

## WŁAŚCIWOŚCI CIECZY JONOWYCH

Ciecze jonowe (ang. ionic liquids, IL) to związki zbudowane z jonów. Do cieczy jonowych zaliczane są także stopione sole, które są związkami jonowymi. Głównymi parametrami odróżniającymi ciecze jonowe od stopionych soli są: temperatura topnienia oraz lepkość. Związki o stosunkowo niskiej lepkości, które są ciekłe w temperaturze poniżej 100°C zaliczane są do cieczy jonowych. Wysoka temperatura topnienia, zwykle znacznie powyżej 100°C oraz duża lepkość charakteryzują stopione sole.

Ciecze jonowe są znane od dość dawna. Już w 1914 roku P. Walden opublikował pierwszy opis takiego związku -  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ , (temp. Topnienia-14°C), który otrzymał w reakcji protonowania etyloaminy kwasem azotowym(V). Jednak w tym czasie ciecze jonowe nie wzbudzały większego zainteresowania i dopiero w latach 90-tych XX w. zaczęto im poświęcać więcej uwagi. Obecnie ciecze jonowe są coraz szerzej stosowane jako środowisko reakcji Hecka, arylowania, Dielsa-Aldera, Friedla-Craftsa, w uwodornieniu, dimeryzacji, polimeryzacji, utlenieniu, hydroformylacji, itd. W reakcjach katalitycznych głównym celem zastosowania cieczy jonowych jako rozpuszczalników jest ułatwienie rozdzielenia katalizatora od produktów reakcji i stworzenie możliwości jego łatwego recyklingu. W ten sposób poprawia się efektywność wykorzystania katalizatora, co jest zgodne z zasadami zielonej chemii. Ponadto zastąpienie rozpuszczalnika organicznego cieczą jonową o znikomej prężności par sprawia, że układ staje się bardziej przyjazny dla środowiska.

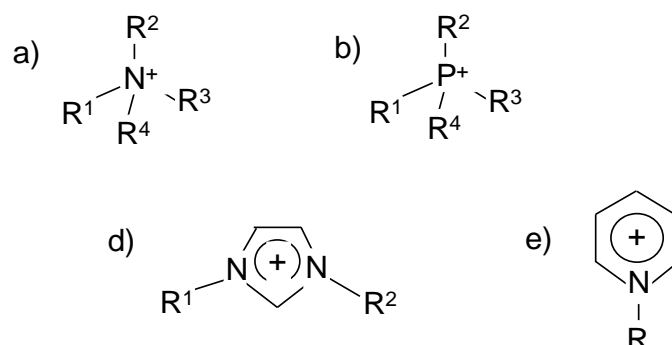
Ciecze jonowe i stopione sole mają szereg ciekawych właściwości fizykochemicznych, co sprzyja ich stosowaniu w syntezie chemicznej i w procesach katalitycznych. Do ważniejszych cech cieczy jonowych zaliczamy:

- szeroki zakres temperatur, w którym związki te pozostają w stanie ciekłym.
- niska prężność par, która powoduje mniejszą uciążliwość dla środowiska w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi (z powodu niskiej prężności par cieczy jonowych nie można destylować).
- szeroki zakres polarności - od związków mało do silnie polarnych w zależności od kationu i anionu. Ciecze jonowe mogą tworzyć układy dwufazowe z rozpuszczalnikami organicznymi lub z wodą.
- dobra mieszalność z różnymi związkami organicznymi, a co za tym idzie możliwość efektywnego prowadzenia reakcji katalitycznych.

- dobra rozpuszczalność gazów ( $H_2$ ,  $CO$  i  $O_2$ ). Właściwość ta umożliwia zastosowanie cieczy jonowych w procesach z użyciem reagentów gazowych, m.in.: uwodornienia, karbonylacji, hydroformylacji oraz utleniania.
- ciecze jonowe mogą reagować ze związkami metali przejściowych tworząc związki kompleksowe, np. związki jonowe typu  $[kation]_2[MX_4]$ .

Znikoma prężność par cieczy jonowych, wiążąca się bezpośrednio z ograniczeniem ich emisji do atmosfery, spowodowała ogromne zainteresowanie cieczami jonowymi jako „zielonymi” rozpuszczalnikami.

