34,1 % sodu. Aniony związku **F** mają płaską budowę i wykazują symetrię osi trójkrotnej. Analiza widm IR oraz Ramana obu związków wskazuje, że w przypadku anionu w związku **F** pomiędzy centrum koordynacji a ligandami występuje znaczny udział wiązania π , czego nie obserwuje się w anionie związku **E**. W widmach NMR ^{11}B oraz ^{13}C związków **E** i **F** obserwuje się inne wartości przesunięć chemicznych pików pochodzących od tych jąder dla poszczególnych związków.

Polecenia:

- Podaj równanie reakcji zachodzącej podczas mielenia mieszaniny tetraboranu disodu, wodoru magnezu oraz bezwodnego węglanu sodu prowadzące do powstania związku **A**.
- Jakiego typu centrowanie występuje w komórce elementarnej soli **A**? Odpowiedź uzasadnij.
- Ustal wzory związków **B** i **C**. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Naszkicuj oraz krótko omów budowę przestrzenną anionu w soli **C**.
- Ustal wzór związków **E** i **F**. Odpowiedź krótko uzasadnij.
- Podaj równanie reakcji pomiędzy związkiem **E** a metalicznym sodem, prowadzącej do powstania soli **F**.
- Podaj wzór elektronowy anionu wchodzącego w skład soli **E** oraz naszkicuj i krótko opisz jego budowę przestrzenną.
- Wyznacz objętość oraz parametr a komórki elementarnej związku **E**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; B – 10,81; C – 12,01; N – 14,01; O – 16,00; Na – 22,99; Mg – 24,31

oraz stałą Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ZADANIE 3

Ebuliometria i kriometria

Ebuliometria i kriometria to metody wyznaczania masy cząsteczkowej nielotnej substancji na podstawie pomiaru odpowiednio temperatur wrzenia oraz krzepnięcia jej roztworów. Zależność pomiędzy temperaturą wrzenia czystego rozpuszczalnika (T^0) oraz roztworu (T^*), który powstał poprzez rozpuszczenie moli substancji **A** w kilogramów rozpuszczalnika **B**, przyjmuje postać:

$$T^* - T^0 = K_e \frac{n_A}{m_B} \quad (1)$$

gdzie K_e to stała ebulioskopowa. Stałą K_e można powiązać z entalpią parowania czystego rozpuszczalnika **B**, ΔH_{par} , jeżeli spełnione są warunki: (i) ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika p^* jest równe ciśnieniu pary nasyconej czystego rozpuszczalnika pomnożonemu przez ułamek molarowy rozpuszczalnika w roztworze (prawo Raoult'a):

$$p_B^* = x_B \cdot p_B^0 \quad (2)$$

gdzie x_B to ułamek molowy rozpuszczalnika **B** w roztworze, oraz (ii) można zastosowywać przybliżone równanie Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p}{T^2} \frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \quad (3)$$

gdzie $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ to stała gazowa.

W przypadku kriometrii, wyrażenie na stałą ma tę samą postać co w przypadku ebuliometrii, z tym, że entalpię parowania należy zastąpić entalpią krzepnięcia roztworu. Stałe ebulioskopowe opisują wzrost temperatury wrzenia, a stałe krioskopowe obniżenie temperatury krzepnięcia (topnienia).

Polecenia:

- Korzystając z prawa Raoult'a i przybliżonego równania Clausiusa-Clapeyrona wyprowadź wyrażenie na stałą ebulioskopową (K_e) oraz krioskopową (K_k). Przyjmij, że roztwór jest rozcieńczony tj. .
- Na podstawie danych z Tabeli 1 oblicz temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów otrzymanych przez rozpuszczenie 1 g chlorku sodu w 100 g 1) wody, 2) kwasu mrówkowego oraz 3) metanolu. Przyjmij, że chlorek sodu ulega pełnej dysocjacji. Wynik podaj w stopniach Celsjusza.

Tabela 1. Temperatury przemian fazowych pod ciśnieniem 1 atm oraz stałe ebulioskopowe (K_e) i krioskopowe (K_k) wody, kwasu mrówkowego i metanolu.

	Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura topnienia ($^{\circ}\text{C}$)	(K_e kg/mol)	(K_k kg/mol)
1.	woda	100,0	0,0	0,51	1,86
2.	kwas mrówkowy	100,8	8,4	2,31	2,39
3.	metanol	64,7	-97,6	0,79	2,56

- Dlaczego stała krioskopowa jest zazwyczaj większa niż stała ebulioskopowa?

W odpowiedzi wykorzystaj wnioski wyciągnięte z analizy danych z Tabeli 2.

Tabela 2. Entalpie przemian fazowych wody, kwasu mrówkowego i metanolu.

	Rozpuszczalnik	Entalpia parowania (kJ/mol)	Entalpia topnienia (kJ/mol)
1.	woda	40,7	6,0
2.	kwas mrówkowy	23,1	12,7
3.	metanol	38,3	3,2

Podziałka termometru wyskalowana jest co $0,1^{\circ}\text{C}$. Jaką najmniejszą ilość substancji (w gramach) należy rozpuścić w 100 g wody, aby móc rozróżnić NaBr od NaI za pomocą metody ebuliometrycznej oraz kriometrycznej? Przyjmij, że bromek i jodek sodu ulegają pełnej dysocjacji.

- Czy za pomocą metody kriometrycznej można rozróżnić Na^{35}Cl od Na^{37}Cl używając termometru, którego dokład-

ność wynosi 0,1 °C? Przyjmij, że 36 g NaCl rozpuszcza się w 100 g wody w temperaturze 20 °C.

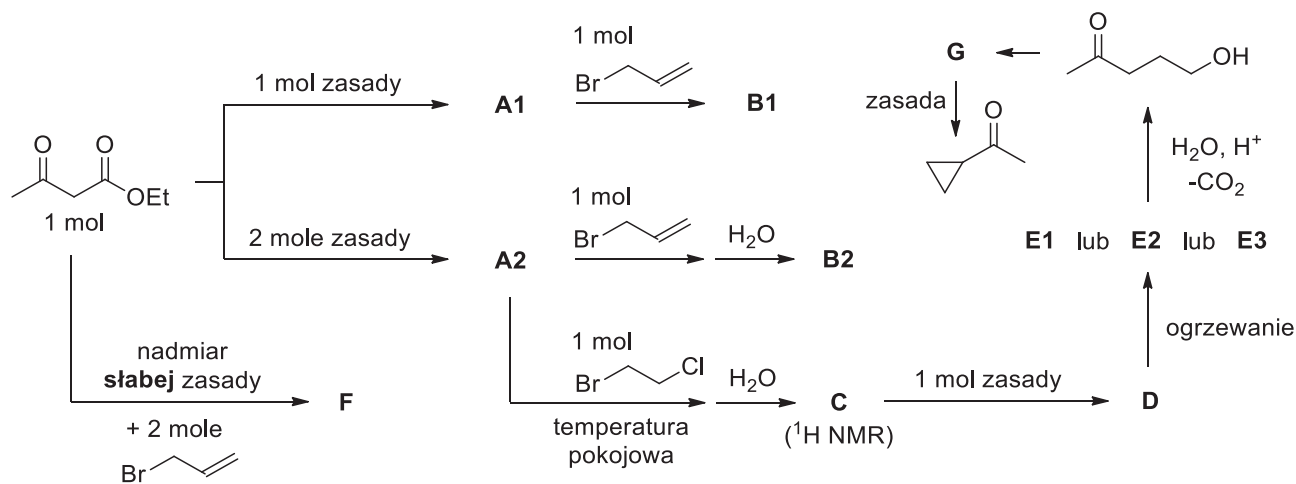
ZADANIE 4

Synteza ketonów według Abackiego

Student Abacki miał otrzymać dwa preparaty: heks-5-en-2-on oraz acetylocyklopropan. W tym celu przestudiował podręcznik, w którym opisano syntezę ketonów z wykorzystaniem acetylooctanu etylu. Kiedy na podstawie procedury z podręcznika przygotował czynniki alkilujące, odpowiednio: bromek allilu i 1-bromo-2-chloroetan, okazało się, że jedyną dostępną w laboratorium zasadą jest diizopropylomidek litu, $\text{LiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$. Abacki zdecydował się go użyć, odmierzając do obu reakcji jego dwukrotny nadmiar. Po hydrolizie i dekarboksylacji w pierwszej reakcji wydzielił pożądaną heks-5-en-2-on, natomiast w drugiej nieoczekiwanie powstał 5-hydroksypentan-2-on. Zaskoczony Abacki udał się do swojego opiekuna, nie mogąc zrozumieć, dlaczego przebieg drugiej reakcji był niezgodny z oczekiwaniami.

- Kiedy poznasz mechanizm, wszystko będzie jasne... – mruknął opiekun – ...a tymczasem 5-hydroksypentan-2-on, który wydzieliłeś, możesz łatwo przekształcić w acetylocyklopropan. Wystarczy do tego dwie proste reakcje...

Przedstawiona historia to jedynie anegdota, ale jak każda anegdota niesie w sobie ważny morał. Poniżej przedstawiony jest schemat elementarnych przekształceń acetylooctanu etylu, opisanych w pytaniach i poleceniach. Zarówno **schemat jak i polecenia nie odnoszą się bezpośrednio do treści historyjki**, ale pozwolą Ci poznać szczegółowy mechanizm poszczególnych reakcji. Kiedy je rozwiążesz, z pewnością zrozumiesz także, na czym polegał błąd Abackiego.



Polecenia:

- a. Narysuj struktury rezonansowe anionów **A1** i **A2** powstałych w wyniku działania na acetylooctan etylu jednym molem zasady (anion **A1**) oraz dwoma molami zasady (dianion **A2**).

Wskazówka: należy założyć, że proces deprotonowania nie przebiega na atomie węgla obdarzonym ładunkiem ujemnym oraz pominąć geometrię wiązań podwójnych w strukturach rezonansowych.

- b. Narysuj wzór produktu reakcji anionu **A1** z jednym molem bromku allilu (związek **B1**).
- c. W reakcji dianionu **A2** z jednym molem bromku allilu, zakończonej poprzez dodanie wody, mogą teoretycznie powstać dwa organiczne produkty C-alkilowania: **B1** oraz **B2**. Podaj wzór związku **B2**.
- d. Podaj wzór produktu pośredniego **C**, który powstanie w wyniku reakcji dianionu **A2** z jednym molem 1-bromo-2-chloroetanu prowadzonej w temperaturze pokojowej i zakończonej poprzez dodanie wody. Widmo $^1\text{H NMR}$ związku **C** zawiera sygnały: 1,35 (t, 3H), 1,90-2,30 (m, 2H), 2,81 (t, 2H), 3,50 (s, 2H), 3,62 (t, 2H), 4,24

(q, 2H), a jego profil izotopowy na widmie masowym wskazuje na obecność atomu chloru.

- e. W wyniku działania na **C** jednym molem zasady powstaje anion **D**. Podaj wzory trzech teoretycznie możliwych produktów wewnątrzcząsteczkowej reakcji anionu **D** prowadzonej w podwyższonej temperaturze (związki **E1**, **E2** i **E3**). Który ze związków **E** w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji prowadzi do 5-hydroksypentan-2-onu?

Wskazówka: geometrię wiązań podwójnych w związkach **E** należy pominąć.

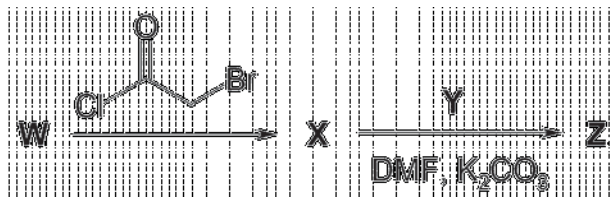
- f. Podaj wzór produktu **F**, który powstanie w reakcji acetylooctanu etylu z dwoma molami bromku allilu prowadzonej wobec nadmiaru (ponad dwa mole) słabej zasady (np. węglanu potasu). **Wskazówka:** wspomnianą reakcję można prowadzić w acetonie jako rozpuszczalniku.
- g. Stosując odpowiednie reagenty, 5-hydroksypentan-2-on można łatwo przekształcić w dwóch etapach w acetylocyklopropan. Podaj wzór produktu pośredniego **G** takiej dwuetapowej syntezy (po pierwszym etapie), o którym wiadomo, że w warunkach zasadowych przekształca się do oczekiwanej pochodnej cyklopropanu.

ZADANIE 5

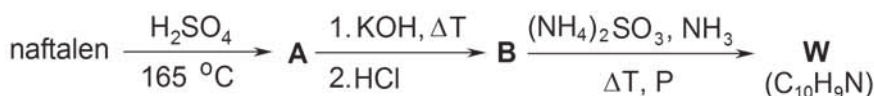
Inhibitor enzymu

Związek **Z** jest silnym inhibitorem jednego z istotnych enzymów występujących w organizmach niektórych pasożytów przewodu pokarmowego. Jego odkrycie daje nadzieję na opracowanie nowej generacji antybiotyków, które byłyby nieszkodliwe dla naturalnej flory bakteryjnej przewodu pokarmowego.

Związek **Z** o wzorze sumarycznym $C_{24}H_{18}N_4O$ można zsyntetyzować z podstawowych substratów aromatycznych według podanych schematów:



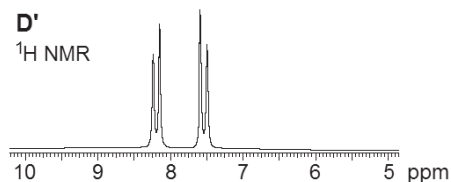
Związek **W** otrzymuje się z naftalenu w następującym ciągu syntetycznym *:



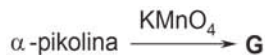
Z kolei poniższy schemat pokazuje drogę syntezy związku **Y** z benzenem:



W etapie **C**→**D** tworzy się mieszanina produktów, głównie dwu izomerów **D** i **D'**, przy czym związek **D'** tworzy się około dwa razy więcej niż związek **D**, ale można je stosunkowo łatwo od siebie oddzielić. Widmo ^1H NMR związku **D'** (rysunek poniżej) wykazuje sygnały tylko w zakresie 7-8,5 ppm.



Związek **G** tworzy się z α -pikoliny (2-metylopirydyny) w wyniku następującej reakcji:



* ΔT – oznacza ogrzewanie do wysokiej temperatury; ΔT , P – oznacza ogrzewanie pod ciśnieniem.

Polecenia:

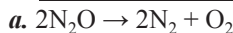
- Przedstaw wzory strukturalne (szkieletowe) związków **A**, **B**, **W** i **X**.
- Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **C**, **D**, **D'**, **E** i **F**.
- Narysuj wzory strukturalne (szkieletowe) związków **G** i **Y**.
- Narysuj wzór strukturalny (szkieletowy) końcowego produktu **Z**.
- Jeżeli reakcję naftalenu z kwasem siarkowym przeprowadza się w niższej temperaturze (ok. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), to tworzy się izomer **A'**.
- Narysuj wzór związku **A'**.
- Podaj przyczyny tych różnic w wynikach obu reakcji.

f. Etap **D**→**E** jest trudny do wykonania w warunkach laboratoryjnych (wysokie ciśnienie, wysoka temperatura). Jaki alternatywny sposób postępowania można zastosować, aby uzyskać związek **E** z benzenem?

Uwaga! Odpowiedź należy ograniczyć tylko do ciągu syntetycznego zaczynającego się od nitrowania benzenem oraz w odpowiednim dalszym etapie polegającego na wprowadzeniu pomocniczej grupy sulfonowej, którą później można usunąć. Rysowanie wzorów nie jest konieczne. Syntezę opisać skrótowno podając nazwy związków pośrednich.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



b. Reakcja bez katalizatora jest reakcją drugiego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]^2$$

Rząd reakcji można odczytać z prostoliniowego wykresu zależności odwrotności stężenia N_2O od czasu. Zapiszmy ogólnie:

$$v = \text{szybkość reakcji} = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}]^n$$

Ścisłą definicję chwilowej szybkości reakcji możemy zapisać jako:

$$v = \text{szybkość zużycia } \text{N}_2\text{O} = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt}$$

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}]^n} = -k_1 dt$$

Ogólnym rozwiązaniem równania:

$$[\text{A}]^n d[\text{A}] = -k dt$$

w granicach od $t=0$ gdy stężenie substratu wynosi $[A]_0$ do interesującego nas czasu t , gdy stężenie substratu wynosi $[A]$ jest równanie:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

lub

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad (n = -1)$$

gdzie $\ln$ to logarytm naturalny, a współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A. Możemy rozważyć poszczególne przypadki, tzn. $n = 0, -1, -2$ lub -3 . Ponieważ prostoliniowy wykres dla tej reakcji otrzymujemy dla $1/[N_2O]$, to w rozwiązaniu muszą być człony $1/[N_2O]$. Takie rozwiązanie równań otrzymamy gdy $n = -2$, bo wtedy otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{[N_2O]^{-2+1}}{-2+1} - \frac{[N_2O]_0^{-2+1}}{-2+1} &= -k_1t \\ -\frac{1}{[N_2O]} - \frac{1}{[N_2O]_0} &= -k_1t \\ \frac{1}{[N_2O]} &= \frac{1}{[N_2O]_0} + k_1t \end{aligned}$$

Z ostatniego równania wynika, że odwrotność stężenia N_2O rośnie liniowo w czasie, tak jak na załączonym wykresie.

c. Czas połowicznej przemiany możemy wyprowadzić podstawiając za $[N_2O] = 1/2 \cdot [N_2O]_0$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\frac{1}{2} [N_2O]_0} &= \frac{1}{[N_2O]_0} + k_1t \\ \frac{2}{[N_2O]_0} - \frac{1}{[N_2O]_0} &= k_1t \\ t &= \frac{1}{k_1 [N_2O]_0} \end{aligned}$$

d. Reakcja z katalizatorem jest reakcją zerowego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_2 \cdot [N_2O]^0 = k_2$$

Rząd reakcji można odczytać z prostoliniowego wykresu zależności stężenia N_2O od czasu. Zastosujmy identyczne rozumowanie jak powyżej w podpunkcie c, aby dostać ogólny wzór:

$$[A]^n d[A] = -k dt$$

W granicach od $t = 0$, gdy stężenie substratu wynosi $[A]_0$, do interesującego nas czasu t , gdy stężenie substratu wynosi $[A]$, rozwiązaniem jest równanie:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

lub

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad (n = -1)$$

gdzie $\ln$ to logarytm naturalny, a współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A. Możemy rozważyć poszczególne przypadki, tzn. $n = 0, -1, -2$ lub -3 . Wiemy też z podpunktu c) że na pewno nie jest to rząd reakcji równy 2 oraz wiemy, że nie jest to rząd

reakcji równy 1, ponieważ mamy wtedy prostoliniową zależność logarytmu naturalnego stężenia od czasu. Założymy, że rząd reakcji jest równy zero. Wtedy:

$$\begin{aligned} \frac{[N_2O]^{0+1}}{0+1} - \frac{[N_2O]_0^{0+1}}{0+1} &= -k_2t \\ [N_2O] &= [N_2O]_0 - k_2t \end{aligned}$$

czyli istotnie otrzymujemy liniową zależność stężenia N_2O od czasu. Jest to więc reakcja zerowego rzędu, a jej równanie kinetyczne to:

$$v = k_2$$

e. Wzór wyprowadzamy analogicznie do podpunktu c, czyli:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [N_2O]_0 &= [N_2O]_0 - k_2t \\ -\frac{1}{2} [N_2O]_0 &= -k_2t \\ t &= \frac{[N_2O]_0}{2k_2} \end{aligned}$$

f. Dla reakcji bez katalizatora (2. rzędu) obliczamy: Stężenie N_2O po 10 s:

$$\frac{1}{[N_2O]} = \frac{1}{[N_2O]_0} + k_1t$$

$$\begin{aligned} 1/[N_2O] &= 1/1 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1 + 1,1 \cdot 10^{-2} = 1,011 \\ [N_2O] &= 0,99 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

Stężenie N_2O po 1h:

$$\begin{aligned} 1/[N_2O] &= 1/1 + 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 4,96 \\ [N_2O] &= 0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

Dla reakcji z katalizatorem (0 rzędu) obliczamy:

Stężenie N_2O po 10 s:

$$\begin{aligned} [N_2O] &= [N_2O]_0 - k_2t \\ [N_2O] &= 1 - 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 10 = 1 - 1,5 \cdot 10^{-1} = 0,85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

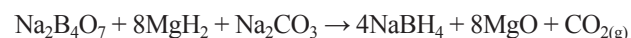
Stężenie N_2O po 1h:

$$[N_2O] = 1 - 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 = -53 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Wynik ten nie ma sensu fizycznego; po czasie $t_2 = 1\text{h}$ wszystkie molekuły N_2O przereagowały, dlatego stężenie N_2O jest równe $0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. W wyniku reakcji tetraboranu sodu z wodorkiem magnezu (w obecności bezwodnego węglanu sodu) następuje wymiana ligandów tlenkowych na wodorkowe w otoczeniu boru, skutkiem czego jest powstawanie tlenku magnezu i tetrahydroboranu sodu (związek A). Obserwowany ubytek masy świadczy o wydzielaniu się produktu gazowego, którym jest dwutlenek węgla. Reakcję tę przedstawia równanie:



b. Dla układu regularnego możliwe są trzy typy sieci Bravais'go – prymitywna (P), o centrowanych wszystkich ścianach (F) oraz przestrzennie centrowana (I). W przypadku sieci prymitywnej na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są refleksy o dowolnych wartościach wskaźników h, k, l , w przypadku sieci typu F na obrazie dyfrakcyjnym występują tylko refleksy posiada-

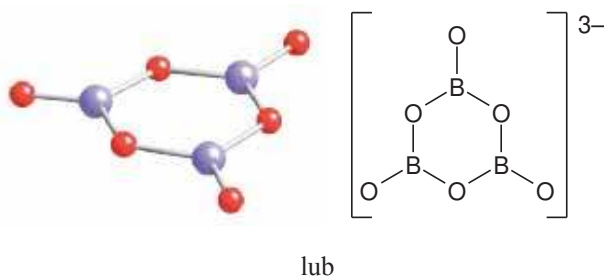
jące wskaźniki Millera h , k , l albo wszystkie parzyste albo wszystkie nieparzyste, natomiast przy centrowaniu I komórki elementarnej dopuszczalne są wartości wskaźników h , k , l dla których ich suma jest wielkością parzystą. Brak na obrazie dyfrakcyjnym refleksu (1 1 0) dyskwalifikuje zarówno sieć prymitywną, jak i komórkę elementarną przestrzennie centrowaną. Analiza pozostałych refleksów jednoznacznie potwierdza, że otrzymany związek **A** krystalizuje w sieci F .

- c. Z treści zadania wiadomo, że w wyniku hydrolizy NaBH_4 powstaje uwodniona sól **B**, którą w tych warunkach może być jedynie oksoboran. W wyniku ogrzewania soli **B** następuje całkowite uwolnienie wody prowadzące do powstania bezwodnego oksoboranu o stechiometrii NaBO_2 (sól **C**). Związkiem **B** jest zatem $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a jego stopień uwodnienia można wyznaczyć na podstawie obserwowanego ubytku masy:

$$x = \frac{M_{\text{NaBO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\Delta m}{100 - \Delta m} = \frac{65,80}{18,016} \cdot \frac{52,3}{47,7} = 4,0$$

Związek **B** ma wzór $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Jednak uwzględniając pozostałe dane z zadania, tzn. informację o czworościennej koordynacji wokół boru w uwodnionym oksoboranie oraz fakt, że w czasie ogrzewania soli zachodzi reakcja kondensacji, wzór związku **B** należy zapisać jako $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- d. Ponieważ liczba koordynacyjna boru w NaBO_2 wynosi 3, to podstawowa jednostka, z jakiej zbudowany jest ten oksoboran, ma stechiometrię BO_3 , i ma budowę płaską trójkątną (hybrydyzacja boru sp^2). Z treści zadania wynika, że anion w NaBO_2 ma budowę pierścieniową, składa się więc z jednostek BO_3 połączonych poprzez mostkowe atomy tlenu. Kąty $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ są bliskie 120° , więc cały anion ma płaską strukturę:



- e. W reakcji pomiędzy NaBH_4 a fluorkiem boru(III) otrzymuje się NaBF_4 (związek **D**) zgodnie z poniższą reakcją:
- $$3\text{NaBH}_4 + 4\text{BF}_3 \rightarrow 3\text{NaBF}_4 + 2\text{B}_2\text{H}_6$$

W wyniku reakcji metatezy pomiędzy NaBF_4 (związek **D**) a cyjankiem sodu, w obecności chlorku litu (obniżającego temperaturę topnienia mieszaniny reakcyjnej) powstaje tetracyjanoboran(III) sodu o stechiometrii $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ – związek **E**.

Obserwowane różnice w widmach NMR ^{11}B związków **E** oraz **F** wskazują, że w wyniku reakcji metalicznego sodu ze związkiem **E** powstaje związek (jonowa sól **F**), w którego składzie znajduje się anion o innym otoczeniu boru niż w anionie $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$. Z treści zadania wiadomo również, że aniony związku **F** mają płaską budowę i wy-

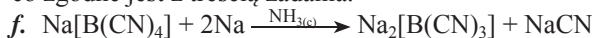
kazują symetrię osi trójkrotnej, czyli ich stechiometria będzie odpowiadała wzorowi AX_3 .

Metaliczny sód w roztworze ciekłego amoniaku redukuje anion tetracyjanoboranowy(III) do jonu tricyjanoboranowego(I), zatem sól **F** to tricyjanoboran(I) disodu – $\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$.

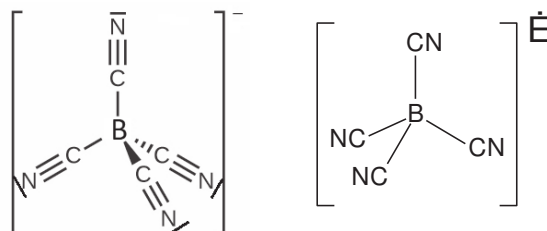
Wzór soli **F** można potwierdzić obliczając zawartość sodu w tym związku:

$$\% \text{Na} = \frac{2i M_{\text{NaBO}_2}}{M_{\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]}} \cdot 100\% = \frac{2i \cdot 22,99}{134,85} \cdot 100\% = 34,1\%,$$

co zgodnie jest z treścią zadania.



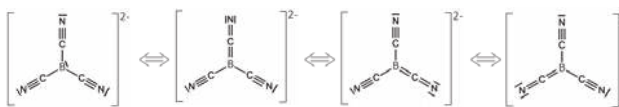
- g. W związku **E** występuje anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, który ma budowę tetraedryczną. Kąty między wiązaniami $\text{N}-\text{C}-\text{B}$ wynoszą 180° , natomiast kąty między wiązaniami $\text{C}-\text{B}-\text{C}$ wynoszą około $109,5^\circ$. Wiązanie pomiędzy atomem boru a grupą CN^- ma charakter wiązania pojedynczego (σ donorowego).



Wzór elektronowy anionu $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Budowa przestrzenna anion $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$

Anion w soli **F** o stechiometrii $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$ ma koordynację płaską trójkątną. Bor w tym anionie formalnie występuje na +1 stopniu utlenienia (co oznacza, że na borze znajduje się para elektronowa), ale znaczący udział wiązania zwrotnego typu π (back-bonding) pomiędzy atomem boru a ligandem CN^- wskazuje na zdelokalizowany charakter tej pary elektronowej. Zaś płaska budowa tego anionu wskazuje, że wolna para elektronowa jest nieaktywna strukturalnie.



Wzór elektronowy anionu $[\text{B}(\text{CN})_3]^{2-}$

- h. W związku $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})_4]$ na jedną komórkę elementarną przypada 8 kationów sodowych, więc tyle samo musi być również anionów $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, zatem liczba cząsteczek związku na jedną komórkę elementarną Z wynosi 8. Objętość komórki elementarnej V i długość krawędzi (parametr a) można oszacować na podstawie podanej gęstości związku:

$$\rho_E = \frac{Zi M}{V i N_A} = \frac{8i M}{a^3 i N_A}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{8i M_E}{\rho_E i N_A}} = \sqrt[3]{\frac{8i \cdot 137,88}{1,15i \cdot 10^{-24} i \cdot 6,022i \cdot 10^{23}}} = 11,678 \text{ \AA},$$

stąd: a objętość komórki elementarnej wynosi: $V = a^3 = 1592,6 \text{ \AA}^3$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Rozważmy stałą ebullioskopową. Równanie Clausiusa-Clapeyrona dla czystego rozpuszczalnika w temperaturze wrzenia T_w^0 pod ciśnieniem atmosferycznym p_{atm} przyjmuje postać:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p_{atm}}{(T_w^0)^2} \frac{\Delta H_{par}}{R} \quad (1r)$$

Jeżeli zmiany temperatury wrzenia po dodaniu substancji rozpuszczonej są niewielkie, to lewą stronę równania (1r) można zapisać jako

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p^* - p_{atm}}{T_w^0 - T_w^*} \frac{\Delta H_{par}}{R} \quad (2r)$$

gdzie p^* to ciśnienie cząstkowe rozpuszczalnika nad roztworem nietopnej substancji A, a $p_{atm} = p_B^0$ w T_w^0 czystego rozpuszczalnika B. Korzystając z prawa Raoult'a,

$$p^* = (1 - x_A) p_{atm} \quad (3r)$$

gdzie x_A to ułamek molowy substancji rozpuszczonej w roztworze, otrzymujemy:

$$T_w^* - T_w^0 = \frac{R(T_w^0)^2}{\Delta H_{par}} x_A \quad (4r)$$

Ze względu na to, że roztwór jest rozcieńczony:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{m_B} M_B \quad (5r)$$

Porównując równanie (1) z równaniami (4r) i (5r) otrzymujemy ostatecznie, że stała ebullioskopowa wynosi

$$K_e = \frac{R(T_w^0)^2}{\Delta H_{par}} M_B \quad (6r)$$

Wzór na stałą krioskopową, wyprowadzony w analogiczny sposób jak dla stałej ebullioskopowej, ma postać

$$K_k = \frac{R(T_k^0)^2}{\Delta H_{top}} M_B \quad (7r)$$

gdzie T_k^0 to temperatura krzepnięcia czystego rozpuszczalnika, ΔH_{top} to entalpia krzepnięcia.

- b. Temperatury wrzenia i krzepnięcia roztworów chlorku sodu podano w Tabeli 1r.

Tabela 1r. Temperatury wrzenia (T_w^*) i krzepnięcia (T_k^*) 1 % roztworów chlorku sodu w wodzie, kwasie mrówkowym i metanolu.

	Rozpuszczalnik	T_w^* (°C)	T_k^* (°C)
1.	woda	100,2	-0,6
2.	kwas mrówkowy	101,6	7,6
3.	metanol	65,0	-98,5

Przykładowe obliczenia (temperatura wrzenia 1 % roztworów chlorku sodu w wodzie)

$$\frac{n_{NaCl}}{m_{H_2O}} = \frac{1 \text{ g}}{58,4 \text{ g/mol}} \frac{1}{0,1 \text{ kg}} = 0,17 \text{ mol/kg}$$

$$T_w^* = T_w + K_e \left(\frac{n_{Na^+}}{m_{H_2O}} + \frac{n_{Cl^-}}{m_{H_2O}} \right) = 100,0^\circ\text{C} + (0,51^\circ\text{C kg/mol}) i$$

$$i \approx 0,17 \text{ mol/kg} = 100,2^\circ\text{C}$$

- c. Stała krioskopowa jest zazwyczaj większa niż stała ebullioskopowa, ponieważ entalpia parowania jest zazwyczaj większa niż entalpia topnienia.

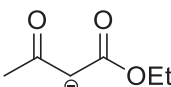
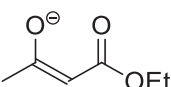
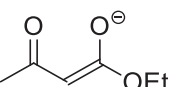
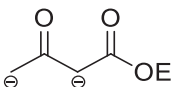
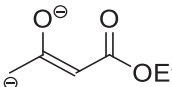
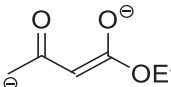
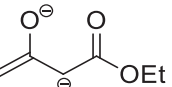
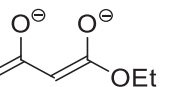
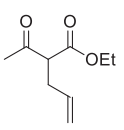
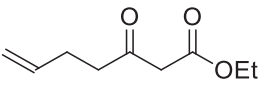
- d. Dla m gramów substancji rozpuszczonej w 1 kg wody różnice zmian temperatury wrzenia (krzepnięcia) są większe niż ΔT , jeżeli

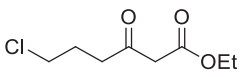
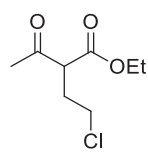
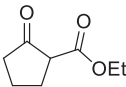
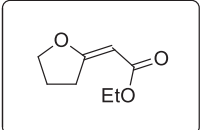
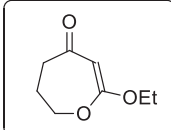
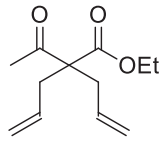
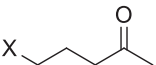
$$m > \frac{\Delta T}{K} \left(\frac{1}{M_{NaCl}} - \frac{1}{M_{NaBr}} \right)^{-1} \quad (8r)$$

Podstawiając dane liczbowe otrzymujemy, że należy rozpuścić przynajmniej 3,2 g (0,9 g) soli w 100 g wody.

- e. W przypadku izotopów chloru-35 i chloru-37 w chlorku sodu potrzeba użyć przynajmniej 4,7 g soli w 100 g wody, więc rozróżnienie próbek byłoby możliwe, jednak rzeczywisty wynik może różnić się ze względu na odchylenia od prawa Raoult'a związane z tym, że roztwór o stężeniu prawie 5 % nie jest roztworem bardzo rozcieńczonym.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.	Anion A1 (trzy struktury rezonansowe)    Anion A2 (dwuanion; pięć struktur rezonansowych)     
b. Związek B1	c. Związek B2
	

d. Związek C  charakterystyka ^1H NMR wskazuje na tę strukturę (intensywności $5 \times 2\text{H} + 3\text{H}$) + obecny atom chloru  rozwiązanie częściowo punktowane	
e. Związki E1, E2 i E3 (na podstawie: <i>Synlett</i> 2000, 743-745) E1  E2  E3  te struktury w wyniku hydrolizy i dekarboksylacji prowadzą do 5-hydroksypentan-2-onu	
f. Związek F 	g. Związek G (każda z możliwości (X=Cl, Br, I, itp. zalicza ten punkt) gdzie X=Cl, Br, I, lub inna grupa opuszczająca w procesach podstawienia nukleofilowego (np. mesyl, tosyl, itp.) którą można wyprowadzić w jednym etapie z alkoholu 

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a. <chem>O=S(=O)(O)c1ccc2ccccc2c1</chem> A <chem>Oc1ccc2ccccc2c1</chem> B <chem>Nc1ccc2ccccc2c1</chem> W <chem>BrCC(=O)Nc1ccc2ccccc2c1</chem> X		
b. <chem>Clc1ccccc1</chem> C <chem>[O-][N+](=O)c1ccccc1Cl</chem> D <chem>Clc1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem> D' <chem>[O-][N+](=O)c1ccccc1N</chem> E <chem>Nc1ccccc1N</chem> F		
c. <chem>OC(=O)c1ccccn1</chem> G <chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)c3ccccn3</chem> Y	d. <chem>c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)c3ccccn3C(=O)Nc4ccc5ccccc5c4</chem> Z	
e. e1. <chem>OS(=O)(=O)c1ccc2ccccc2c1</chem> A' e2. Reakcja sulfonowania jest odwracalna. W niższej temperaturze tworzy się produkt sulfonowania w pozycji α (1), ponieważ w naftalenie podstawienie elektrofilowe w tej pozycji przebiega znacznie szybciej niż w pozycji β (2). Mówi się wtedy o reakcji kontrolowanej kinetycznie. W wyższej temperaturze energia aktywacji tworzenia bardziej trwałego termodynamicznie kompleksu przejściowego z podstawnikiem w pozycji β może być osiągnięta i powstaje kwas naftaleno-2-sulfonowy. O budowie produktu decyduje w takim przypadku jego trwałość. Mówi się wtedy o reakcji kontrolowanej termodynamicznie. (P. Mastalerz, Wrocław 2000, str. 609; Morrison, Boyd, PWN 1994, T. 2, str. 190)		
f. Benzen $\rightarrow$ nitrobenzen $\rightarrow$ anilina $\rightarrow$ kwas sulfanilowy (kwas <i>p</i> -aminobenzenosulfonowy) $\rightarrow$ $\rightarrow$ kwas 4-amino-3-nitrobenzenosulfonowy $\rightarrow$ <i>o</i> -nitroanilina (E)		

Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Piotr Garbacz, zadanie 4 – Michał Barbasiewicz, zadanie 5 – Janusz Stępiński



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap II

ZADANIE LABORATORYJNE

Wykorzystanie substancji słabo rozpuszczalnych w analizie

Substancje słabo rozpuszczane to substancje, których rozpuszczalność w wodzie waha się w granicach 0,2 – 2 g w 1 dm³ rozpuszczalnika (0,02–0,2 g na 100 g). Rozpuszczalność związków nieorganicznych w wodzie w danej temperaturze można także określać za pomocą rozpuszczalności molowej związanej z iloczynem rozpuszczalności.

W probówkach opisanych numerami 1-8 znajdują się wodne roztwory zawierające jony wymienione w kolejności alfabetycznej w tabeli.

Kationy	Aniony
Ba ²⁺ *	Azotany(III)
Mg ²⁺ *	Azotany(V)
Pb ²⁺ *	Bromki *
K ⁺ *	Chlorany(VII) *
Na ⁺	Siarczany(VI)
Ag ⁺	Tiocyaniany *
Ca ²⁺	Hydroksylowe *
Fe ³⁺ *	Wodorowęglany *

Jony oznaczone gwiazdką (*) pojawiają się w zestawie tylko raz, jony sodu i potasu występują tylko w mieszaninach.

W probówkach mogą występować roztwory pojedynczych substancji lub mieszaniny. Roztwory substancji słabo rozpuszczalnych są roztworami lub zawiesinami pobranymi z nad osadu.

Trzy próbki przygotowano przez pobranie roztworów z nad osadu, który uzyskano po zmieszaniu odpowiednich dwóch roztworów soli dobrze rozpuszczalnych (rozpuszczalne sole srebra, azotan(V) ołowiu(II), azotan(III) sodu, bromek sodu i tiocyanian potasu). Zmieszano sole o określonym stężeniu i w odpowiednim stosunku stechiometrycznym. Tak przygotowane próbki należy traktować jako mieszaniny.

Trzy próbki to roztwory pojedynczych substancji słabo rozpuszczalnych. W pozostałych roztworach, stężenia substancji dobrze rozpuszczalnych są mocno zróżnicowane, ale nie przekraczają 0,1 mol/dm³.

Należy nadmienić, że żelazo(III) nie występuje z jonami azotanowymi(V). Z uwagi na hydrolizę, niektóre roztwory mogą być zakwaszone kwasem o anionie identycznym z anionem soli.

Ampułki opisane literami A-D zawierają po ok. 0,3 g pojedynczych substancji takich, jak: kwas sulfaminowy (amid kwasu siarkowego), kwas sulfosalicylowy, amid kwasu sulfanilowego, kwas szczawiowy.

Do identyfikacji substancji z probówek 1-8 można wykorzystać substancje z ampulek A-D i odwrotnie.

<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym dostępne są:</u>
	(w butelkach zaopatrzonych w pipetki polietylenowe)
10 pustych probówek,	roztwór kwasu octowego o stęż. 1 mol/dm ³
tryskawkę z wodą destylowaną	roztwór wodorotlenku sodu o stęż. 1 mol/dm ³
5 polietylenowych pipetek-zakraplaczy	roztwór amoniaku o stęż. 1 mol/dm ³
uniwersalne papierki wskaźnikowe	roztwór kwasu 1-naftyloamino-5-sulfonowego
	palnik gazowy, łapa do probówek

Polecenia

- Na podstawie wyglądu i odczynu roztworów w probówkach 1-8, a także informacji podanych w treści zadania zaproponuj, jakie substancje mogą występować pojedynczo, a jakie w mieszaninach.
- Sprawdź rozpuszczalność w wodzie substancji z ampulek A-D, zbadaj odczyn roztworów, podaj prawdopodobne rozmieszczenie substancji.
- Przeprowadź identyfikację substancji znajdujących się w probówkach 1-8. Podaj uzasadnienie każdej identyfikacji poparte przynajmniej dwiema obserwacjami związanymi z przeprowadzonymi reakcjami. Charakterystyka roztworu (wygląd, odczyn) są traktowane jako obserwacje pomocnicze i **nie są punktowane**.
- Zidentyfikuj substancje znajdujące się w poszczególnych ampulkach A-D. W sposób jednoznaczny uzasadnij każdą identyfikację.
- Podaj, które substancje z ampulek A-D i w jakich warunkach ulegają reakcji diazowania? Napisz reakcje sprzężania utworzonego związku diazoniowego.
- Rozpuszczalność molowa tiocyanianu srebra jest mniejsza niż chlorku srebra i większa niż bromku srebra. Zaproponuj metodę kolorymetrycznego oznaczania jonów bromkowych obok chlorkowych z użyciem jonów żelaza(III) i tiocyanianu srebra. Potwierdź doświadczalnie wykrycie jonów tiocyanianowych i bromkowych przez zmieszanie odpowiednich roztworów.

- g. Zawartość jednej z probówek jest m.in. przyczyną osadzenia się kamienia w czajniku, co spowodowane jest tzw. twardością przemijającą wody. Omów doświadczenie obrazujące ten proces, podaj równanie zachodzącej reakcji.
- h. Podaj w formie jonowej równania reakcji przeprowadzonych w celu identyfikacji substancji, zaznaczając numery probówek, których dana reakcja dotyczy. Możesz podać także równania reakcji strącania osadów podczas przygotowywania mieszanin. Punktowane jest 12 reakcji. Reakcje substancji organicznych nie są wymagane.