Właściwości cieczy jonowych (np. temperatura topnienia) zmieniają się znacznie w zależności od obecnych w nich kationów oraz anionów. Do kationów najczęściej spotykanych w cieczach jonowych należą kationy tetraalkiloamoniowe, tetraalkilfosfoniowe,  $N,N'$ -dialkylimidazoliowe i  $N$ -alkilopirydyniowe (rys.1). Jako aniony w cieczach jonowych stosowane są najczęściej aniony nieorganiczne:  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_2CO_2^-$  oraz  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , ale znane są także ciecze jonowe z anionami organicznymi.

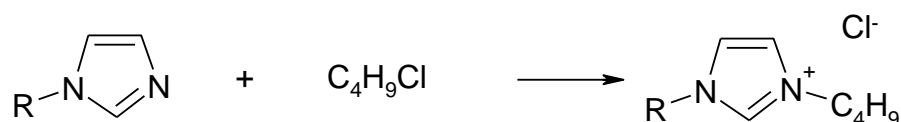


Rys. 1 Kationy stosowane w cieczach jonowych: a) tetraalkiloalkiloamoniowy, b) tetraalkilofosfoniowy, c)  $N,N'$ -alkiloimidazoliowy, d)  $N$ -alkilopirydyniowy.

## Otrzymywanie cieczy jonowych

Znane są trzy główne metody otrzymywania cieczy jonowych:

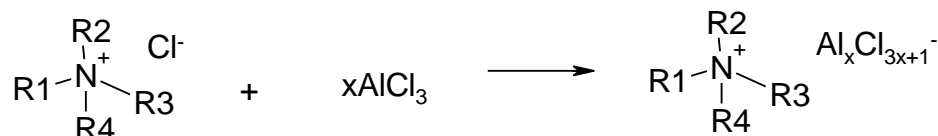
- 1) Reakcja Menshutkina pozwala otrzymać sole imidazoliowe w reakcji podstawionego imidazolu z halogenkiem alkilowym:



- 2) Wymiana anionu w cieczy jonowej na inne aniony. Na przykład anion chlorkowy można łatwo wymienić na anion tetrafluoroboranowy w środowisku wodnym, ale w tym samym środowisku bardzo trudno jest go wymienić na anion bromkowy czy jodkowy. Rozpuszczalność powstałego produktu w użytym rozpuszczalniku znacznie wpływa na wydajność procesu.



- 3) Reakcja czwartorzędowego chlorku amoniowego z  $\text{AlCl}_3$  (kwas Lewisa). Jest to proces silnie egzotermiczny, dlatego reakcja musi być prowadzona ostrożnie. Produkty reakcji są bardzo higroskopijne.



Nowe generacje funkcjonalizowanych cieczy jonowych zawierają aniony lub kationy o aktywności biologicznej, np. pochodna ibuprofenu, znane są także ciecze jonowe o właściwościach grzybobójczych czy bakterio-bójczych.

## Literatura

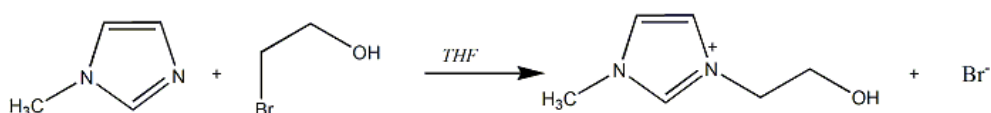
- [1] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J.H. Davis, Jr., R. D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, 31 1429-1436  
 [2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 3772-3789  
 [3] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 123-150  
 [4] J. Pernak, *Przemysł Chemiczny*, 2000, 79/5, 150-153  
 [5] A.M. Trzeciak, *Wiadomości Chemiczne*, 2006, 60, 819-843

## Ćwiczenie 1.

### Ciecz jonowa [enim]Br i kompleks kobaltu z solą amoniową

#### Wykonanie ćwiczenia

#### **Synteza cieczy jonowej – bromku 1-etanolo-3-metyloimidazoliowego [enim]Br**



Zmieszać 2 cm<sup>3</sup> (0.025 mol) 1-metyloimidazolu i 2.1 cm<sup>3</sup> (0.029 mol) 2-bromoetanolu w 40 cm<sup>3</sup> THF. Całość ogrzewać pod chłodnicą zwrotną (w temperaturze 66°C) przez 7 dni: synteza zostanie dokończona na drugich ćwiczeniach. Następnie mieszaninę reakcyjną należy umieścić w łaźni lodowej (lód + NaCl) na 45 minut. Wytrącone białe kryształy cieczy jonowej przemyć 5 porcjami po 5 cm<sup>3</sup> THF i wysuszyć w próżni. Zważyć produkt i obliczyć wydajność reakcji.