Uwaga 1. Zmętnienie roztworu o odczynie alkalicznym może być spowodowane obecnością CO_2 w powietrzu.

Próba z roztworem NaOH może być zafałszowana obecnością jonów węglanowych w tym roztworze.

Uwaga 2. Amid kwasu siarkowego, HOSO_2NH_2 , w obecności jonów azotanowych(III) rozkłada się z uwolnieniem azotu i jonów siarczanowych(VI) (kwasu siarkowego(VI)).

Uwaga 3. 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!

Opisując obserwacje zachowuj tę samą kolejność i używaj skrótów zaproponowanych w poniższej tabeli.

Jeżeli użyjesz innych skrótów, opisz ich znaczenie.

Dodanie odczynnika	+
Wytrącanie się osadu, wydzielanie gazu	(-) (brak reakcji); ↓ (wytrąca się osad); ↑ (wydziela się gaz)
Barwa osadu (gazu)	bia – biały; żół – żółty; itp
Wygląd osadu	cś (ciemniejący na świetle), ser. (serowaty), gal. (galaretowaty), kryst. (krystaliczny), itp.
Rozpuszczalność w NH_3aq	ra (rozpuszczalny w nadmiarze), na (nierozpuszczalny w nadmiarze)
Rozpuszczalność w NaOH	rz (rozpuszczalny w nadmiarze), nz (nierozpuszczalny w nadmiarze)
Rozpuszczalność w kwasie octowym	rk (rozpuszczalny), nk (nierozpuszczalny)

Na przykład opis obserwacji: + NaOH – bia. gal. ↓ nz, rk, oznacza:

Po dodaniu NaOH wytrąca się biały, galaretowaty osad, nierozpuszczalny w NaOH , rozpuszczalny w kwasie octowym

ROZWIĄZANIE ZADANIA LABORATORYJNEGO

Przykładowe rozmieszczenie substancji w probówkach

Nr probówki	Substancja	Nr probówki	Substancja
1	Chloran(VII) żelaza(III)	5	Azotan(III) srebra+ azotan(V) sodu
2	Tiocyanian srebra + siarczan(VI) potasu	6	Siarczan(VI) wapnia
3	Azotan(III) baru	7	Wodorotlenek wapnia
4	Bromek ołowiu(II) + azotan(V) sodu	8	Wodorowęglan magnezu

Przykładowe rozmieszczenie substancji w ampulkach

Nr amp	Substancja	Nr amp	Substancja
A	Amid kwasu siarkowego (kwas sulfaminowy)	C	Amid kwasu sulfanilowego
B	Kwas szczawiowy	D	Kwas sulfosalicylowy

- a. Prawie wszystkie roztwory są bezbarwne i klarowne, roztwór w probówce 1 ma nikiel, żółtawe zabarwienie co może wskazywać na roztwór soli żelaza(III), [siarczanu(VI) lub chloranu(VII)]. Roztwór w probówce 2 jest lekko mętny, odczyn niemal obojętny, może zawierać którąś z mieszanin. Roztwór w probówce 7 ma nikiel zmętnienie, co przy wyraźnym alkalicznym odczynie może wskazywać na wodorotlenek wapnia lub baru.

Odczyn pozostałych roztworów jest niemal obojętny.

Substancje słabo rozpuszczalne będące w mieszaninach powstałych z dobrze rozpuszczalnych soli to azotan(III) srebra (powstały z azotanu(V) lub siarczanu(VI) srebra i azotanu(III) sodu), tiocyanian srebra(I) (po zmieszaniu azotanu(V) lub siarczanu(VI) srebra i tiocyanianu potasu) i dibromek ołowiu (powstały z azotanu(V) ołowiu i bromku sodu).

Pozostałe substancje słabo rozpuszczalne to wodorowęglan wapnia lub magnezu, wodorotlenek wapnia lub magnezu, siarczan(VI) wapnia.

Substancje dobrze rozpuszczalne to: siarczan(VI) magnezu lub żelaza(III); azotan(III) baru, magnezu lub wapnia; azotan(V) baru, magnezu lub wapnia; chloran(VII) magnezu, wapnia lub żelaza(III).

b. Substancje w ampulkach po rozpuszczeniu w wodzie (substancja z ampulki C słabo rozpuszczalna) tworzą

Nr prob	1	2	3	4	5	6	8
Obserwacja	Rdzawe zmętn. nz, na, rk	bia-brun↓ ra, rk	bz	bia↓ rz, na, rk	bia-brun↓ nz, ra, rk	bz	bia↓ nz, na, rk↑

Na podstawie obserwacji można przypuszczać, że w próbówce 1 są jony żelaza(III), w próbówce 2 jony srebra, w próbówce 4 jony ołowiu, w próbówce 5 jony srebra, a w próbówce 8 jony magnezu i jony wodorowęglanowe. Roztwór z próbówki 3, po zalkalizowaniu i wdmuchiowaniu powietrza z płuc mętnieje, a po zakwaszeniu osad rozpuszcza się, co może wskazywać na obecność jonów baru. Daje się odczuć także zapach tlenków azotu, co wskazywałoby na obecność jonów azotanowych(III). Zapach tlenków azotu wyczuwa się także po zakwaszeniu roztworu z próbki 5, co w połączeniu z wcześniejszą obserwacją i informacją w treści zadania pozwala przypuszczać, że w próbówce 5 znajduje się mieszanina azotanu(III) srebra i azotanu(V) sodu.

Roztwór o odczynie alkalicznym (możliwe niewielkie zmętnienie) po dodaniu roztworu NaOH może wyraźnie zmętnieć, co wskazywałoby na obecność węglanów w roztworze NaOH.

Wykorzystując roztwór z próbówki 4 (zawierający jony ołowiu(II)) można wykryć jony siarczanowe(VI), tworzące krystaliczny osad siarczanu(VI) ołowiu, nierozpuszczalny w amoniaku i kwasie octowym. Ma to miejsce w przypadku próbówki 2 i próbówki 6. W jednej z nich znajduje się siarczan(VI) wapnia, w drugiej mieszanina siarczanu(VI) potasu i tiocyjanianu srebra.

Wytrącanie krystalicznego osadu, nierozpuszczalnego w kwasie ma miejsce także po zmieszaniu roztworów z próbek 2 i 6 i z próbówki 3, co potwierdza obecność jonów baru w próbówce 3.

Za pomocą jonów srebra (obecnych w próbówce 5) można wykryć jony bromkowe w próbówce 4, gdyż strąca się biały, serowaty, ciemniejący na świetle osad rozpuszczalny w amoniaku a nierozpuszczalny w kwasie. Potwierdza to istnienie w próbówce 4 mieszaniny $PbBr_2$ i $NaNO_3$ (treść zadania). Z kolei zmieszanie roztworów z próbówki 5 i 2 nie powoduje dodatkowego białego zmętnienia. Wskazuje to na niskie stężenie jonów tiocyjanianowych, co po uwzględnieniu informacji z treści zadania pozwala na przypuszczenie o obecności w próbówce 2 mieszaniny tiocyjanianu srebra i siarczanu(VI) potasu.

roztwory o odczynie mocno kwaśnym (ampulki A i B), słabo kwaśnym (ampulka D) i niemal obojętnym (ampulka C). Można przypuszczać, że w ampulkach A i B znajdują się kwas sulfaminowy lub szczawiowy, w ampulce C amid kwasu sulfanilowego, zaś w ampulce D kwas sulfosalicylowy.

c. Do roztworów z próbek 1-6 i 8 dodaje ostrożnie roztwór NaOH, a następnie amoniaku i kwasu octowego. Obserwacje przedstawiono w tabeli:

d. Ampulki A i B – po rozpuszczeniu powstają roztwory o odczynie mocno kwaśnym. Po dodaniu roztworu z ampulki A do roztworów z próbek 3 i 5 powstają wyraźne pęcherzyki bezbarwnego gazu, przy czym w próbówce 3 strąca się biały krystaliczny osad. Z roztworami z innych próbek brak wyraźnej reakcji (w próbówce 8 nikłe pęcherzyki gazu). Obserwacje jednoznacznie wskazują na obecność w ampulce A kwasu sulfaminowego (kwasu amidosiarkowego) i potwierdzają istnienie w próbkach 3 i 5 jonów azotanowych(III) i jonu baru w próbówce 3.

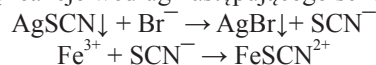
Roztwór sporządzony z substancji z ampulki B po zmieszaniu z roztworami z próbek 3, 4, 5, 6 i 7 strąca białe krystaliczne osady. Wskazuje to jednoznacznie na kwas szczawiowy w ampulce B, a także potwierdza obecność jonów baru w próbówce 3, jonów ołowiu w próbówce 4, jonów srebra w próbówce 5 i jonów wapnia w próbówce 6 i 7.

Roztwór przygotowany z substancji z ampulki C nie daje wyraźnych reakcji z żadnym roztworem z próbek. Jeśli do roztworów z próbek 3 lub 5 doda się kwasu amidosiarkowego (z ampulki A, celem zakwaszenia roztworu) i roztworu z ampulki C, to po zalkalizowaniu i zakwaszeniu kwasem octowym pojawia się żółte zabarwienie. Jedynie amid kwasu sulfanilowego w obecności jonów azotanowych(III) w środowisku kwaśnym ulega reakcji diazowania. Utworzony związek diazoniowy sprzęga się w niezbyt kwaśnym środowisku z nadmiarem kwasu sulfanilowego z utworzeniem barwnika azowego.

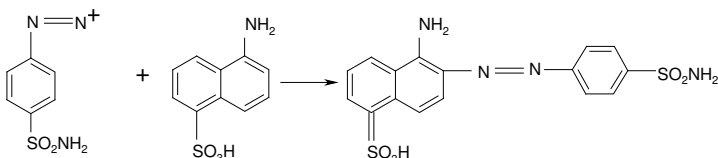
Roztwór z ampulki D jedynie z roztworem z próbówki 1 tworzy fioletowe zabarwienie, co jednoznacznie wskazuje na kwas sulfosalicylowy w ampulce D i potwierdza obecność jonów żelaza(III) w próbówce 1.

e. Zmieszanie roztworów z próbówki 1 (żelazo(III)) i próbówki 2 (tiocyjanian srebra) nie daje żadnych rezultatów. Jeśli doda się roztworu z próbówki 4 (jony bromkowe) pojawia się intensywne zmętnienie i pomarańczowe zabarwienie, charakterystyczne dla tiocyjanianowego kompleksu żelaza(III). Intensywność zabarwienia zależy od ilości dodanego roztworu jonów bromkowych.

Zachodzą reakcje według następującego schematu:



- f. Roztwór przygotowany z substancji z ampulki C nie daje wyraźnych reakcji z żadnym roztworem z próbek. Jeśli do roztworu z próbki 3 lub 5 doda się kwasu amidosiarkowego (z ampulki A, celem zakwaszenia roztworu) i roztworu z ampulki C, a po pewnym czasie roztworu kwasu 1-naftyloamino-5-sulfonowego, to po zalkalizowaniu i zakwaszeniu kwasem octowym pojawia się czerwone zabarwienie. Jedynie amid kwasu sulfanilowego w obecności jonów azotanowych(III) w środowisku kwaśnym ulega reakcji diazowania. Utworzony związek diazoniowy sprzęga się w niezbyt kwaśnym środowisku z kwasem 1-aminonaftaleno-5-sulfonowym (w pozycję 2) z utworzeniem barwnika azowego.

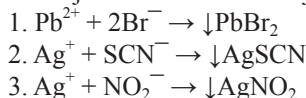


- g. Ogrzanie klarownego roztworu z próbki 8 powoduje powstanie białego zmętnienia, wydzielają się przy tym pęcherzyki gazu. Po dodaniu kwasu octowego osad rozpuszcza się z uwolnieniem pęcherzyków gazu. Dalsze ogrzewanie roztworu nie powoduje zmętnienia. Próba ta jednoznacznie wskazuje na obecność w próbce 8 wodorowęglanu magnezu.



Powstający osad węglanu magnezu jest przyczyną powstawania osadu w czajniku podczas gotowania wody (tzw. kamienia kotłowego).

- h. Reakcje tworzenia substancji słabo rozpuszczalnych:



Reakcje wykorzystane do identyfikacji

Lp	Nr próbek	Równanie reakcji
4.	1 + NaOH	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
5.	1 + NH_3aq	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$
6.	Prod r4 + kw oct	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
7	2 + NaOH	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
8	2 + 3	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4$
9	3 + amp A	$\text{HOSO}_2\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\uparrow + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
10	4 + 5	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \downarrow \text{AgBr}$
11	Prod r10 + NH_3	$\downarrow \text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^-$
12	4 + 6	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{PbSO}_4$

Ad a. prawdopodobne występowanie substancji na podstawie wyglądu roztworu, odczynu i informacji podanej w treści zadania

Prawdopodobne mieszaniny utworzone z soli dobrze rozpuszczalnych:

Azotan(V) srebra + azotan(III) sodu, wytrącenie osadu azotanu(III) srebra
 Azotan(V) srebra + tiocyjanian potasu, wytrącenie osadu tiocyjanianu srebra - prob 2?
 Siarczan(VI) srebra + azotan(III) sodu, wytrącenie osadu azotanu(III) srebra
 Siarczan(VI) srebra + tiocyjanian potasu, wytrącenie osadu tiocyjanianu srebra - amp 2?
 Azotan(V) ołowiu(II) + bromek sodu, wytrącenie bromku ołowiu(II)

Pojedyncze substancje słabo rozpuszczalne:

Wodorowęglan wapnia lub wodorowęglan magnezu - prob 8
 Wodorotlenek wapnia lub wodorotlenek magnezu - prob 7?

Siarczan (VI) wapnia

Substancje dobrze rozpuszczalne:

Siarczan(VI) żelaza lub chloran(VII) żelaza - prob 1
 Azotan(V) baru lub azotan(III) baru

Ad b. Prawdopodobne rozmieszczenie substancji w ampulkach A-D na podstawie rozpuszczalności w wodzie i odczynu otrzymanego roztworu

Substancje dobrze rozpuszczalne: amp A, amp B

Odczyn: silnie kwaśny amp A, amp B

Prawdopodobnie występują: amid kwasu siarkowego lub kwas szczawiowy

Substancje słabo rozpuszczalne amp D

Odczyn: słabo kwaśny

Prawdopodobnie występuje kwas sulfosalicylowy

Substancje bardzo słabo rozpuszczalne: amp C

Odczyn: obojętny

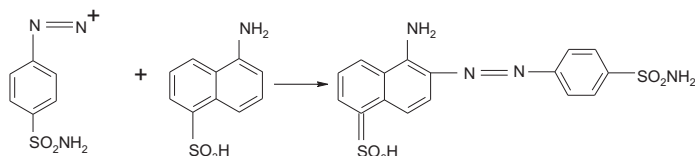
Prawdopodobnie występuje amid kwasu sulfanilowego

Ad c. Identyfikacja roztworów z probówek 1-8		
Nr probówki	Wykryto (obecne)	Uzasadnienie
1	Fe^{3+} ClO_4^- (H^+)	Wygląd roztworu klar, z odc. żółt. Odczyn kwaśny. Obs 1. + NaOH → brun zmętn, na, rk (charakt. dla $\text{Fe}(\text{OH})_3$) Obs 2. + 3 → bz (brak jonów siarczanowych); + roztw. amp C → fiolet zab Tr z. zakwaszony by zapobiec hydrolizie
2	AgSCN $(\text{K}^+, \text{SO}_4^{2-})$	Wygląd roztworu lekko mętny Odczyn obojętny. Obs 1. + 4 → biały↓, czra (charakt dla AgBr), czrk (charakt. dla PbSO_4) Obs 2. + 3 → biały, kryst↓ nk (charakt dla BaSO_4) Tr z. obecność jonów K^+ wynika z treści zadania
3	Ba^{2+} NO_2^-	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn obojętny Obs 1. + 6 → biały, kryst↓ nk (charakt. dla BaSO_4) Obs 2. + roztw amp A → biały, kryst↓, pęcherzyki bezb↑ Tr z. amid kwasu siarkowego z anionami azotanowymi(III) wydziela azot
4	PbBr_2 $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-)$	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn obojętny Obs 1. + 5 → bz, serowaty↓, ra, nk (charakt. dla AgBr) Obs 2. + 6 → biały, kryst↓, na, rk (charakt. dla PbSO_4) Tr z. obecność jonów sodu i azotanowych(V) wynika z treści zadania
5	AgNO_2 $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-)$	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn obojętny Obs 1. + NaOH → czbrun↓, ra, rk (charakt. dla Ag_2O) Obs 2. + 8 → żółbrun↓, ra, rk pęcherzyki bezb↑ Tr z. obecność jonów sodu i azotanowych(V) wynika z treści zadania
6	CaSO_4	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn obojętny Obs 1. + NaOH → bz; +5 → bz Obs 2. + roztw apm B → biały, kryst↓ na, nk (charakt. dla CaC_2O_4) Tr z. pojedyncza substancja słabo rozpuszczalna
7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn zasadowy Obs 1. + NaOH → bz; +5 → czbrun↓, ra, rk (char dla Ag_2O) Obs 2. + 3 → bz Tr z. pojedyncza substancja słabo rozpuszczalna
8	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	Wygląd roztworu klarowny, bezbarwny Odczyn b lekko zasad. Obs 1. + NaOH → biały, bezp↓ na, rk; + NH_3 → biały, bezp↓ Obs 2. + K (lub roztw amp A) → nikłe pęcherzyki gazu Tr z. pojedyncza substancja słabo rozpuszczalna

Ad c. Identyfikacja substancji z ampulek A-D		
Nr amp	wykryto	Uzasadnienie
A	Amid kwasu siarkowego(VI)	Rozpuszczalność ...b dobra... Odczyn roztw ...mocno kwaśny. Obs 1. Po dodaniu do roztw 3 wydziela się gaz i strąca biały osad Obs 2. po dodaniu do roztw 5 wydziela się gaz; nie reaguje z roztw 4.
B	Kwas szczawiowy	Rozpuszczalność ...b dobra... Odczyn roztw kwaśny Obs 1. strąca białe osady z roztworami 2, 3, 4, 5, 6 i 7 Obs 2. z roztw 8 wydziela pęcherzyki bezb gazu, z roztw 3 i 5 czuć tlenki azotu
C	Amid kwasu sulfanilowego	Rozpuszczalność ...słaba..... Odczyn roztw niemal obojętny Obs 1. brak objawów reakcji z roztworami 1, 2, 4, 6, 7 i 8 Obs 2. z roztworami 3 i 5, po zakwaszeniu roztw amp A, jako jedyny ulega reakcji diazowania, po czym sprzęga się z kwasem 1-naftyloamino-5-sulfonowym
D	Kwas sulfosalicylowy	Rozpuszczalność ...dość dobra Odczyn roztw słabo kwaśny Obs 1. nie strąca osadów z roztw z probówek, nie ulega reakcji diazowania Obs 2. Z roztworem z prob 1 (jony żelaza(III)) daje fioletowe zabarwienie

Ad e. Reakcja diazowania i sprzęgania:

Roztwór przygotowany z substancji z ampułki **C** nie daje wyraźnych reakcji z żadnym roztworem z probówek. Jeśli weźmie się roztwory z probówek **3** lub **5**, doda kwasu amidosiarkowego (z ampułki **A**, celem zakwaszenia roztworu) i roztworu z ampułki **C**, a po pewnym czasie roztworu kwasu 1-naftyloamino-5-sulfonowego, to po zalkalizowaniu i zakwaszeniu kwasem octowym pojawia się czerwone zabarwienie. Jedynie amid kwasu sulfanilowego w obecności jonów azotanowych(III) w środowisku kwaśnym ulega reakcji diazowania. Utworzony związek diazoniowy sprzęga się w niezbyt kwaśnym środowisku z kwasem 1-naftyloamino-5-sulfonowym (w pozycji 2) z utworzeniem barwnika azowego.

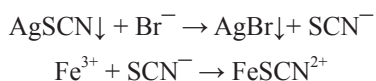


Stosowane skróty: : czra – częściowo rozp w amoniaku, czrk – częściowo rozp w kwasie octowym, czbrun – czarnobrunatny, Tr z. –treść zadania

Ad f. Metoda oznaczania jonów bromkowych

Zmieszanie roztworów z probówki **1** (żelazo(III)) i probówki **2** (tiosiyanian srebra) nie daje żadnych rezultatów. Jeśli doda się roztworu z probówki **4** (jony bromkowe), pojawia się intensywne zmętnienie i pomarańczowe zabarwienie, charakterystyczne dla tiosiyanianowego kompleksu żelaza(III). Intensywność zabarwienia zależy od ilości dodanego roztworu jonów bromkowych.

Zachodzą reakcje według następującego schematu:



Ad g. twardość przemijająca wody

Ogrzanie klarownego roztworu z próbówki **8** powoduje powstanie białego zmętnienia, wydzielają się przy tym pęcherzyki gazu. Po dodaniu kwasu octowego osad rozpuszcza się z uwolnieniem pęcherzyków gazu. Dalsze ogrzewanie roztworu nie powoduje zmętnienia. Próba ta jednoznacznie wskazuje na obecność w próbówce **8** wodorowęglanu magnezu.