#### **Synteza [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]**

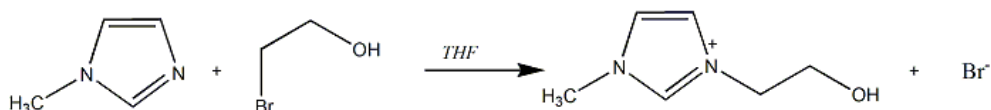
Rozpuścić 0.0025 mol CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O oraz 0.005 mol [Bu<sub>4</sub>N]Cl (związek higroskopijny) w 10 cm<sup>3</sup> etanolu. Ogrzewać w kolbce okrągłodennej na płaszczu grzejnym oddestylowując rozpuszczalnik do sucha. Powstaje olej. Ostudzić do temperatury pokojowej i dodać około 15 cm<sup>3</sup> toluenu. Mieszać do momentu otrzymania krystalicznego osadu. Osad przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć 5 cm<sup>3</sup> toluenu oraz wysuszyć na lejku Schotta. Zapisać równanie i obliczyć wydajność reakcji.

## Ćwiczenie 2.

### Reakcja $\text{CoCl}_2$ z cieczą jonową [enim]Br

#### Wykonanie ćwiczenia

#### **Synteza ciecchy jonowej – bromku 1-etanolo-3-metyloimidazoliowego [enim]Br**



Dokończenie syntezy z pierwszych zajęć: mieszaninę reakcyjną należy umieścić w łaźni lodowej (lód + NaCl) na 45 minut. Wytrącone białe kryształy ciecchy jonowej przemyć 5 porcjami po 5 cm<sup>3</sup> THF i wysuszyć w próżni. Zważyć produkt i obliczyć wydajność reakcji.

#### **Synteza [enim]<sub>2</sub>[CoBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]**

Rozpuścić 0.0025 mol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w 5 cm<sup>3</sup> acetonitrylu w naczyniu Schlenka. Do roztworu dodać 0.005 mol ciecchy jonowej [enim]Br. Całość mieszać na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Rozpuszczalnik odparować przy pomocy linii próżniowej. Na dnie zostaje związek w postaci oleju. Zwrócić uwagę na brak możliwości odparowania ciecchy jonowej. Zapisać równanie reakcji.

Ćwiczenie 3.

## **Ciecz jonowa jako czynnik ekstrahujący**

### **Wykonanie ćwiczenia**

#### ***Oczyszczanie cieczy jonowej***

W kolbce okrągłodennej należy umieścić 10 g chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Dodać 10 cm<sup>3</sup> octanu etylu i mieszać pod chłodnicą zwrotną przez 20 min. Usunąć rozpuszczalnik przez dekantację. Następnie dodać drugą porcję octanu etylu i powtórzyć ekstrakcję. Po usunięciu rozpuszczalnika odparować jego resztki pod zmniejszonym ciśnieniem jednocześnie stale ogrzewając ciecz jonową na łaźni.

UWAGA! Produkt jest silnie higroskopijny. Należy go chronić przed kontaktem z wodą i wilgocią.

#### ***Ekstrakcja kompleksu kobaltu z rozpuszczalnika organicznego za pomocą cieczy jonowej***

Przygotować 10 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w octanie etylu (rozpuszczalność  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  w temperaturze pokojowej wynosi jest niewielka i wynosi 1 g / 100 cm<sup>3</sup>). Następnie 5 cm<sup>3</sup> roztworu przelać do kolbki okrągłodennej zawierającej 1.04 g chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Zawartość kolbki wytrząsać przez 5 minut. Zaobserwować zmianę barwy i intensywności zabarwienia w obu fazach. Usunąć górną warstwę. Do pozostałej części dodać 2 cm<sup>3</sup> dichlorometanu. Zamierzyć widma elektronowe obu roztworów w zakresie od 300 do 750 nm. Zaproponować mechanizm zmiany zabarwienia, biorąc pod uwagę właściwości związków kobaltu(II).