Ad h. Równania reakcji

Lp	Numery probówek, roztwory	Równanie reakcji
<i>Równania reakcji tworzenia substancji słabo rozpuszczalnych</i>		
1.	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$	$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \downarrow \text{AgSCN}$
2.	$\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_2$	$\text{Ag}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \downarrow \text{AgNO}_2$
3.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBr}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^- \rightarrow \downarrow \text{PbBr}_2$
<i>Równania reakcji wykorzystanych do identyfikacji</i>		
4.	1 + NaOH	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
5.	1 + NH_3aq	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$
6.	Prod r4 + kw oct	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
7.	2 + NaOH	$2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \downarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
8.	2 + 3	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4$
9.	3 + amp A	$\text{HOSO}_2\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
10.	4 + 5	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \downarrow \text{AgBr}$
11.	Prod r10 + NH_3	$\downarrow \text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^-$
12.	4 + 6	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \downarrow \text{PbSO}_4$

Pulsujące światło

Chemiluminescencyjne oscylacje

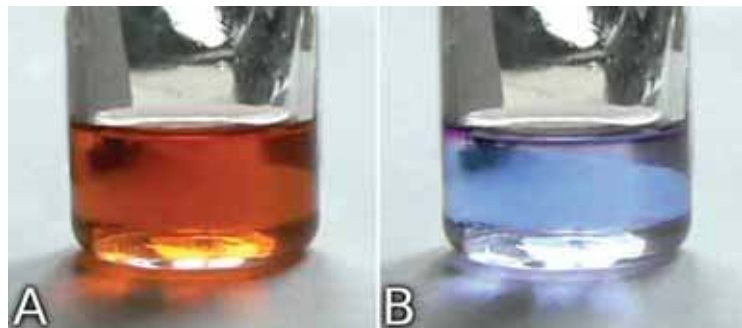
Marek Ples

Istnieją pewne grupy reakcji chemicznych, które zawsze cieszą się wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli, nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość edukacyjną, ale też wspaniały efekt wizualny. Obok innych należy tu wspomnieć reakcje, podczas których dochodzi do chemiluminescencji, czyli zjawiska emisji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego na drodze innej niż termiczna.

Chemiluminescencja jest efektem zachodzenia specyficznych reakcji chemicznych. Chociaż tego typu procesy wydają się czymś egzotycznym, to obok stosunkowo drogiej, trudno dostępnych lub skomplikowanych w syntezie substancji, takich jak np. lucyferyna robaczeków świętojańskich *Lampyrus noctiluca* $C_{11}H_8N_2O_3S_2$, lucygenina $C_{28}H_{22}N_4O_6$ i tetrakis(dimetyloamino)etylen $C_{10}H_{24}N_4$, można je zaobserwować także w odniesieniu do dużo łatwiejszych do zdobycia związków chemicznych. Do zimnego świecenia zmusić można białą odmianę alotropową fosforu P, metaliczny sód Na i potas K, lofinę $C_{21}H_{16}N_2$, tlen singletowy $^1O_2$, polifenole wchodzące w skład zielonej herbaty, niektóre związki Grignarda i krzemoorganiczne (siloksen Wöhlera $Si_6O_3H_6$ wytworzony ze zwykłego piasku), a nawet łatwo dostępny w aptekach manganian(VII) potasu [1-5]. Przedstawione wyliczenie w żadnym razie nie wyczerpuje tematu – znanych jest o wiele więcej chemiluminoforów, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych.

Kolejną grupą interesujących i efektownych reakcji chemicznych są te, w czasie których dochodzi do samoorganizacji, co polega na spontanicznym powstawaniu w układzie uporządkowanych struktur lub korelacji czasowych, ale tylko poza stanem równowagi. Procesy prowadzące do tego mogą być natury chemicznej, fizycznej lub łączyć obie z nich. Jednym z najwcześniej zbadanych przykładów takiej dynamicznej samoorganizacji jest powstawanie charakterystycznych pierścieni opisanych dokładnie po raz pierwszy w 1896 roku przez Raphaella Eduarda Liseganga [6].

Innym przejawem tego typu samoorganizacji jest istnienie tzw. reakcji oscylacyjnych. Warto tu wspomnieć o bardzo interesujących reakcjach: Bielousowa-Żabotyńskiego i Briggs-Rauschera [7]. Obie są dość często wykorzystywane w celach demonstracyjnych oraz edukacyjnych. Fotografia 1 przedstawia modyfikację reakcji B-Z z wykorzystaniem



Fot. 1 – Reakcja Bielousowa-Żabotyńskiego z dodatkiem ferroiny; A – ferroina w formie zredukowanej, B – ferroina w formie utlenionej

ferroiny $C_{36}H_{24}FeN_6^{2+}$, będącej barwnym wskaźnikiem redoks. Dzięki temu możemy obserwować cykliczną zmianę koloru roztworu pomiędzy czerwonym (środowisko redukujące), a niebieskim (środowisko utleniające).

Zarówno reakcje chemiluminescencyjne, jak i same reakcje oscylacyjne są bardzo ciekawe i można z nich wyciągnąć bardziej ogólne wnioski na temat zależności opisujących otaczający nas świat. By jednak pójść o krok dalej, chciałbym zaproponować Szanownemu Czytelnikowi przeprowadzenie doświadczenia łączącego obie dziedziny: chemiluminescencyjnej reakcji oscylacyjnej!

Doświadczenie

Dla przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy kilku substancji. Są to:

- ! rodnanek potasu KSCN,
- ! wodorotlenek sodu NaOH,
- ! siarczan(VI) miedzi(II) pięciowodny $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,
- ! nadtlenuk wodoru $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2O_2$,
- ! luminol (hydrazyd 3-aminofталowy) $C_8H_7N_3O_2$.

Rodnanku potasu nie można zastąpić rodankiem amonu NH_4SCN , podobnie dla nadania środowisku reakcji odczynu alkalicznego nie można zastąpić roztworu wodorotlenku sodu wodą amoniakalną, ponieważ jony amonowe NH_4^+ są inhibitorami przedstawionej dalej reakcji. Z tego samego powodu pozostałe odczynniki także nie mogą zawierać wspomnianych jonów.

Rodanek potasu, nazywany także tiocyjanianem potasu to nieorganiczny związek chemiczny z grupy rodaneków, będący więc solą mało stabilnego w normalnych warunkach kwasu rodanowodorowego HSCN i potasu K. W temperaturze pokojowej jest to białe, krystaliczne ciało stałe (Fot. 2).



Fot. 2 – Kryształy rodanku potasu

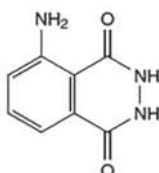
Donorem potrzebnych w doświadczeniu jonów miedzi(II) Cu^{2+} będzie odpowiednia sól tego metalu, a konkretnie siarczan(VI) miedzi(II) w postaci pentahydratu. Jako sól uwodniona związek ten tworzy kryształy o niebieskiej barwie (Fot. 3).



Fot. 3 – Kryształy pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II)

Siarczan(VI) miedzi(II) występuje w naturze jako minerał chalkantyt [8]. Substancja ta była znana już alchemikom, którzy często wykorzystywali ją w swoich pracach – nosiła wtedy miano witiolu miedzi (łac. *Vitriol coeruleum*). Nie jest przypadkiem, że nazwa ta jest akronimem łacińskiego motta popularnego wśród alchemików: *Visita Interiora Terrae Rectificando Invenies Occultum Lapidem* (odwiedź wnętrze Ziemi, dzięki oczyszczeniu znajdziesz tam ukryty kamień). Istnieją także inne wersje tego motta.

Ważną w doświadczeniu substancją jest też luminol, czyli 3-aminohydrazyd kwasu fталowego. Wzór strukturalny tego związku przekonuje nas, że należy on do związków heterocyklicznych, tj. szerokiej klasy pierścieniowych związków chemicznych, w których co najmniej jeden układ cykliczny zawiera atom (lub atomy) pierwiastka innego niż węgiel (Rys.1).



Rys. 1 – Wzór strukturalny cząsteczki luminolu



Fot. 4 – Luminol w probówce Eppendorffa

W warunkach normalnych luminol ma postać ciała stałego o barwie żółtawej do brązowej (Fot. 4).

Znany z właściwości chemiluminescencyjnych luminol można nabyć w sklepach chemicznych, ale istnieje też inny sposób. Związek ten otrzymuje się w procesie syntezy etapowej, a substancją wyjściową jest kwas fталowy lub jego bezwodnik. W szkolnym lub uczelnianym laboratorium można się pokusić o odpowiednią syntezę [9]. Uzyskanie pochodnej nitrowej wymaga użycia stężonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 i azotowego(V) HNO_3 , jest więc przy tym konieczne zachowanie daleko idącej ostrożności.

Wodorotlenek sodu wykorzystywany w opisanym doświadczeniu jest mocną zasadą i ma silne działanie żrące. Także nadtlenek wodoru może powodować w kontakcie z ciałem dotkliwe oparzenia. Luminol ma działanie alergogenne i jest podejrzewany o właściwości rakotwórcze. Rodanek potasu jest toksyczny, a w kontakcie z kwasami uwalnia silnie trujące gazy. Należy bezwzględnie unikać zanieczyszczenia oczu lub skóry – konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochrony osobistej.

Należy sporządzić cztery roztwory robocze według poniższego przepisu:

- A – 115 cm^3 H_2O_2 (30%) uzupełnić wodą do objętości 1000 cm^3 , powstały roztwór ma stężenie 1 mol/dm^3
- B – 14,55 g KSCN w 100 cm^3 wody, następnie uzupełnić wodą do objętości 1000 cm^3 ,
- C – 0,15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w objętości 1000 cm^3 ,
- D – 4 g NaOH w 100 cm^3 wody, rozpuścić 0,55 g luminolu, a następnie uzupełnić wodą do objętości 1000 cm^3 [10].

Do przygotowania wszystkich roztworów należy użyć wody destylowanej.

W charakterze roztworu A można zastosować też apteczną wodę utlenioną, jednak pociąga to za sobą zmiany okresu oscylacji z powodu spadku stężenia nadtlenu wodoru (około 0,88 mol/dm^3 , zamiast 1 mol/dm^3). Tak czy inaczej wszystkie roztwory najlepiej przygotowywać na świeżo, ponieważ ich dłuższe przechowywanie może powodować problemy z powtarzalnością wyników

eksperymentu, m.in. poprzez zmianę stężenia roztworu A na drodze spontanicznego rozkładu nadtlenu.

Przystępując do wykonania właściwego doświadczenia należy w odpowiednio dużym naczyniu mieszać kolejno roztwory A, B, C i D w stosunku objętościowym 1:1:2:1. W moim przypadku wykorzystałem 120 cm³ roztworów A, B i D oraz 240 cm³ roztworu C, co dało sumaryczną objętość 600 cm³. Zwiększenie objętości powoduje wydłużenie czasu trwania oscylacji, więc może być korzystne.

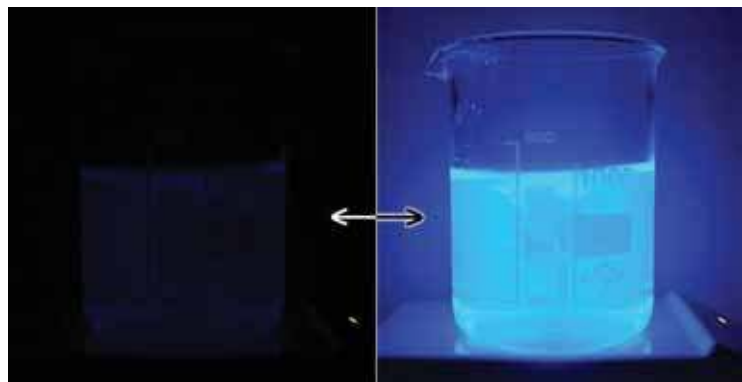
Uzyskana mieszanina reakcyjna jest bezbarwna lub lekko żółtawa, jeśli luminol był niedokładnie oczyszczony, co się czasem zdarza. W czasie reakcji ciecz musi być silnie mieszana, co ma na celu zapewnienie jednorodności



Fot. 5 – Naczynie z mieszaniną reakcyjną umieszczone na mieszadle magnetycznym



Fot. 6 – Naczynie z mieszaniną reakcyjną umieszczone na mieszadle magnetycznym



Fot. 7 – Oscylacje chemiluminescencyjne

środowiska reakcji. Najlepiej nadaje się w tym celu mieszadło magnetyczne (Fot. 5).

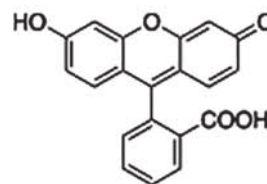
Po zmieszaniu roztworów należy zaciemnić pomieszczenie. Można wtedy zauważyć, że roztwór emituje dosyć słabe, niebieskie światło (Fot. 6). Jest to etap indukcji, kiedy reakcja – czy raczej reakcje – w układzie już zachodzą, ale jeszcze nie mają miejsca oscylacje.

Indukcja zależnie od warunków może trwać od kilkunastu – kilkudziesięciu sekund do kilku minut.

W pewnym momencie roztwór na krótki czas – rzędu sekund – rozbłyśnie dużo jaśniejszym światłem, które szybko zanika. To znak, że rozpoczął się właściwy etap reakcji oscylacyjnej. Od tego momentu możemy zaobserwować rozbłyski światła przedzielone momentami wyraźnego (często prawie całkowitego dla nieuzbrojonego oka) spadku jasności chemiluminescencji roztworu. Przejścia między dwoma stanami są bardzo kontrastowe, co można zauważyć na Fot. 7.

Okres oscylacji w temperaturze pokojowej i dla podanych stężeń wynosi zwykle kilka minut. Drgania układu można przyspieszyć przez podgrzanie roztworu do temperatury około 40 °C. Nie należy jednak przekraczać 55 °C, ponieważ powoduje to zanik oscylacji. Jeśli oscylacje trwają zbyt krótko, można zwiększyć objętość roztworów – zachowując przy tym oczywiście wzajemny stosunek ich ilości.

Do doświadczenia można wprowadzić dającą ciekawy efekt modyfikację. Wykorzystamy w tym celu fluoresceinę C₂₀H₁₂O₅ (Rys. 2).



Rys. 2 – Wzór strukturalny cząsteczki fluoresceiny

Pochodna ksantenu C₁₃H₁₀O, nazywana fluoresceiną, jest interesującym barwnikiem – w roztworach zasadowych wykazuje bardzo silną fluorescencję o barwie żółtozielonej. W normalnych warunkach ma ona postać czerwonych kryształków lub proszku (Fot. 8). Z fluoresceiną należy postępować ostrożnie, ponieważ nawet najmniej-



Fot. 8 – Fluoresceina

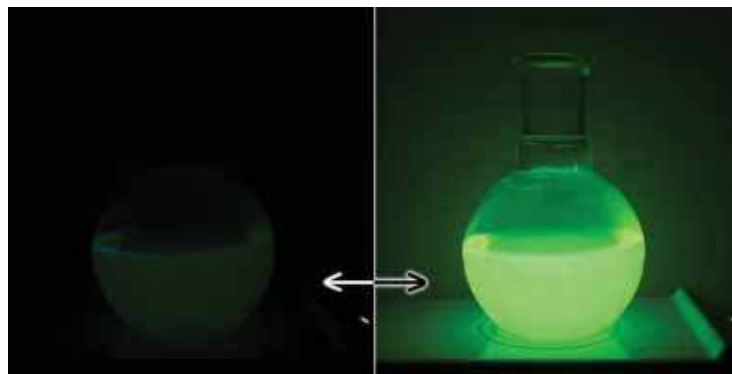
szy, trudny do zauważenia gołym okiem kryształek tej substancji może spowodować powstanie trudnych do usunięcia plam na odzieży i innych materiałach.

Chcąc uzyskać proponowany efekt musimy dodać niewielką ilość barwnika do przygotowanej w ten sam sposób jak poprzednio mieszaniny reakcyjnej. Stężenie barwnika trzeba dobrać doświadczalnie. Roztwór na świetle przyjmuje barwę jak na Fot. 9.

W tym przypadku po czasie indukcji także możemy zaobserwować powstanie oscylacji chemicznych. Teraz rozbłyski światła będą miały intensywnie żółtozielony kolor, zamiast niebieskiego (Fot. 10).



Fot. 9 – Roztwór z dodatkiem fluoresceiny



Fot. 10 – Oscylacje chemiluminescencyjne z dodatkiem fluoresceiny

Tak więc nawet niewielka zmiana wpływa znacząco na efekt wizualny. W ramach pokazu można uruchomić jednocześnie dwie reakcje: bez i z dodatkiem fluoresceiny.

Wyjaśnienie

Przedstawiony proces jest modyfikacją reakcji, która została opisana po raz pierwszy w 1986 roku przez Miklósa Orbána, węgierskiego chemika. Stwierdził on, że w pewnych warunkach podczas reakcji między nadtlenkiem wodoru i rodankiem potasu katalizowanej związkami miedzi(II) może dochodzić do oscylacji chemicznych, objawiających się cykliczną zmianą zabarwienia roztworu, między bezbarwnym a żółto-brązowym [11].

Dwa lata później stwierdzono, że możliwe jest wprowadzenie do układu reakcyjnego luminolu będącego wydajnym chemiluminoforem [12]. Dzięki temu oscylacje mogą być obserwowane także w zakresie emisji światła charakterystycznego dla reakcji utleniania tej substancji.

Jak większość chemicznych procesów oscylacyjnych, także i ten jest dosyć skomplikowany. Wystarczy powiedzieć, że jeden z pierwszych postulowanych mechanizmów oscylacji chemiluminescencyjnych zakłada, że w roztworze zachodzi równolegle około 30 (sic!) regulujących się wzajemnie na różne sposoby reakcji, których opis wymaga zdefiniowania 26 związków pośrednich [13]. W toku dalszych badań model udało się uprościć do 9 zmiennych [14]. W każdym razie zachodzą tutaj cykliczne zmiany stężenia niektórych reagentów – w tym związków miedzi(II) np. w postaci hydroksykompleksów takich jak $[\text{Cu}(\text{OH})_3]$.

Chemiluminescencja luminolu następuje w wyniku utleniania tego związku w środowisku alkalicznym. W ten sposób powstaje m.in. 3-aminoftalan. Istotne jest, że cząsteczka ta istnieje początkowo w stanie wzbudzonego, czyli o wysokiej energii. Sytuacja taka jest nietrwała, więc stan wzbudzony 3-aminoftalanu szybko i spontanicznie przechodzi do stanu podstawowego, a energia tego przejścia zostaje (z pewnymi stratami) oddana do środowiska na drodze promienistej – co obserwujemy jako emisję niebieskiego światła. Ważne jest jednak, że samo utlenianie wymaga tutaj wykorzystania odpowiedniego katalizatora [15].

Wspomniane uprzednio związki miedzi(II) mogą pełnić rolę katalizatorów reakcji utleniania luminolu. Jest więc zrozumiałe, że świecenie roztworu będzie widoczne w postaci regularnych błysków odpowiadających maksimum stężeń odpowiednich kompleksów miedziowych. Analizując głębiej reakcję nie można jednak powstrzymać się od myśli, że zrozumienie czy nawet tylko próba opisu ogółu procesów uruchomionych w naczyniu reakcyjnym wcale nie jest prostym zadaniem.

Zmiana barwy świecenia roztworu pod wpływem dodatku fluoresceiny jest zrozumiała, jeśli weźmiemy pod uwagę zdolność cząsteczek tej substancji do oddawania energii wzbudzenia w postaci energii promieniowej. Zasadowe roztwory wspomnianego związku fluorują nadzwyczaj mocno po wystawieniu na światło ultrafioletowe, ponieważ pochłaniają niesioną przez nie energię, a następnie oddają ją do środowiska w postaci promieniowania świetlnego o barwie żółtozielonej, tj. o długości fali większej niż światła pochłoniętego na skutek przesunięcia Stokesa. W roztworze zawierającym jakiegoś rodzaju cząsteczki w stanie wzbudzonym – np. powstający tutaj w czasie utleniania luminolu 3-aminofalan – dochodzi do przeniesienia energii wzbudzenia na cząsteczki fluoresceiny, podczas powrotu których do stanu podstawowego następuje emisja żółtozielonego światła.

W przedstawionych reakcjach dochodzi do powstania korelacji czasowych w formie cyklicznych zmian stężeń pewnych substancji chemicznych. W procesach samoorganizacji może jednak mieć także miejsce powstawanie swoistych struktur przestrzennych. W reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego z dodatkiem ferroiny prowadzonej w płytkim naczyniu o dużej powierzchni w odpowiednich warunkach można zaobserwować powstanie rozprzestrzeniających się (w praktycznie nieruchomym roztworze – nie dochodzi więc tutaj do transportu materii) fal zmiennego potencjału redoks (Fot. 11).



Fot. 11 – Przestrzenna wersja reakcji B-Ż

Interesujące, że także w wypadku chemiluminescencyjnych oscylacji jest możliwe wypracowanie warunków, w których dochodzi do samoorganizacji przestrzennej. Można to zaobserwować jako chemiluminescencyjne fale reaktywności chemicznej. Procesy tego typu są w dalszym ciągu obiektem zainteresowania naukowców [16].