Przygotować 10 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu  $\text{CoCl}_2$  w octanie etylu. Następnie 5 cm<sup>3</sup> roztworu przelać do kolbki okrągłodennej zawierającej 1.04 g chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego. Zawartość kolbki wytrząsać przez 5 minut. Zaobserwować zmianę barwy i intensywności zabarwienia w obu fazach. Usunąć górną warstwę. Do pozostałej części dodać 2 cm<sup>3</sup> dichlorometanu. Zamierzyć widma elektronowe obu roztworów w zakresie od 300 do 750 nm. Zaproponować mechanizm zmiany zabarwienia, biorąc pod uwagę właściwości związków kobaltu(II).

## Ćwiczenie 4.

### Termochromizm anionowych kompleksów miedzi

Termochromizm polega na odwracalnej zmianie barwy związku chemicznego pod wpływem zmiany temperatury, która powoduje przegrupowania atomów lub zmiany stanów elektronowych. W kompleksach halogenkowych miedzi(II) typu  $\text{CuX}_4^{2-}$  ( $\text{X}$  = anion halogenkowy) zmiana barwy może być związana ze zmianą geometrii: (pseudo)kwadrat  $\leftrightarrow$  (pseudo)tetraedr, która jest stosunkowo łatwa ze względu na niską barierę energetyczną procesu izomeryzacji. Szczególnie często zjawisko termochromizmu jest obserwowane w kompleksach typu  $[\text{R}_x\text{NH}_{4-x}]_2[\text{CuCl}_4]$  ( $x = 1, 2$ ), w których czynnikiem decydującym o zmianie geometrii kompleksu jest udział wiązań wodorowych  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  pomiędzy kationem amoniowym i ligandem chlorkowym związanym z jonem  $\text{Cu(II)}$ . Podwyższenie temperatury sprzyja osłabieniu wiązań wodorowych i ułatwia uzyskanie geometrii tetraedrycznej przez jon  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

### Wykonanie ćwiczenia

#### **Synteza $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{CuCl}_4]$**

Rozpuścić 0.0025 mol  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oraz 0.005 mol  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$  (związek higroskopijny) w 10  $\text{cm}^3$  etanolu. Ogrzewać w kolbce okrągłodennej na płaszczu grzejmym oddestylowując rozpuszczalnik do sucha. Powstaje olej. Ostudzić do temperatury pokojowej. Podgrzać olej na mieszadle magnetycznym i ponownie ochłodzić. Powtórzyć cykl grzania/chłodzenia dwukrotnie. Zaobserwować zmiany barwy związku. Wystudzony olej pozostawić przez kilkanaście minut do zestalenia, a następnie rozkruszyć powstałą fazę stałą. Zapisać równanie oraz obliczyć wydajność reakcji.

Ćwiczenie 5.

## **Kompleksy niku(II) z cieczeniami jonowymi**

### **Wykonanie ćwiczenia**

#### ***Synteza [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]***

Rozpuścić 0.0025 mol NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O oraz 0.005 mol [Bu<sub>4</sub>N]Cl (związek higroskopijny) w 10 cm<sup>3</sup> etanolu. Ogrzewać w kolbce okrągłodennej na płaszczu grzejnym oddestylowując rozpuszczalnik do sucha. Ostudzić do temperatury pokojowej i dodać około 15 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego. Mieszać do momentu otrzymania krystalicznego osadu. Osad przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć 5 cm<sup>3</sup> eteru dietylowego oraz wysuszyć na lejku Schotta. Uwaga! Związek jest higroskopijny. Obliczyć wydajność reakcji.

#### ***Synteza [bmim]<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]***

Rozpuścić 0.0025 mol NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O w 5 cm<sup>3</sup> acetonitrylu w naczyniu Schlenka. Do roztworu dodać 0.005 mol cieczy jonowej [bmim]Cl. Całość mieszać na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej przez 15 minut. Rozpuszczalnik odparować przy pomocy linii próżniowej. Na dnie zostaje związek w postaci oleju. Zwrócić uwagę na brak możliwości odparowania cieczy jonowej. Zapisać równanie reakcji.