Opisane doświadczenie jest bardzo efektowne i może być przyczynkiem do dalszych przemyśleń i dyskusji na temat samoorganizacji w ogóle. Dlatego do jego przeprowadzenia zachęcam każdego, kto ma tę możliwość.

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

mgr Marek Ples

Zakład Ichtiobiologii i Gospodarki Rybackiej,

Polska Akademia Nauk

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu

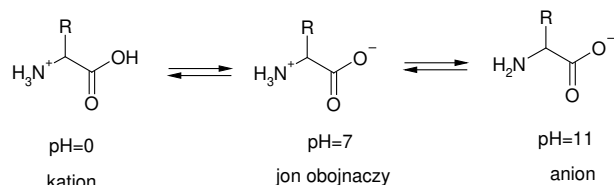
Literatura:

- [1] Ples M., *Błękitna poświata. Synteza i chemiluminescencja związku Grignarda*, Chemia w Szkole, 6 (2017), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 14-17
- [2] Ples M., *Calkiem niezwykła herbatka*, Chemia w Szkole, 4 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9
- [3] Ples M., *Fiolet świeci – chemiluminescencja powszechnie dostępnego związku manganu*, Chemia w Szkole, 6 (2018), Agencja AS Józef Szewczyk, 16-19
- [4] Ples M., *Światło z retorty*, Chemia w Szkole, 5 (2014), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 33-34
- [5] Ples M., *Chemiluminescencja metalicznego sodu*, Chemia w Szkole, 1 (2014), Wydawnictwo EduPress, str. 5-7
- [6] Liesegang R.E., *Eueber einige Eigenschaften von Gallerten*, Naturwissenschaftliche Wochenschrift, 30(11), 1896, str. 353-362
- [7] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
- [8] Gormaz G.G., Casanovas J.J., *Atlas Mineralogii*, Wiedza i życie, 1992
- [9] Huntress E. H., Stanley L. N., Parker A. S., *The preparation of 3-aminophthalhydrazide for use in the demonstration of chemiluminescence*, Journal of the American Chemical Society, 56 (1), 1934, str. 241-242
- [10] Prysztajn H. E., Stratton D., *Chemiluminescent Oscillating Demonstrations: The Chemical Buoy, the Lighting Wave, and the Ghostly Cylinder*, Journal of Chemical Education, 82 (1), 2005, str. 53-54
- [11] Orbán M., *Oscillations and bistability in the copper(II)-catalyzed reaction between hydrogen peroxide and potassium thiocyanate*, Journal of the American Chemical Society, 108(22), 1986, str. 6893-6898
- [12] Amrehn J., Resch P., Schneider F. W., *Oscillating chemiluminescence with luminol in the CSTR [continuous flow stirred tank reactor]*, The Journal of Physical Chemistry, 92(12), 1988, str. 3318-3320
- [13] Brandl H., Albrecht, S., Haufe M., *Neue Experimente zur Chemolumineszenz*, Chemie in Unserer Zeit, 27(6), 1993, str. 303-305
- [14] Wiśniewski A., Pekala K., Orlik M., *Kinetic Model of the H_2O_2 -SCN⁻-OH⁻-Cu²⁺ Oscillator and Its Application to the Interpretation of the Potentiometric Responses of Various Inert Electrodes Monitoring the Reaction Course*, The Journal of Physical Chemistry A, 114(1), 2010, str. 183-190
- [15] Ples M., *Widmowy blask. Chemiluminescencja katalizowana kompleksem miedzi*, Chemia w Szkole, 2 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 13-17
- [16] Wiśniewski A., Gorzkowski M. T., Pekala K., Orlik M., *Thermokinetic Origin of Luminescent Traveling Fronts in the H_2O_2 -NaOH-SCN⁻-Cu²⁺ Homogeneous Oscillator: Experiments and Model*, The Journal of Physical Chemistry A, 117(44), 2013, str. 11155-11166
- [17] Pekala K., Jurczakowski R., Lewera A., Orlik M., *Luminescent Chemical Waves in the Cu(II)-Catalyzed Oscillatory Oxidation of SCN⁻ Ions with Hydrogen Peroxide*, The Journal of Physical Chemistry A, 111(18), 2007, str. 3439-3442

Właściwości kwasowo-zasadowe aminokwasów

Ewa Witkowska

Aminokwasy zawierają grupę karboksylową oraz aminową, a ich rzeczywista struktura jest jonowa i zależy od pH środowiska. Grupa karboksylowa może odszczepić proton i powstaje wówczas anion karboksylanowy COO^- , a grupa aminowa może przyłączyć proton przekształcając się w kation amoniowy NH_3^+ . Przybliżona wartość pK_a dla grup karboksylowych aminokwasów wynosi około 2, zaś dla protonowanych grup aminowych około 9. W silnie kwaśnym środowisku (pH ok. 0) obie grupy będą występować w formach kwasowych (COOH oraz NH_3^+). Natomiast dla pH=7, gdy pH jest wyższe od pK_a grupy karboksylowej a niższe od pK_a protonowanej grupy aminowej, grupa karboksylowa będzie występować jako anion karboksylanowy, a aminowa nadal pozostanie w formie kationu amoniowego. W silnie zasadowym środowisku (pH ok. 11) grupa amoniowa oddaje proton przekształcając się w grupę aminową i aminokwas będzie miał formę anionu (obecność grupy karboksylanowej). Z tego wynika, że w zależności od pH środowiska aminokwasy mogą być w formie kationów, jonów obojnaczych lub anionów (Rys. 1).



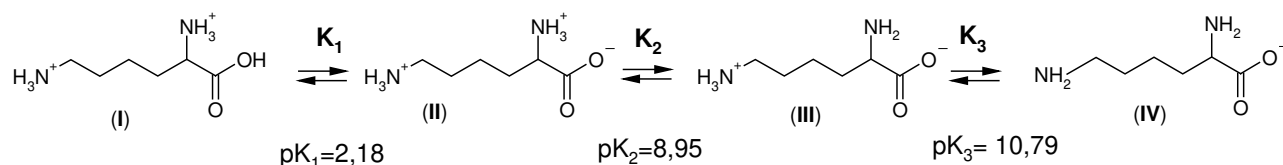
Rys. 1. Właściwości kwasowo-zasadowe aminokwasów

W przypadku aminokwasów zawierających w łańcuchu bocznym grupę funkcyjną zdolną do jonizacji (lizyna, arginina, histydyna, kwasy: glutaminowy i asparaginowy, tyrozyna, cysteina) sprawa jest bardziej skomplikowana, gdyż te aminokwasy mają trzy grupy zdolne do przyłączania lub oddania protonu, a więc trzy stałe kwasowe.

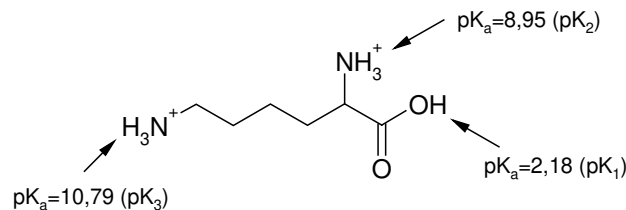
Rozważmy najpierw przypadek lizyny – aminokwasu o charakterze zasadowym. Wartości stałych kwasowych wynoszą odpowiednio dla grupy karboksylowej $pK_a=2,18$ (pK_1), dla protonowanej grupy α -aminowej $pK_a=8,95$ (pK_2), a dla protonowanej grupy ϵ -aminowej $pK_a=10,79$ (pK_3) (Rys. 2).

W środowisku silnie kwaśnym (pH ok. 0) lizyna będzie występować w formie kationu I (Rys. 3). Jeżeli będziemy prowadzić miareczkowanie roztworem NaOH, będzie rosło pH środowiska, a formy jonowe aminokwasu obecne w roztworze będą zmieniały się tak, jak pokazano na rysunku 3.

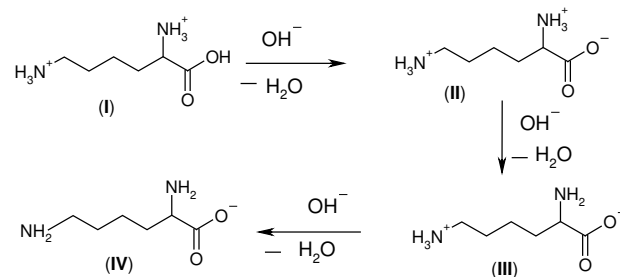
Na rys. 4 przedstawiono równowagi kwasowe dla lizyny, opisane odpowiednimi wartościami pK_a :



Rys. 4. Równowagi między formami jonowymi lizyny



Rys. 2. Kationowa forma lizyny z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji



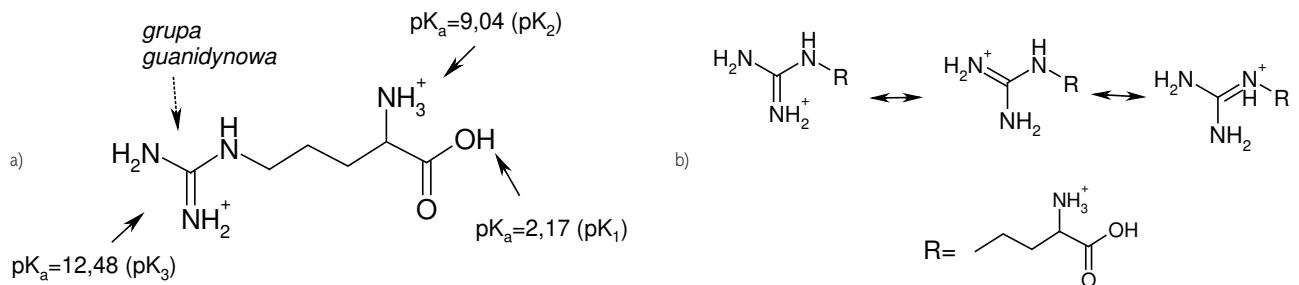
Rys. 3. Formy jonowe lizyny

Z rysunku 4 wynika, że dla pH=2,18 stężenie kationu I (ładunek +2) jest w równe stężeniu kationu II, dla pH=8,95 stężenie kationu II jest równe stężeniu jonu obojnaczego III, a dla pH=10,79 stężenie jonu obojnaczego III jest równe stężeniu anionu IV. Jak można zauważyć, bardziej zasadowy charakter wykazuje grupa ϵ -aminowa lizyny (kation ϵ -amoniowy jest trwalszy, gdyż kation α -amoniowy jest destabilizowany przez wpływ indukcyjny grupy COOH). Dlatego też grupa ϵ -aminowa odgrywa główną rolę w tworzeniu struktury jonu obojnaczego tego aminokwasu (forma III).

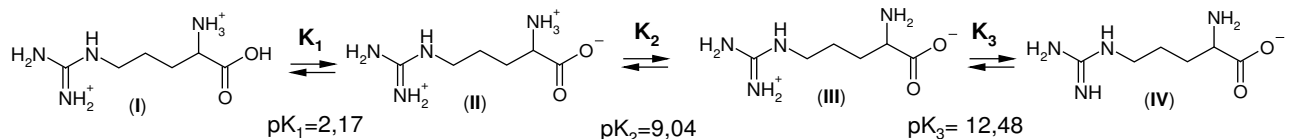
Podobnie można przedstawić równowagi kwasowe dla argininy i histydyny – dwóch pozostałych aminokwasów z grupy aminokwasów białkowych mających charakter zasadowy. Arginina zawiera w swoim łańcuchu bocznym grupę guanidynową decydującą o zasadowym charakterze tego aminokwasu. Dla argininy wartości stałych kwasowych wynoszą $pK_1=2,17$ (grupa karboksylowa), $pK_2=9,04$ (protonowana grupa α -aminowa), $pK_3=12,48$ (protonowana grupa guanidynowa) (Rys. 5a).

Grupa guanidynowa jest silniejszą zasadą niż grupa aminowa ponieważ kation guanidyniowy, powstający w rezultacie protonowania tej grupy, jest trwalszy niż kation amoniowy (ładunek dodatni jest zdelokalizowany, może znajdować się na każdym z trzech atomów azotu – patrz rysunek 5b). Formy jonowe argininy w zależności od pH środowiska przedstawia rysunek 6.

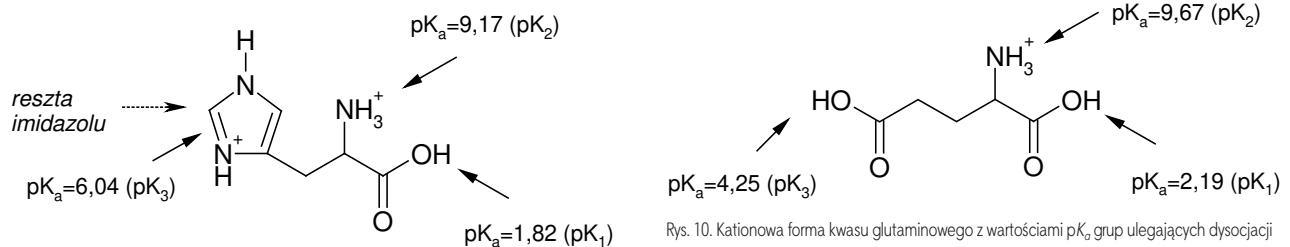
Podobnie jak w przypadku lizyny forma III przedstawia jon obojnaczy argininy.



Rys. 5. a) Kationowa forma arginy z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji; b) struktury rezonansowe stabilizowanego kationu guanidynowego



Rys. 6. Równowagi między formami jonowymi arginy



Rys. 7. Kationowa forma histydyny z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji

Rys. 10. Kationowa forma kwasu glutaminowego z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji

Zasadowy charakter histydyny związany jest z obecnością w łańcuchu bocznym pierścienia imidazolowego, który ulega protonowaniu. Stałe kwasowe histydyny przyjmują wartości: $pK_1=1,82$ (grupa karboksylowa), $pK_2=9,17$ (protonowana grupa α -aminowa), $pK_3=6,04$ (protonowana reszta imidazolu) (Rys. 7).

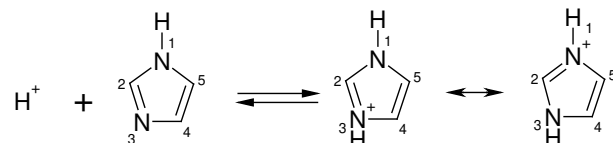
Imidazol (Rys. 8) ma charakter aromatyczny podobnie jak pirol – wolna para elektronowa atomu azotu 1 stanowi część sekstetu zdelokalizowanych elektronów pierścienia aromatycznego. Obecność wolnej pary elektronowej atomu azotu 3 umożliwia przyjęcie protonu przez cząsteczkę imidazolu. Ładunek dodatni jest zdelokalizowany, a utworzony kation ma charakter aromatyczny.

W zależności od pH środowiska histydyna może występować w formach jonowych, przedstawionych na rysunku 9.

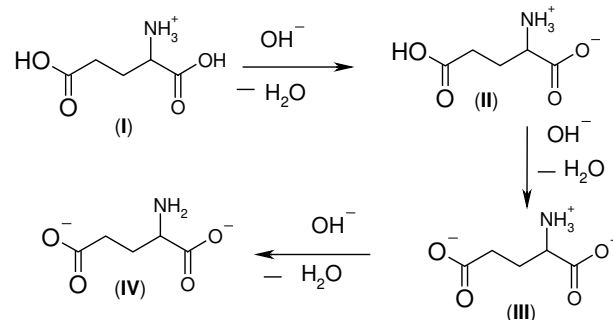
W jonie obojętnym histydyny (forma III) nośnikiem ładunku dodatniego jest jon α -amoniowy.

Przejdźmy teraz do aminokwasów o charakterze kwasowym. W przypadku kwasu glutaminowego wartości stałych kwasowych wynoszą dla grupy α -karboksylowej $pK_a=2,19$ (pK_1), dla protonowanej grupy α -aminowej $pK_a=9,67$ (pK_2), a dla grupy γ -karboksylowej $pK_a=4,25$ (pK_3) (Rys. 10).

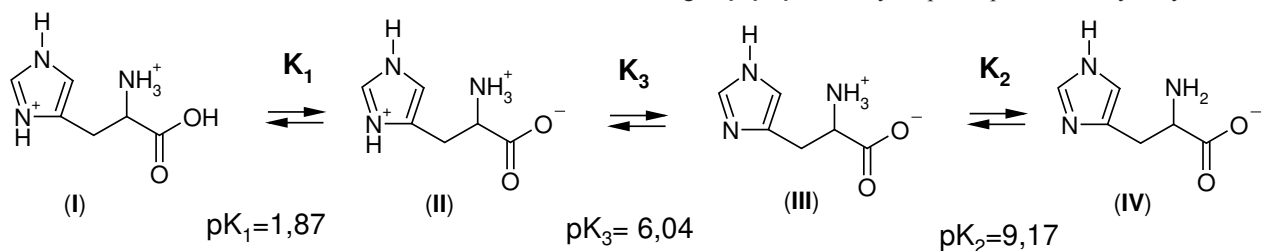
W środowisku silnie kwaśnym (pH ok. 0) kwas glutaminowy będzie występować w formie kationu I (Rys. 11). Podczas miareczkowania roztworem NaOH formy jonowe kwasu glutaminowego będą się zmieniały w sposób przedstawiony na rysunku 11.



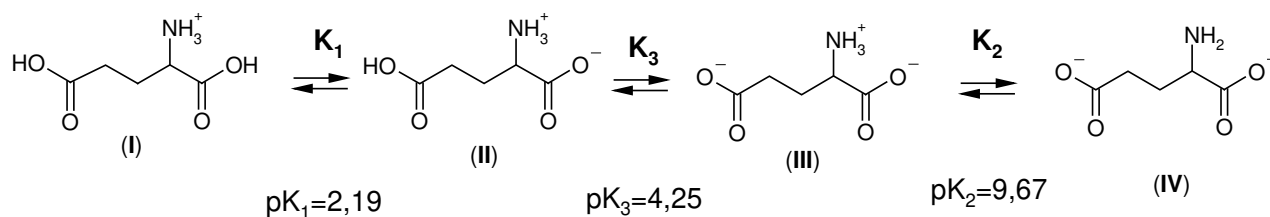
Rys. 8. Struktury rezonansowe stabilizowanego kationu imidazolowego



Rys. 11. Formy jonowe kwasu glutaminowego



Rys. 9. Równowagi między formami jonowymi histydyny



Rys. 12. Równowagi między formami jonowymi kwasu glutaminowego

Równowagi dla kwasu glutaminowego, opisane odpowiednimi wartościami K_a , pokazuje rysunek 12.

Dla kwasu glutaminowego, dla $\text{pH}=2,19$ stężenie kationu **I** jest równe stężeniu jonu obojnego **II**, dla $\text{pH}=4,25$ stężenie jonu obojnego **II** jest równe stężeniu anionu **III**, a dla $\text{pH}=9,67$ stężenie anionu **III** jest równe stężeniu anionu **IV**. Analogicznie jest dla kwasu asparaginowego, którego struktura różni się od struktury kwasu glutaminowego tym, że cząsteczka kwasu asparaginowego zawiera w łańcuchu bocznym jedną grupę CH_2 mniej niż cząsteczka kwasu glutaminowego.

Tyrozyna i cysteina zawierają w swych łańcuchach bocznych grupy zdolne do odszczepienia protonu, w przypadku tyrozyny jest to ugrupowanie fenolowe ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), zaś cysteiny grupa tiolowa ($-\text{SH}$). Rysunki 13 i 14 przedstawiają wartości stałych kwasowych tych aminokwasów oraz ich formy jonowe w zależności od pH środowiska.

Dla każdego aminokwasu podaje się charakterystyczną wartość pH nazywaną punktem izoelektrycznym (pI), dla której największa

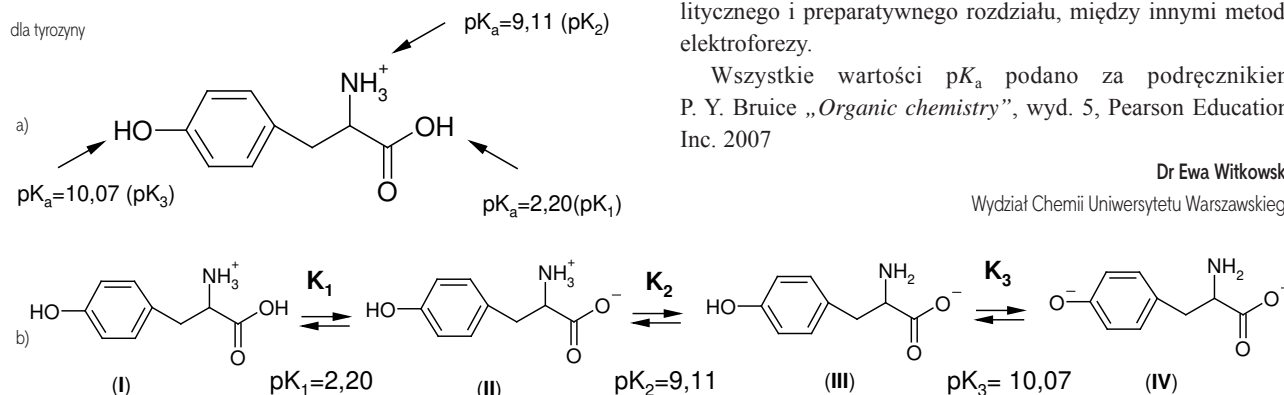
liczba cząsteczek aminokwasu ma formę jonu obojnego, czyli ładunek dodatni grupy ulegającej protonowaniu jest równoważony przez ładunek ujemny jonu karboksylanowego. Dla aminokwasów obojętnych, nie posiadających w łańcuchu bocznym grupy zdolnej do jonizacji, wartość pI jest średnią arytmetyczną wartości pK_1 i pK_2 . W przypadku aminokwasów zawierających w łańcuchu bocznym grupy zdolne do jonizacji, wartość pI jest średnią wartości pK_a grupy dodatnio naładowanej jonizującej do jonu obojnego i wartości pK_a jonu obojnego jonizującego do grupy ujemnie naładowanej. Będzie to bardziej zrozumiałe, jeżeli przyjrzymy się równowagom kwasowym poszczególnych aminokwasów. Jon obojny lizyny przedstawia forma **III**, a więc wartość pI lizyny będzie średnią arytmetyczną wartości pK_2 i pK_3 : $\text{pI}=(8,95 + 10,79):2=9,87$. Jon obojny kwasu glutaminowego przedstawia forma **II**, zatem wartość pI tego aminokwasu będzie średnią arytmetyczną wartości pK_1 i pK_3 : $\text{pI}=(2,19 + 4,25):2=3,22$.

Różnice w wartościach punktu izoelektrycznego poszczególnych aminokwasów są wykorzystywane w praktyce do ich analitycznego i preparatywnego rozdziału, między innymi metodą elektroforezy.

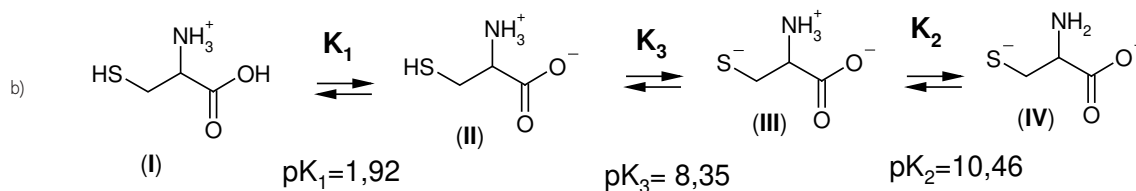
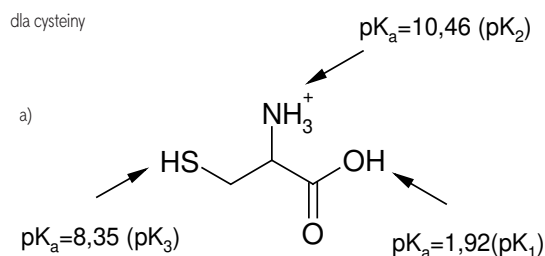
Wszystkie wartości pK_a podano za podręcznikiem P. Y. Bruice „Organic chemistry”, wyd. 5, Pearson Education, Inc. 2007

Dr Ewa Witkowska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego



Rys. 13. a) Kationowa forma tyrozyny z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji; b) równowagi między formami jonowymi tyrozyny



Rys. 14. a) Kationowa forma cysteiny z wartościami pK_a grup ulegających dysocjacji; b) równowagi między formami jonowymi cysteiny

Literatura:

- [1] H. D. Jakubke, H. Jeschkeit „Aminokwasy, peptydy, białka”, PWN, 1989
- [2] P. Y. Bruice „Organic chemistry” 5-th ed., Pearson Education, Inc., 2007
- [3] P.D. Bailey „An introduction to peptide chemistry”, Wiley, Salle + Sauerlander, 2001

Strukturalne formy węgla

Węgiel jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków chemicznych w kosmosie i na Ziemi: jest częścią Słońca, gwiazd, komet, planet; węglowodory stanowią podstawę węgla, ropy naftowej, gazu, które są głównym źródłem energii dla mieszkańców Ziemi.

Valentyna Shvets

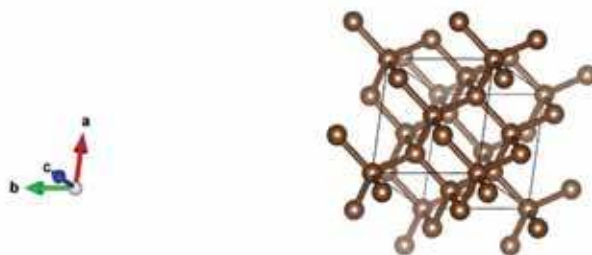
Węgiel tworzy kilka postaci alotropowych, m.in. grafit, diament i fullereny. Należy tu zauważyć, że pojęcie alotropii zostało wprowadzone w 1841 roku przez szwedzkiego fizyka i mineraloga J. Berzeliusa, dla opisanego występujących w przyrodzie różnych form minerałów o zbliżonym składzie chemicznym [1]. W 1912 r. W. Ostwald zaproponował zastąpienie alotropii pojęciem „polimorfizmu kryształów”. Szybki rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej w XX wieku, wynikający z pojawienia się komputerów, wraz z rozwojem eksperymentalnych metod krystalograficznych, pozwolił na uzyskanie wiedzy o strukturze elektronowej kryształów i wyjaśnienie przyczyn ich polimorfizmu. W tym opracowaniu opisane zostaną struktury alotropowych odmiany węgla: diamentu, grafitu, fulereny, grafenu, nanorurek i karbinu.

Diament

Formy strukturalne diamentu. Pod wysokimi ciśnieniami (rzędu 50÷60 tysięcy atmosfer) i w wysokich temperaturach (1000÷1300 °C), które istnieją w Ziemi na głębokości 150÷200 km, tworzą się diamenty – kryształy węgla, którego atomom przypisujemy w tej odmianie hybrydyzację sp^3 . Naturalne diamenty znajdują się w rurkach kimberlitowych – wąskich ciałach geologicznych powstałych podczas przełamania magmy przez skorupę ziemską.

Zgodnie z danymi podanymi w [2], komórka elementarna kryształu diamentu jest sześcienną komórką o następujących parametrach $a=b=c=3,56679 \text{ \AA}$ i kątach między ścianami sześcienu wynoszących $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Objętość komórki elementarnej wynosi $45,377 (\text{\AA})^3$. Komórka elementarna kryształu zawiera 46 atomów i 56 wiązań. Gęste upakowanie atomów w kryształ diamentu i równoważność wiązań chemicznych w kryształ zapewnia temu minerałowi bardzo wysoką wytrzymałość, która w skali Mohsa wynosi 10.

Naturalne źródła diamentu. Główne złoża diamentów znajdują się w Australii, Republice Południowej Afryki, Kongo i Rosji. Na te kraje przypada około 60% światowej produkcji diamentu. Botswana, Angola i Namibia również mają znaczne ich rezerwy [8]. Należy zauważyć, że 80 procent wydobywanych rocznie diamentów lub ponad 100 milionów karatów, nie nadaje się do zastosowania w biżuterii i są przeznaczone do użytku przemysłowego. W tym samym celu rocznie wytwarza się także ponad 500 milionów karatów syntetycznych diamentów.



Rys. 1. Struktura diamentu.



Rys. 2. Struktura syntetycznego kryształu diamentu.

Metody wytwarzania sztucznych diamentów. Obecnie diamenty są wytwarzane syntetycznie w laboratoriach, w warunkach odpowiednio wysokiego ciśnienia i temperatury. Rysunek 2 przedstawia strukturę syntetycznego kryształu diamentu uzyskanego przez autorów artykułu [3]. W tej strukturze syntetycznego kryształu diamentu każdy węzeł zawiera 3 atomy zamiast jednego i dlatego komórka elementarna tego kryształu zawiera 88 atomów i 489 wiązań.

Do produkcji syntetycznych diamentów szczególnie często stosowane są trzy metody: HPHT, CVP oraz metoda wybuchowej fali.

W metodzie wysokociśnieniowej-wysokotemperaturowej HPHT (*High Pressure High Temperature*) diamenty są uzyskiwane z grafitu w specjalnych prasach pod wysokim ciśnieniem (5 GPa) i wysokiej temperaturze (>1400 °C) [4]. Tą metodą można wyhodować kryształy o wielkości kilku milimetrów.

W metodzie chemicznego osadzania par CVP (*Chemical Vapour Deposition*), diamenty są wytwarzane przez wytrącanie z plazmy grafitowej nad obojętnym substratem, pod ciśnieniem 27 kPa [5]. Ta metoda może z kolei prowadzić do powstawania i wzrostu tarcz diamentowych o średnicy kilku centymetrów.

W trzeciej metodzie nanokryształy diamentu powstają w wyniku eksplozji materiałów wybuchowych zawiera-



A



B



C

Rys. 3. Zdjęcia diamentów i ich zastosowań: A – diament „Koh-i-noor” („Góra światła”), zdobiący koronę Wielkiej Brytanii: najdroższy diament na świecie; B – chirurgiczny skalpel z diamentową końcówką (krawędź tnąca pokryta cienką warstwą diamentu) [10]; C – wiertło z diamentową końcówką Bosch [11].

jących węgiel [6]. Utworzony w wyniku wybuchu końcowy materiał, utworzony z cząstek węgla i nanocząstek diamentu jest poddawany działaniu roztworu kwasu azotowego w temperaturze 250 °C aż do całkowitego rozpuszczenia grafitu [7]. Wielkość otrzymanych w ten sposób kryształów diamentu wynosi zaledwie kilka nanometrów, a zatem są to nanokryształy.

Zastosowanie diamentów. Współczynnik załamania światła diamentu wynosi 2,417. W kryształach tym, z odpowiednim (diamentowym) cięciem, wpadający promień światła ulega całkowitemu odbiciu wewnętrznemu. Ta właściwość optyczna zapewnia diamentowi wysoką wartość jubilerską. Właściwości optyczne diamentów syntetycznych, powstałych metodą osadzania warstwowego, wykorzystywane są w technologii laserowej: wytwarza się z nich lustra w instalacjach laserowych. Jak wiadomo, wysoka twardość i stabilność chemiczna diamentu zapewniła temu minerałowi także inne zastosowania.

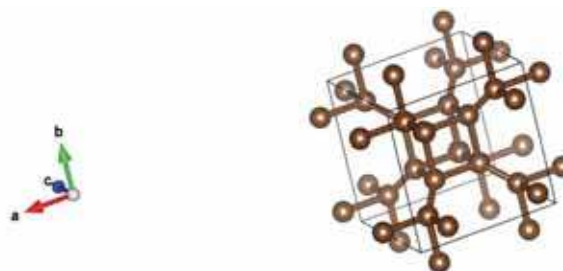
Diamenty są używane do wytwarzania narzędzi do cięcia i szlifowania, a także do wierceń, stosowanych w budownictwie. Należy zauważyć, że narzędzia do szlifowania mają spiekaną powłokę diamentową, w której mikroziarna diamentu są rozproszone w metalowej matrycy: podczas zużywania matrycy metalowej odsłania się coraz więcej nowych ziaren diamentu.

Diamenty są także wykorzystywane do tworzenia powłok stosowanych w samolotach odrzutowych oraz w pojazdach kosmicznych. Skalpele z powłoką diamentową są używane do ultraprecyzyjnych operacji, na przykład w neurochirurgii. Z kolei wysoka przewodność cieplna pozwala na użycie syntetycznych diamentów do tworzenia półprzewodnikowych termistorów.

Odporność chemiczna diamentu na działanie nawet mocnych kwasów i zasad, umożliwia wykorzystanie nano-diaamentów jako środka transportu produktów leczniczych do ludzkiego ciała [9].

Przykłady naturalnych i sztucznych diamentów są pokazane na rys. 3.

Miedzy diamentem i grafitem. Strukturę przejściową między diamentem a grafitem, określaną jako superkuban, pokazuje rys. 4 [12].



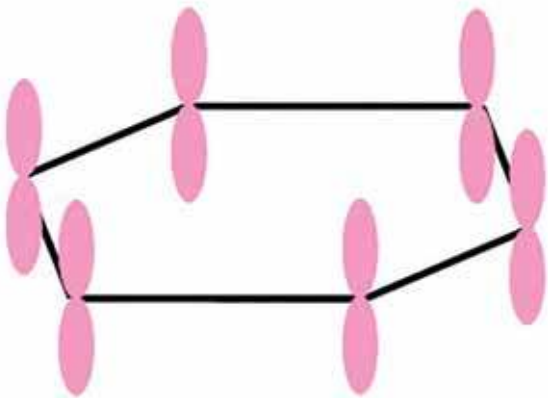
Rys. 4. Struktura krystaliczna formy przejściowej diamentu (super kubanu).

W tej przejściowej formie krystalicznej każdy atom węgla jest nadal otoczony czterema sąsiadami, tak jak w diamentcie naturalnym, ale w środku komórki elementarnej widoczne jest połączenie fragmentów struktury w sześciu. Komórka elementarna tego kryształu zawiera 40 atomów i 44 wiązania. Parametry sieci: $a = b = c = 4,280 \text{ \AA}$, kąty między ścianami wynoszą 90° , a objętość komórki elementarnej wynosi $78,403 (\text{\AA})^3$.

Grafit – występowanie i struktura krystaliczna.

Grafit występuje w przyrodzie w postaci kilku rodzajów minerałów: rozproszonych łusek lub agregatów liściastych (krystaliczny grafit płatkowy), gęstych ziarnistych agregatów (krystaliczny grafit bryłowy) oraz gęstych mas amorficznych. Najbardziej znane złoża grafitu płatkowego znajdują się na Ukrainie, w złożu *Zavalievskoye*. Osady krystalicznego grafitu bryłowego znajdują się na Sri Lance (Bogala) i w Rosji (złoża *Botogolskoye*); główne złoża grafitu amorficznego znajdują się w Meksyku (Sonora), Południowej Korei, Austrii (kopalnia Kaisersberg), Rosji (złoża *Noginskoye*) [17].

Dla zrozumienia krystalicznej struktury grafitu należy rozważyć proces powstawania sześciokątów, które są głównym elementem strukturalnym grafitu. Walencyjnym orbitalom atomów węgla przypisujemy hybrydyzację sp^2 , oznaczającą położone w płaszczyźnie trzy równocenne wiązania o kątach 120° między nimi. Wiązanie między atomami węgla w płaszczyźnie powstaje z udziałem hybryd sp^2 , czyli każdy atom węgla tworzy wiązania typu σ z trzema sąsiadami. Z kolei wiązanie między tak powstałymi płaskimi warstwami heksagonalnymi zapewniają elektrony p , nie biorące udziału w hybrydyzacji (rys. 5).



Rys. 5. Sześciokątna struktura atomów węgla w pojedynczej warstwie grafitowej.

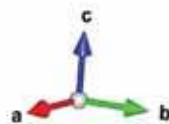
Wiązanie między płaszczyznami jest znacznie słabsze niż między atomami w sześciokącie, jest ono wiązaniem Van der Waalsa, a więc odległość między warstwami jest znacznie większa niż długość wiązania C-C w obrębie warstwy. Przekłada się to na znaczną różnicę energii wiązań [13]: energia wiązania między atomami węgla w pojedynczej warstwie grafitu wynosi 715 kJ/mol, a pomiędzy warstwami – zaledwie 17 kJ/mol. Te cechy struktury grafitu wyznaczają jego właściwości, w tym zapewniają jego miękkość mechaniczną i wysokie przewodnictwo elektryczne.

Sieć kryształu grafitu może być dwóch rodzajów: heksagonalna (α -grafitowa) i romboedryczna (β -grafitowa).

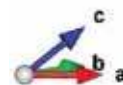
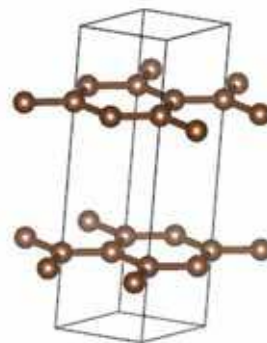
Atomy każdej warstwy sieci krystalicznej α -grafitu znajdują się naprzeciwko centrów sześciokątów znajdujących się w sąsiednich warstwach, co oznacza odpowiednie wzajemne przesunięcie warstw. Rys. 6 przedstawia strukturę heksagonalną grafitu [14] o następujących parametrach komórki elementarnej: $a = b = 2,469 \text{ \AA}$, $c = 8,841 \text{ \AA}$. Jak można zauważyć, odległość między atomami w warstwach jest 3,6 razy mniejsza niż odległości między warstwami. Objętość komórki elementarnej wynosi $46,657 (\text{\AA})^3$, a zawiera ona 24 atomy i 24 wiązania chemiczne. Zauważmy, że objętość komórki elementarnej grafitu jest większa niż objętość powyższych elementarnych komórek kryształu naturalnego diamentu, ale mniejsza niż objętość formy przejściowej diamentu.

Rysunek 7 przedstawia inną strukturę – romboedryczną odmianę grafitu [15]. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a = b = c = 3,635 \text{ \AA}$, a kąty między ścianami wynoszą $39,49^\circ$. β -Grafit jest metastabilny w normalnych warunkach (w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 1 atm), a w zakresie temperatur 2230-3030 °C jest przekształcany w grafit o strukturze heksagonalnej (α -grafit) [16]. Zatem grafit, z jakimi mamy do czynienia w normalnych warunkach, to α -grafit.

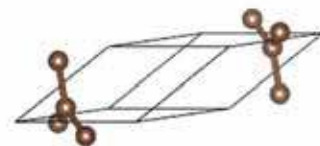
Grafit naturalny w temperaturze pokojowej jest chemicznie obojętny, nie rozpuszcza się w typowych rozpuszczalnikach, ale w podwyższonej temperaturze reaguje z fluorem, tworząc fluorki grafitu, puchnie tworząc tlenki grafitu w kontakcie z kwasami utleniającymi typu HNO_3 , a z metalami alkalicznymi tworzy interkalaty. Jego temperatura topnienia wynosi 3845-3890 °C (pod ciśnieniem



Rys. 6. Krystaliczna struktura heksagonalnego grafitu.



Rys. 7. Krystaliczna struktura romboedrycznego grafitu (β -grafitu).



od 1 do 0,9 atm), wykazuje dobrą przewodność cieplną ($3,55 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$) i elektryczną (opór właściwy kryształów grafitu wynosi $0,42 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$, a drobno sproszkowanego – $(8 \div 20) \cdot 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$). Ma także dobre właściwości antystatyczne, smarujące i jest odporny na wysokie ciśnienia [18]. Właściwości te powodują, że grafit jest szeroko stosowany w przemyśle: w hutnictwie używany jest do produkcji tygli, form odlewniczych i farb nieprzywierających. Stosowany jest także jako materiał zmniejszający palność (podszewka), do produkcji elektrod, smarów, materiałów termoizolacyjnych, produktów przeciwciernych, do produkcji ołówków i farb (rys. 8). Zauważmy, że dla zwiększenia twardości do grafitowego pręta ołówka dodawana jest glina kaolinowa. Grafit o wysokiej czystości stosowany jest w reaktorach jądrowych jako moderator neutronów.

Fulereny

Fulereny zostały przypadkowo odkryte w 1985 roku w trakcie laserowego odparowywania pręta grafitowego w atmosferze gazu szlachetnego. Autorzy tego odkrycia: Robert Curl, Harold Kroto i Richard Smalley już po 11 latach, w 1996 roku, otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.

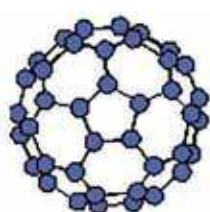
Zasadniczymi elementami strukturalnymi fulerenów są sześciokątne pierścienie węglowe, połączone z pierścieniami pięciokątnymi w sposób umożliwiający powstanie sferycznej lub quasi-sferycznej bryły. Najbardziej znany jest fuleren o wzorze chemicznym C_{60} (Rys. 9).

W naturze fulereny znajdują się w mineralu zwanym szungitem. Złoża szungitów znajdują się w Karelii (Rosja), Kazachstanie, Kanadzie, Szwecji, Indiach. Głównym źródłem fulerenu dla przemysłu jest jednak syntetyczny fuleren. Największym światowym producentem fulerenów jest japońska firma „The Frontier Carbon Corporation”.

Elementarną komórką fulerenu C_{60} jest prostokąt równoległoscian ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) o nierównych długościach kra-



Rys. 8. Przykłady zastosowania grafitu: A – elektrody grafitowe, B – powłoka antyfrukcyjna EFELE AF-511, C – smar grafitowy, D – ołówki grafitowe „Graphic”



Rys. 9. Struktura cząsteczki fulerenu C₆₀ [19].

wędzi: $a = 9,02600 \text{ \AA}$, $b = 9,08300 \text{ \AA}$, $c = 15,07700 \text{ \AA}$. Elementarna komórka ma dużą objętość $1236,060074 \text{ \AA}^3$ i zawiera 191 atomów, które są połączone 245 wiązaniami.

Zastosowanie fulerenów. Fulereny są użyteczne przede wszystkim ze względu na ich właściwości sorpcyjne. W roztworach zmiatają

wolne rodniki, neutralizując ich szkodliwy wpływ na organizm.

Właściwości fulerenów umożliwiają ich stosowanie również jako modyfikatorów: dodawanie fulerenów do metali zwiększa ich wytrzymałość, dodawanie do polimerów zwiększa ich niepalność, a w konstrukcjach akumulatorowych zwiększa czas ich pracy.

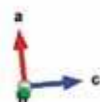
Od strony strukturalnej interesująca jest możliwość tworzenia przez C₆₀ tetragonalnego polimeru, który zawiera wiązania sieciujące centralną cząsteczkę C₆₀ [20] z sąsiadami (rys. 10).

Grafen

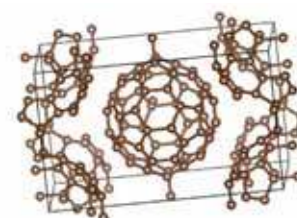
Kolejnym materiałem, w którym atomom węgla przypisujemy hybrydyzację sp², jest grafen. Grafen jest pojedynczą warstwą atomów węgla, utworzoną z sześciokątów, tożsamą z pojedynczą płaszczyzną w strukturze grafitu (rys. 11).

Nie jest więc zaskakujące, że został uzyskany z grafitu, a dokonali tego w 2004 roku dwaj naukowcy z *Manchester University* (Wlk. Brytania): A. K. Geim i K. S. Novoselov [21].

Grafen jest zatem dwuwymiarową strukturą o grubości jednego atomu, składającą się z regularnych sześciokątów. Cechą tej struktury jest to, że jeden p-elektron każdego atomu nie bierze udziału w wiązaniu chemicznym między atomami i jest zdelokalizowany w całym kryształ, co znacząco wpływa na właściwości fizykochemiczne grafenu. Delokalizacja p-elektronu zapewnia doskonałe przewodnictwo elektryczne grafenu, co jednak nie wyczerpuje różnorodności jego właściwości. Oprócz wysokiej przewodności elektrycznej grafenu charakteryzują go: stabilność chemicz-



Rys. 10. Struktura tetragonalnego polimeru C₆₀.



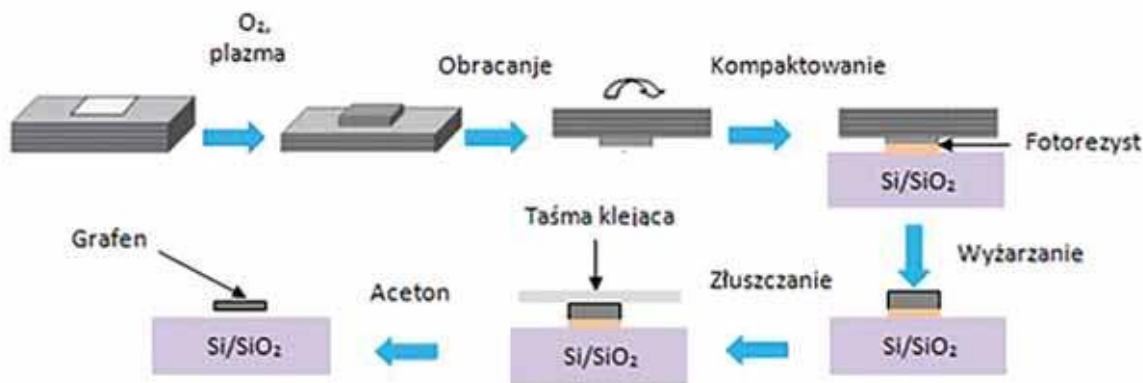
Rys. 11. Schemat struktury krystalicznej grafenu.

na, wysoka przewodność cieplna, wyjątkowa wytrzymałość mechaniczna, przy jednoczesnej elastyczności i szczelności oraz prawie całkowita przejrzystość optyczna. Zestawienie fizycznych właściwości grafenu podaje Tabela 1 [22].

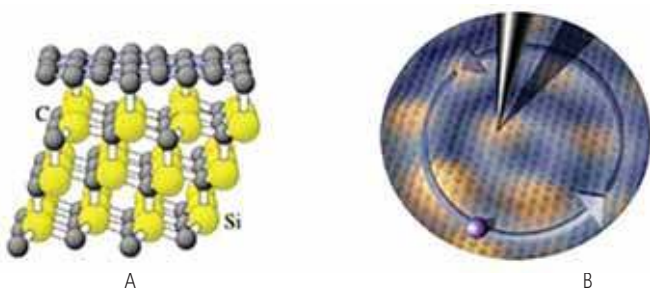
Tabela 1. Właściwości grafenu

Właściwość	Jednostki miary	Wartość
Długość wiązania C-C	nm	0,142
Powierzchnia właściwa	m ² /g	2630
Ruchliwość elektronów	cm ² /Vs	$1,5 \cdot 10^4$
Moduł Younga	TPa	1

Wyjściowym materiałem do profesjonalnej produkcji grafenu są płyty wysoko zorientowanego grafitu pirolitycznego (HOPG) o grubości ~ 1 mm. W pierwszym etapie, za pomocą plazmy, formuje się w górnej części płyty wystający „płaskowyż” o wysokości ~ 5 μm, którego powierzchnia zawiera się w zakresie od 20 μm² do 2 mm². Oddzielnie, na szklanej płycie o grubości ~ 1 μm, tworzona jest świeżo przygotowana warstwa fotorezystu (fotoczułego materiału polimerowego stosowanego w fotografii). Próbka grafitowa jest dociskana do fotorezystu nałożonego na podłoże (półprzewodnikowa płytka z krzemu, pokryta warstwą SiO₂). Po wyżarzeniu płaskowyż jest przymocowany do warstwy fotorezystu. Następnie taśma klejąca jest dociskana do powierzchni płaskowyżu i ostro odrywana od niej; po tej operacji na taśmie znajduje się kilka warstw grafitowej czerni. Operację powtarza się, aż czarny kolor grafitu zniknie na powierzchni podłoża. Płytke umieszcza się w acetonie i fotorezyst wymywa się



Rys. 12. Etapy uzyskiwania warstw grafenowych metodą złuszczenia.



Rys. 14. Schemat struktury krystalicznej epitaksjalnego filmu grafenowego na powierzchni kryształu SiC (A) i fotografia epitaksjalnego filmu grafenowego wykonana za pomocą mikroskopu sił atomowych (B) [23].

z pozostałości grafitu. W tym przypadku płytka o grubości warstwy mniejszej od 10 nm trwale przylega do powierzchni SiO_2 , dzięki siłom Van der Waalsa. Rysunek 12 pokazuje zasadę otrzymywania warstw grafenu metodą złuszczenia.

Po przemyciu fotorezystu acetonem za pomocą mikroskopu sił atomowych wyszukiwane są te płatki, które mają grubość jednego atomu.

Inne metody otrzymywania grafenu

1. *Produkcja epitaksjalnych filmów grafenowych na węgli krzemu.* Gdy SiC ogrzeje się do $1300\text{ }^\circ\text{C}$ w warunkach ultrawysokiej próżni, zachodzi sublimacja krzemu, co powoduje powstawanie warstw grafenu na powierzchni kryształu, zwanych epitaksjalnymi (rys. 14).

2. *Metoda redukcji tlenku grafenu za pomocą izopropanolu.*

Grafit naturalny jest utleniany przez kilka godzin silnymi utleniaczami do tlenku grafitu, a następnie, pod wpływem silnej obróbki ultradźwiękowej, z tlenku grafitu powstaje tlenek grafenu, z którego odzyskuje się grafen za pomocą redukcji izopropanolem [24].

3. *Metoda osadzania grafenu na powierzchniach metalowych* [25].

Grafen osadza się na powierzchni niklu lub miedzi. W tym celu podłoże SiO_2 powleka się warstwą Ni o grubości 300 nm lub folią Cu o grubości 700 nm. Następnie,

w temperaturze $1000\text{ }^\circ\text{C}$ i w warunkach podwyższonego ciśnienia, nad tak ogrzaną próbką przez 5 minut przepuszczany jest metan w mieszaninie z wodorem i argonem. Na powierzchni niklu tworzy się od 3 do 8 warstw grafenu, a na powierzchni miedzi tworzy się jednowarstwowy lub dwuwarstwowy grafen.

Zastosowanie grafenu. Ze względu na swoje właściwości grafen znajduje szerokie zastosowanie – do tworzenia materiałów kompozytowych, powłok przewodzących ciepło i prąd elektryczny, a także elastycznych materiałów elektronicznych. Wysoka przewodność cieplna grafenu umożliwia wykorzystanie go jako materiału, który usuwa ciepło z elektroniki, która, jak wiadomo, bardzo się nagrzewa podczas pracy.

Ze względu na to, że ruchliwość nośników ładunku w grafenie jest o dwa rzędy wielkości większa niż w czystym krystalicznym krzemie, grafen jest rywalem krzemu w nanoelektronice, ponieważ to ruchliwość nośników wyznacza szybkość działania przyrządów.

Także z uwagi na to, że grafen ma zarówno wysokie przewodnictwo elektryczne, jak i wysoką przezroczystość (absorbuje tylko 2% światła w szerokim zakresie optycznym – od ultrafioletu do podczerwieni), może być stosowany w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, bateriach słonecznych (rys. 15) lub czujnikach fotoelektrycznych jako dobrze przewodząca transparentna elektroda. Firma *Hefei Yo Power Electrical Technology* opracowała baterie słoneczne na bazie grafenu. Ponadto grafen jest chemicznie obojętny, ma rozwiniętą powierzchnię (o maksymalny stosunku powierzchni do objętości), dzięki czemu jest z powodzeniem stosowany w akumulatorach i superkondensatorach. Za pomocą grafenu można zatem zmniejszyć wagę lub zwiększyć pojemność urządzeń magazynujących energię. Firma WPG stworzyła przenośną baterię grafenową o pojemności 5000 mAh, którą trzeba ładować zaledwie przez 10 minut.

Obszary zastosowań grafenu stale się poszerzają, dlatego powyższe przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości.

Nanorurki

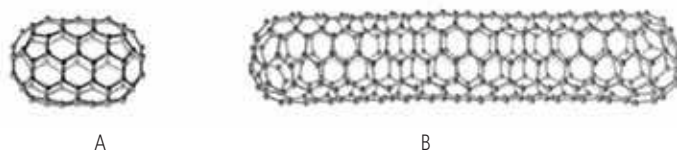
Grafen jest stabilny, dopóki nie zostaną w nim utworzone defekty. Kiedy tylko struktura pierścieni sześciocłonowych zostanie zerwana, zamiast pierścieni sześciocłonowych pojawiają się pierścienie pięciocłonowe, a cała struktura ulega zdeformowaniu do rurki podobnej strukturalnie do fullerenu o dużej liczbie atomów – np. C_{540} (rys. 16A). Rysunek 16 B z kolei pokazuje strukturę nanorurki z zamkniętymi końcami.

Nanorurki mogą być jednowarstwowe i wielowarstwowe, proste i spiralne (rys. 17).

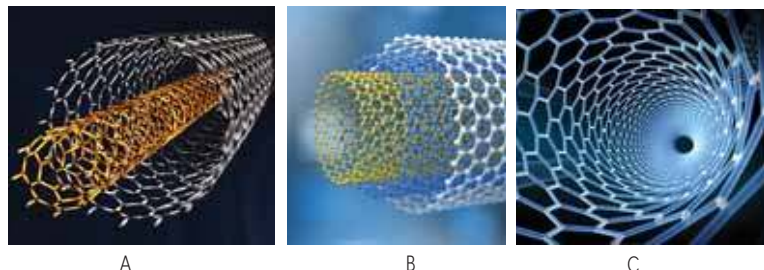
Metody otrzymywania nanorurek. Istnieją trzy najbardziej znane metody otrzymywania nanorurek, których lista wciąż rośnie: wyładowanie łukowe, odparowanie laserowe powierzchni grafitu i chemiczne osadzanie z fazy gazowej.

Właściwości i zastosowania nanorurek. W zależności od schematu układania się warstw grafenowych, nanorurki wykazują różne właściwości elektryczne, mechaniczne, magnetyczne i optyczne; na przykład mogą być zarówno przewodnikami, jak i półprzewodnikami elektrycznymi. Ponadto, elektronowe właściwości nanorurek można celowo zmienić, wprowadzając do ich wnętrza atomy innych substancji. Przewody oparte na nanorurkach mogą przepuszczać prąd praktycznie bez wytwarzania ciepła, przy czym prąd może osiągnąć ogromną wartość – 10^7 A/cm². Klasyczny przewodnik o takich wartościach natychmiast odparowałby. Dla mikroelektroniki nanorurki są interesujące dlatego, że mogą wykazywać różne przewodności na przeciwnych końcach, jeżeli defekty punktowe powstają w środku tuby. Nanorurki są również wyjątkowo trwałe, co pozwala na ich wykorzystanie do tworzenia materiałów kompozytowych.

Ze względu na wymienione powyżej niezwykle właściwości nanorurki znalazły wiele zastosowań. Wysoka wytrzymałość nanorurek sprawia, że są one nieodzownym składnikiem w tworzeniu materiałów kompozytowych. Jak już wspomniano, nanorurki znalazły zastosowanie w mikroelektronice – są wykorzystywane do chłodzenia pracujących procesorów. Nanorurki znalazły także szerokie za-



Rys. 16. (A) Struktura cząsteczki fullerenu C_{540} , (B) nanorurki z zamkniętymi końcami.



Rys. 17. Struktura wielowarstwowych (A), dwuwarstwowych (B) i jednowarstwowych (C) prostych nanorurek z niezamkniętymi końcami.

stosowanie w produkcji polimerów: służą do wzmacniania gumy w oponach, a także do nadawania właściwości antystatycznych i przewodzących polimerom.

Karbiny

Są to związki węgla o liniowej strukturze, zapewnionej przez podwójne lub potrójne wiązania między atomami C. W tym ostatnim przypadku powstaje jedno wiązanie σ i dwa wiązania π , co oznacza przypisanie orbitalom walencyjnym każdego atomu węgla hybrydyzacji typu sp.

Struktury liniowe z takimi wiązaniami po raz pierwszy zostały odkryte w Instytucie Związków Organoelementowych Rosyjskiej Akademii Nauk w latach 60-tych XX wieku przez profesora A. Sładkova. Uzyskano dwie formy liniowego węgla: z wiązaniami podwójnymi ($=C=C=$)_n (jest to β -karbin) oraz z potrójnymi wiązaniami: ($-C\equiv C-$)_n – jest to α -karbin.

Karbiny są czarnymi drobnokrystalicznymi proszkami o gęstości od 1,9 do 3,30 g/cm³. Są one półprzewodnikami typu n (z szerokością przerwy wzbronionej od 1 do 2 eV). Karbiny wykazują także właściwości fotoelektryczne: pod wpływem światła znacznie wzrasta ich przewodność elektryczna. Właściwość ta odpowiada za pierwsze praktyczne zastosowanie karbinów w ogniwach słonecznych. Istotne jest to, że karbiny nie tracą fotoprzewodności nawet w temperaturze sięgającej 500 °C, która jest znacznie większa niż u innych materiałów o analogicznym przeznaczeniu.

Pojemności cieplne omówionych dotychczas alotropowych form węgla rosną w szeregu: diament <grafit <karbiny.

Karbiny wykazują zadziwiającą odporność chemiczną na działanie różnych utleniaczy. Gotowane w mieszaninie stężonych kwasów: azotowego i siarkowego zachowują się tak biernie jak diament. Jedynie oddziaływanie karbinów z ozonem prowadzi do ich całkowitego zniszczenia. Po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury karbiny prze-



Rys. 15. Element baterii słonecznej na bazie grafenu – rodzaj tylnej i przedniej strony (A), przenośne baterie grafenowe (B).



Rys. 18. Schematyczny obraz tworzenia jednego wiązania σ i dwóch podwójnych wiązań π w karbinie.

chodzą w grafit. Uważa się, że β -karbin jest fazą metastabilną i dlatego łatwo przechodzi do bardziej stabilnego α -karbinu i diamentu.

Metody uzyskiwania karbinów. Spośród różnych metod produkcji karbinów wyróżniamy: *plazmowo-chemiczną syntezę karbinu, laserową sublimację węgla, łukowe łupanie karbinu, jonoselektywne odkładanie karbinu*. Wytworzenie długich nitek karbinkowych zostało opanowane

w 2014 r. dzięki zastosowaniu podwójnych nanorurek grafenowych (rys. 19).

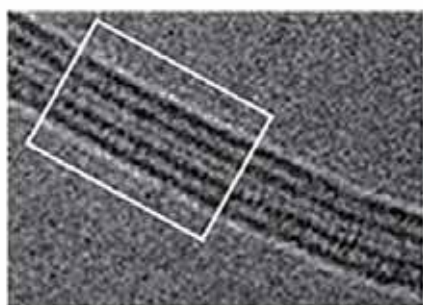
Zastosowanie karbinów. Jedną z cech karbinów jako związków chemicznych jest ich wysoka biokompatybilność i nietoksyczność, co zapewniło mu zastosowanie w technologiach medycznych. Opracowano na przykład włókna „Vitlan” z powłokami karbinowymi, z których wytworzono protezy naczyń krwionośnych o wysokiej odporności na zakrzepicę. Karbinopodobny węgiel znalazł zastosowanie w produkcji niełamiwych mocnych nici do szycia, a także w powlekaniu powierzchni trących sztucznych stawów.

Na zakończenie należy zauważyć, że obok krystalicznych form węgla występują również formy amorficzne, takie jak: węgiel drzewny, sadza, węgiel i koks (stosowany w hutnictwie).

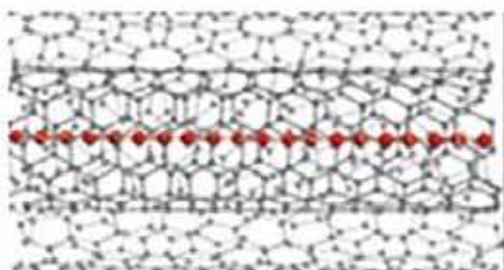
Doc. dr Valentyna Shvets

Instytut Kształcenia Zawodowego

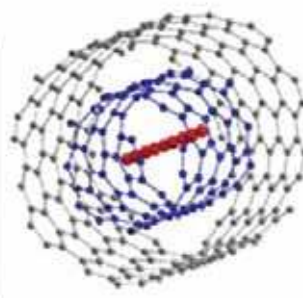
Narodowej Akademii Nauk Pedagogicznych Ukrainy, Kijów.



A



B



C

Rys. 19. Zdjęcie długiej cząsteczki karbinu wewnątrz podwójnej nanorurki (A), schematyczny obraz podwójnej nanorurki z cząsteczką karbinu w rzucie prostym (B) i izometrycznym (C) [26].

Literatura:

- [1] Jensen W.B. (2006) The Origin of the Term Allotrope/ J.Chem. Educ. – Vol. 83. – Issue 6. – P. 838-839. – DOI: 10.1021/ed083p838.
- [2] Wyckoff R.W.G. Crystal Structures (Second Edition). – N.-Y.: Interscience Publishers. –1963. – Vol.1. – P. 7-83.
- [3] Grenville-Wells, H.J.; Lonsdale, K. X-ray study of laboratory-made diamonds// Nature. – 1958. – Vol. 181. – P. 758-759.
- [4] Hall H. T. (1958) Ultrahigh-Pressure Research: At ultrahigh pressures new and sometimes unexpected chemical and physical events occur/ Science. – Vol. 128. – Issue 3322. – P. 445-449.
- [5] Werner M., Locher R. (1998) Growth and application of undoped and doped diamond films/Rep. Prog. Phys. – Vol. 61. – Issue 12. – P. 1665-1710.
- [6] Decarli, P., Jamieson, J. (1961) Formation of Diamond by Explosive Shock/Science. – Vol. 133. – Issue 3467. – P. 1821-1822.
- [7] Osawa E. (2007) Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond/ Diamond and Related Materials. – Vol. 16. – Issue 12. – P. 2018-2022.
- [8] URL: <http://finesell.ru/vse-kamni/almaz.html>.
- [9] URL: <http://innovatopia.su/1-nanotehnologii-v-medicine-primery-primeneniya.html>.
- [10] URL: <http://www.kristalin.ru/page-13.html>
- [11] URL: <https://prom.ua/Almaznye-sverla-bosch.html>
- [12] Fayos, J. (1999) Possible 3D carbon structures: as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition// Journal of Solid State Chemistry. – Vol.148. – P. 278-285.
- [13] Справочник химика. – URL: <http://chem21.info/info/72497>.
- [14] Lejaeghere K., van-Speybroeck, V., Van-Oost G., Cottenier, S. (2014) Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground – State Elemental Crystal//Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – Vol.39. – Issue 1. – P. 1-24.
- [15] Lipson H., Stokes A.R. (1942) The structure of Graphite// Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – Vol.181. – Issue 984. – P. 101-105.
- [16] URL: www.modificator.ru/terms/graph.html.
- [17] URL: <http://technocarb.ru/grafit>.
- [18] URL: <http://www.mining-enc.ru/g/grafit>.
- [19] Yamaguchi Y. and Maruyama S. Molecular simulations of the formation process of fullerene/ ICHMT Symposium Molecular & Microscale Heat Transfer, Yokohama, dec.1-5, 1996.
- [20] Chen X., Yamanaka S. (2002) Single-crystal X-ray structure refinement of the “tetragonal” C60 polymer// Chemical Physics Letters. – Vol.360. – P. 501-508.
- [21] K.S. Novoselov et al. (2005) Two-dimensional atomic crystals/ PNAS. – Vol. 102. – Issue 30. – P. 10451-10453.
- [22] Ткачев С.В., Буслева Е. Ю., Губин С. П. (2011) Графен – новый углеродный наноматериал// Неорганические материалы. – Vol.47. – Issue 1. – P. 5-14.
- [23] W.A. de Heer et al. (2007) Epitaxial Graphene Electronic Structure And Transport/ Solid State Comm. – Vol.143. – P. 92-100.
- [24] Ткачев А. Г., Корнилов Д. Ю., Губин С. П. Графен, полученный восстановлением оксида графена сверхкритическим изопропанолом «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»// Материалы I Международной научно-практической конференции 11-13 ноября 2015 г. Тамбов С.27-29.
- [25] Губин С.П., Ткачев С.В. (2011) Графен и материалы на его основе/ Наносистемы. – Vol. 2. – Issue 1-2. – P. 99-137.
- [26] URL: <https://habr.com/ru/post/368711>.

Mikroplastik – makroproblem

Co mamy na myśli, kiedy mówimy o tworzywach sztucznych i czym dokładnie są te materiały?

Elżbieta Szczepańska

Termin „plastik” pojawił się po raz pierwszy w latach trzydziestych XVI wieku. Termin pochodzi ze starożytnej greki od słowa *plastikos* oraz od łacińskiego terminu *plastus*, odnoszących się do czegoś, co nadaje się do formowania. Współczesne użycie terminu plastik zostało po raz pierwszy wymyślone przez Leo Hendricka Baekelanda w 1909 r., celem opisania szerokiej gamy materiałów. Pozostaje pytanie, co mamy na myśli, kiedy mówimy o tworzywach sztucznych i czym dokładnie są te materiały?

Plastikowe torebki, długopisy, rury czy urządzenia elektryczne – jesteśmy otoczeni przez różne rodzaje tworzyw sztucznych. Jednak wszystkie mają coś wspólnego. Wszystkie tworzywa sztuczne składają się z dużych cząsteczek przypominających łańcuch, nazywanych makrocząsteczkami. Te duże cząsteczki składają się z wielu powtarzających się mniejszych części połączonych ze sobą w sekwencje. Materiał o takim układzie molekularnym określa się mianem polimeru.

Słowo polimer jest połączeniem starożytnej greki słowa *poly* (czyli wiele) i *meros* (co oznacza części). Każda pojedyncza cząsteczka w łańcuchu polimerowym jest uważana za pojedynczą jednostkę i nosi nazwę monomeru. W tym przypadku przedrostek *mono* jest używany w znaczeniu pojedynczy. Zatem monomery są to małe cząsteczki, które mają zdolność wiązania się ze sobą, tworząc długie łańcuchy. Proces łączenia monomerów w celu utworzenia polimeru jest nazywany polimeryzacją (Rys. 1).

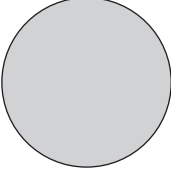
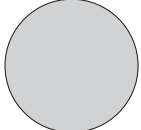
Czym jest mikroplastik?

Termin „mikroplastik” odnosi się ogólnie do dowolnego kawałka tworzywa sztucznego mniejszego niż 5 mm aż do osiągnięcia 1 μm w najdłuższym wymiarze. Jeśli dany plastik jest mniejszy od 1 mm, nosi nazwę mini-mikroplastik, natomiast każdy kawałek plastiku o wielkości mniejszej niż 1 μm jest uważany za nanoplastik. Ze względu na niezwykle małe rozmiary nanoplastików, a tym samym trudności w ich wykrywaniu większość badań dotyczących środowiska wodnego pomija nanoplasti-

ki, skupiając się tylko na mikroplastikach i mini-mikroplastikach. Wystandaryzowane kategorie rozmiarów są wymienione w Tabeli 1.

Tabela 1. Podział plastiku ze względu na rozmiar.

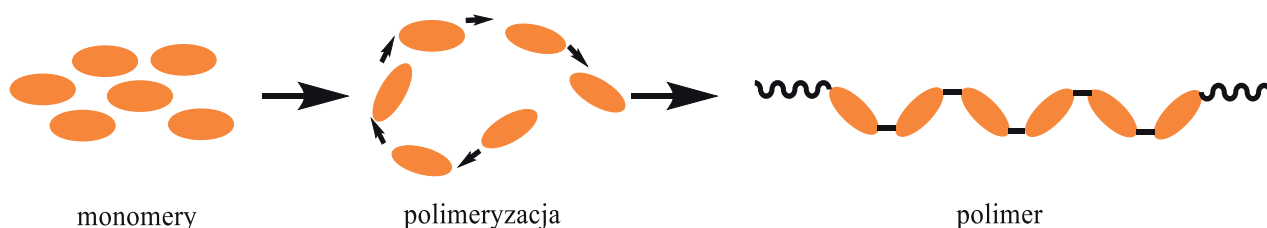
Tabela wykonana przez autora wg [1].

Kategoria plastiku	Rozmiar	Skala rozmiaru
Makroplastik	$\geq 25 \text{ mm}$	
Mezoplastik	$< 25 \text{ mm} - 5 \text{ mm}$	
Mikroplastik	$< 5 \text{ mm} - 1 \text{ mm}$	
Mini-mikroplastik	$< 1 \text{ mm} - 1 \mu\text{m}$	
Nanoplastik	$< 1 \mu\text{m}$	

Mikroplastik stanowi największe zagrożenie dla środowiska wodnego. W wodzie morskiej syntetycznymi polimerami, powszechnie spotykanymi jako mikroplastiki są: polipropylen (PP), polietylen (PE), polistyren (PS), polichlorek winylu (PCW) i politereftalan etylenu (PET) (Tabela 2) [1].

Środowisko a mikroplastik

Tworzywa sztuczne to syntetyczne polimery organiczne o szeregu wyjątkowych właściwości (wszechstronność, trwałość, wytrzymałość, lekkość i przezroczystość), które czynią je materiałem unikatowym o szerokim zastosowaniu w przemyśle, budownictwie, medycynie i ochronie żywności. Jednocześnie ulegają bardzo powolnej degradacji i mogą zatem utrzymywać się w środowisku przez długi czas.



Rysunek 1. Proces polimeryzacji. Rysunek wykonany przez autora wg [1].

Tabela 2. Nazwa, wzór strukturalny oraz zestawienie niektórych zastosowań wybranych polimerów.

Tabela wykonana przez autora wg [1].

Nazwa polimeru	Wzór strukturalny	Zastosowanie
polipropylen (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	dywany, zabawki, opakowania leków, kable, przewody, karoseria, zderzaki
polietylen (PE)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	folie, rury, pojemniki, narty, żagle, markery, zmywacze do paznokci, toniki
polistyren (PS)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	sztuczna biżuteria, szczoteczki do zębów, elementy niektórych zabawek, jego spieniona forma to styropian
polichlorek winylu (PCW)	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	rury, wykładziny podłogowe, cewniki, strzykawki,
politereftalan etylenu (PET)	$\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \right]_n$	tkaniny, dzianiny (w tym polar), obudowy urządzeń elektronicznych, naczynia

Główne źródła zanieczyszczeń z tworzyw sztucznych pochodzą z obszarów miejskich oraz podmiejskich i poprzez spływ trafiają do rzek, jezior, mórz i oceanów. Niektóre źródła mikroplastiku to: śmieci z tworzywa sztucznego, kosmetyki (np. peelingi zawierające plastik jako substancję ścierną), pasty do zębów, opuszczone i porzucone statki oraz opony samochodowe [2].

Uwolnienie tworzyw sztucznych do środowiska przyczynia się do niekontrolowanego gromadzenia się plastikowych śmieci, gdzie mogą być poddawane degradacji przez czynniki atmosferyczne i transport rzeczny, kończąc na wybrzeżach. Makroskopowe tworzywa sztuczne i mikroplastiki w środowiskach morskich i przybrzeżnych podlegają różnym procesom starzenia, takim jak: ekspozycja słoneczna, starzenie termiczne (promieniowanie), wzrost bio-filmu i utlenianie (Rysunek 2).

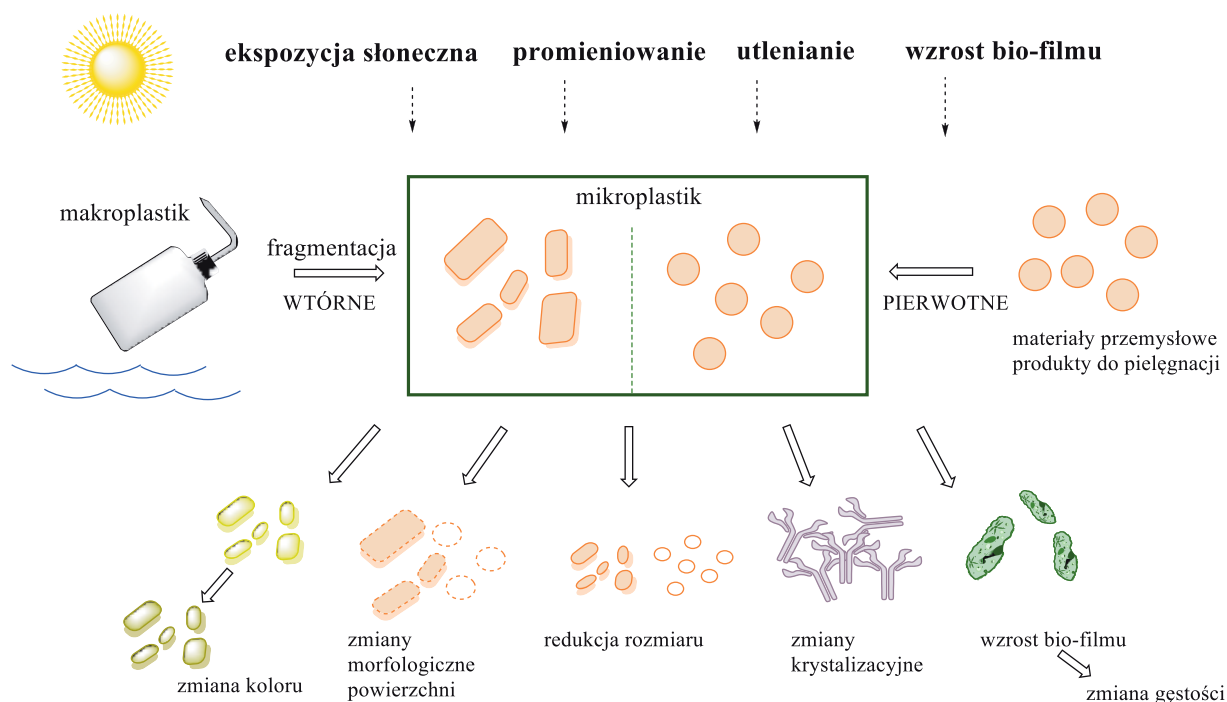
Plastikowe szczątki wchodzą do środowiska morskiego w szerokim zakresie rozmiarów o różnej gęstości, składzie chemicznym, kolorze i kształcie (w tym mikroskopijne cząstki, włókna i granulki). W środowisku morskim pla-

stik dzieli się na dwa typy: pierwotne i wtórne mikrodrobiny.

Pierwotne mikrodrobiny plastyczne obejmują produkty użytku domowego i przemysłowego, takie jak kosmetyki i produkty do higieny osobistej, środki czyszczące i peelingi do twarzy, produkty dla dzieci, środki odstraszające owady oraz filtry przeciwsłoneczne.

Wtórne mikrodrobiny plastyczne obejmują mniejsze fragmenty plastiku generowane w czasie, otrzymywane przez degradację większych elementów tworzyw sztucznych w środowisku lądowym lub morskim. Mikrodrobiny pierwotne i wtórne występują w środowisku morskim osiągając wysokie stężenia, co może mieć negatywny wpływ na życie morskie i procesy ekologiczne.

Degradacja prowadzi do rozdrobnienia makroskopowych odpadów tworzyw sztucznych i wprowadzenia do środowiska mikroplastików wtórnych. W przypadku pierwotnych i wtórnych mikrodrobin plastików degradacja zmienia głównie ich właściwości fizyczne i chemiczne, takie jak: kolor, morfologia powierzchni, krystaliczność, wielkość cząstek i gęstość [3].



Rysunek 2. Zmiany właściwości mikroplastiku po degradacji. Rysunek wykonany przez autora wg [3].

Produkcja mikroplastiku

Obecnie tworzywa sztuczne są uważane za najczęściej używane i wszechstronne materiały nowoczesnego świata. Aby sprostać szybko rosnącemu zapotrzebowaniu na te materiały, w ciągu lat ich globalna produkcja ogromnie wzrosła. W 1950 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych stanowiła zaledwie około 1,5 mln ton. Pomimo spadku produkcji w czasie kryzysu naftowego w 1973 r., a także kryzysu w 2007 r., do 2009 r. światowa produkcja tworzyw sztucznych wzrosła do 250 milionów ton. Historycznie światowa produkcja tworzyw sztucznych wzrastała o około 9% każdego roku. Jednak do 2014 r. tempo globalnej produkcji osiągnęło 311 milionów ton rocznie. Stanowiło to wzrost rocznej globalnej produkcji o około 25% w ciągu zaledwie 5 lat.

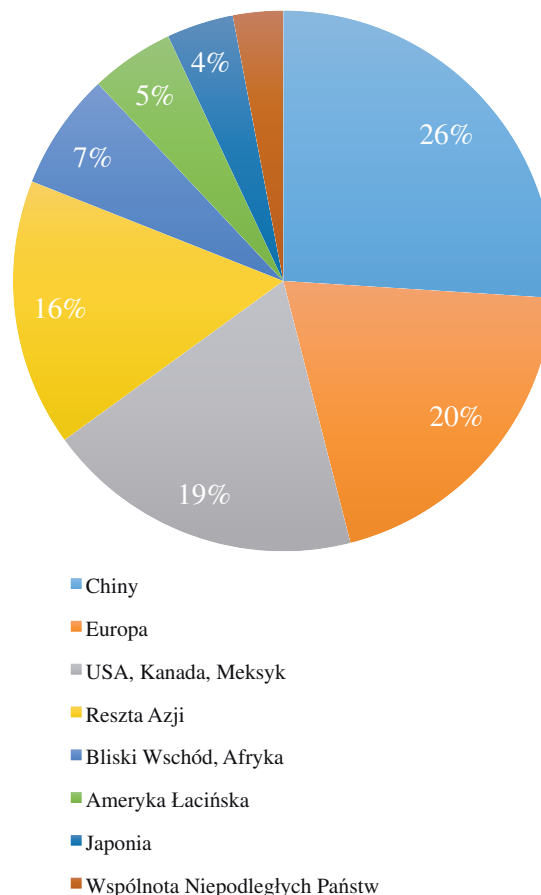
Do roku 2014 wyróżniono trzech największych światowych producentów tworzyw sztucznych, były to: Chiny, Europa i Północna Ameryka, odpowiednio 26%, 20% i 19%. Pięć krajów zapewniało natomiast 63,9% całkowitego europejskiego popytu na tworzywa sztuczne: Niemcy (24,9%), Włochy (14,3%), Francja (9,6%), Wielka Brytania (7,7%) i Hiszpania (7,4%) (Wykres 1). Najbardziej rozpowszechnionymi tworzywami sztucznymi na całym świecie były polietyleny i polipropyleny.

Zagrożenia

Makroplastiki ulegają w środowisku degradacji na coraz mniejsze kawałki. Dzieje się tak, ponieważ w ciągu ostatniego półwiecza produkcja tworzyw sztucznych gwałtownie wzrosła. Z rosnącym niepokojem obserwuje się, iż rośnie także ich obecność w środowisku – do tego

Wykres 1. Produkcja plastiku w 2014 roku przez poszczególne państwa.

Wykres wykonany przez autora wg [1].



stopnia, że stają się jednym z największych zagrożeń środowiska morskiego. Mikroplastik stanowi tak duże jego zagrożenie, ponieważ zdarza się, że spożywany jest przez organizmy morskie, takie jak zooplankton, małże, ostrygi, ryby, żółwie, a nawet ptaki morskie.

Fizycznie mikroplastik prowadzi do mechanicznych uszkodzeń organizmów. Może być powodem zablokowania przewodu pokarmowego, uszkodzenia jelit (w tym pęknięcia kosmków i rozszczepienia enterocytów), a nawet zmiany aktywności filtrującej i fagocytozy organizmów. Szkody te ostatecznie mogą spowodować śmierć. Ponadto mikroplastik może gromadzić się w sieci pokarmowej poprzez drapieżnictwo, a jeśli dostanie się do owoców morza, może stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Chemicznie mikroplastiki w środowiskach wodnych pochłaniają i gromadzą zanieczyszczenia. Spożycie skażonych mikrocząstek może zatem wprowadzić toksyczne zanieczyszczenia do organizmów morskich, a nawet do sieci pokarmowej. W tym sensie mikroplastiki działają jako wektory toksycznych zanieczyszczeń. W niektórych przypadkach mikrodrobiny mogą gromadzić więcej zanieczyszczeń niż inne media w środowisku.

Pod kątem biologicznym mikroplastiki są skłonne do gromadzenia przez mikroorganizmy. Mikroplastik może wpływać na ewolucję społeczności drobnoustrojów i wymianę genów (takich jak geny oporności na antybiotyki i geny oporności na metale) między różnymi taksonami bakteryjnymi.

Podsumowanie

Podsumowując, mikroplastik to małe cząstki plastiku obecne w środowisku morskim. Nie są one pojedynczą jednostką, ponieważ stanowią mieszaninę polimerów i dodatków, które mogą adsorbować substancje z otaczającego środowiska, w tym składniki odżywcze czy też zanieczyszczenia morskie. Biorąc pod uwagę ich niewielkie rozmiary (od 1 do 5 μm), tego typu mikrodrobiny mogą być spożywane przez wiele organizmów morskich, stanowiąc dla nich zagrożenie. Mikroplastik jest coraz większym zagrożeniem dla fauny i flory morskiej oraz ekosystemu. W przypadku organizmów ryzyko związane z jego przyjmowaniem wynika nie tylko z samego materiału, ale także ze zdolności do wchłaniania i koncentrowania zanieczyszczeń środowiskowych w wodzie morskiej, a następnie przenoszenia ich przez łańcuchy pokarmowe. Ponadto coraz częściej podkreśla się, że mikrodrobiny mogą wpływać na procesy ekologiczne [4].

Mgr Elżbieta Szczepańska

Doktorantka, Uniwersytet Gdański

Literatura:

- [1] Christopher Blair Crawford, Brian Quinn, Microplastic Pollutants, Elsevier, 2017. doi:10.1016/C2015-0-04315-5.
- [2] N. Laskar, U. Kumar, Plastics and microplastics: A threat to environment, Environmental Technology & Innovation. 14 (2019) 100352. doi:10.1016/j.eti.2019.100352.
- [3] X. Guo, J. Wang, The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review, Marine Pollution Bulletin. 142 (2019) 1–14. doi:10.1016/j.marpolbul.2019.03.019.
- [4] E. Guzzetti, A. Sureda, S. Tejada, C. Faggio, Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects, Environmental Toxicology and Pharmacology. 64 (2018) 164–171. doi:10.1016/j.etap.2018.10.009.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Laktoferyna – ważne białko
- Próbną maturę na Uniwersytecie Jagiellońskim
- Zadania III etapu 65. krajowej Olimpiady Chemicznej

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2019 I ROK SZKOLNY 2018/2019 ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka *Prenumerata 2019* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- e-mail: szewczyk24@gmail.com ■ telefonicznie: 606 201 244 ■ listownie: Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty w 2019 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50

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.

Zamów prenumeratę przez Internet

www.aspress.com.pl/prenumerata-2019/

eprasa.pl 9b84e55623

Odkrycia w praktyce!



- ✓ Jak i dlaczego działa GPS?
- ✓ Jak wykorzystuje się niezwykle właściwości nanocząstek?
- ✓ Jak się numerycznie prognozuje pogodę?
- ✓ Jak z kwiatów czerpać energię elektryczną?
- ✓ Jak się bada ludzki mózg?
- ✓ Jak fizycy leczą raka?

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Formularz zamówienia na stronie: www.aspress.com.pl/specjalne/

eprasa.pl 9684e55623

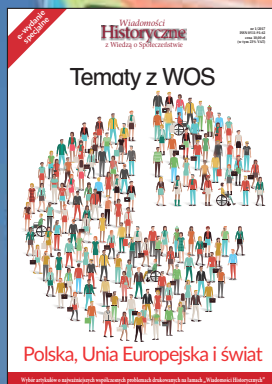
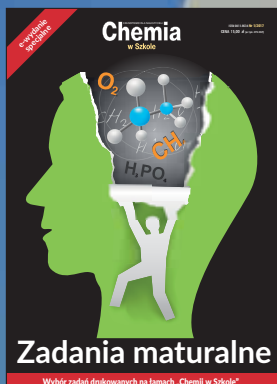
Wydania specjalne

(wersje elektroniczne – pliki PDF)

2018



2017



2016