## **ĆW. 6 POLIMERYZACJA METAKRYLANU METYLU PRZY UDZIALE ULTRADŹWIĘKÓW**

Spośród wielu rodzajów fal występujących w przyrodzie najłatwiej dostrzegalne są fale mechaniczne, których istnienie jest ściśle związane ze zjawiskami ruchu występującymi w ośrodkach sprężystych. Cechą charakterystyczną takiego ośrodka jest istnienie sił sprężystych wiążących cząstki, z których jest zbudowany. Wprowadzenie zaburzenia (wytrącanie cząsteczek z położenia równowagi) powoduje jego przenoszenie na kolejne, sąsiadujące warstwy wprawiając je w ruch drgający o określonej częstotliwości. Takie przenoszenie drgań nazywamy ruchem falowym (falą). Inaczej mówiąc ruch falowy związany z drganiami poszczególnych cząsteczek ośrodka sprężystego dookoła ich położenia równowagi polega na transporcie energii przez ośrodek.

Drgania i fale mechaniczne słyszalne dla ucha ludzkiego zajmują zakres pomiędzy 16 a 20 000 Hz. Fale akustyczne o częstotliwości mniejszej od 16 Hz nazywamy infradźwiękami, natomiast zakres pomiędzy 20 000 Hz a  $10^{10}$  Hz nosi nazwę ultradźwięków. Jedne i drugie nie są słyszalne dla ucha ludzkiego. Ultradźwięki można uzyskiwać wykorzystując następujące metody:

- mechaniczne - układy drgające (struny, płytki sprężyste, piszczałki). Wykorzystują one drgania samego tworzywa albo przepływ gazów czy cieczy. Typowe przykłady to syreny ultradźwiękowe i piszczałka Pohlmana-Janowskiego, wykorzystywana do wytwarzania rozmaitych emulsji w chemii i biotechnologii.
- termiczne - poprzez wyładowania elektryczne w płynach i gazach, poprzez ciągłe lub impulsowe podnoszenie temperatury przewodników prądu.
- magnetostrykcja - zmiana długości rdzenia elektromagnesu pod wpływem zmiennego prądu przepuszczanego przez solenoid nawinięty na ten rdzeń.
- odwrócenie efektu piezoelektrycznego - polega na doprowadzeniu do przeciwległych płaszczyzn kryształu kwarcu lub innego minerału szybko zmiennego napięcia elektrycznego. Prowadzi to do rozszerzenia lub skurczenia płytki i do powstania drgań o odpowiedniej częstotliwości.
- optyczne - laserem można wytworzyć fale sprężyste w szerokim zakresie częstotliwości ultradźwiękowych aż do zakresu hiperdźwiękowego.

W chemii ultradźwięki znalazły zastosowanie głównie do przyspieszania reakcji chemicznych. Na skutek podwyższenia energii ruchu cząsteczek, pod wpływem fal ultradźwiękowych występuje zmiana międzycząsteczkowych sił wiążących. Stosując ultradźwięki w chemii zaobserwować można trzy zasadnicze rodzaje ich działania:

- działanie mechaniczne. Jest ono spowodowane drganiami wysokiej częstotliwości lub wstrząsami cząstek i wykorzystywane w procesach emulgowania i rozpraszania.
- działanie cieplne. Temperatura środowiska będącego pod działaniem ultradźwięków wyraźnie wzrasta, co jest spowodowane adiabaticznymi maksimami ciśnienia i tarciem. W mieszaninach heterogenicznych można uzyskiwać szczególnie wysokie lokalne temperatury (tzw. punkty gorące).
- działanie fizykochemiczne. Ultradźwięki mogą odgrywać rolę pewnego rodzaju fizycznego katalizatora reakcji. W większości przypadków przebieg reakcji chemicznych zachodzących w cieczy będącej pod wpływem ultradźwięków nie zawierającej rozpuszczonych gazów nie ulega żadnej zmianie. Gaz rozpuszczony w cieczy tworzy w polu ultradźwiękowym mikroskopijne pęcherzyki. Pęcherzyki te podlegają periodycznym zmianom ciśnienia fali. Podczas gdy przebieg ultradźwięków o natężeniu 5 do 10 W/cm<sup>2</sup> powoduje w cieczy zmianę temperatury w granicach zaledwie kilku stopni, to w pęcherzykach gazowych przy ich kompresji adiabaticznej (np. do połowy objętości) zmiana temperatury w tych warunkach wynosi kilkaset stopni. Na podstawie tego można sądzić, że reakcje chemiczne wrażliwe na ultradźwięki przebiegają bądź w fazie gazowej pęcherzyków, bądź też w fazie ciekłej w miejscach jej zetknięcia z pęcherzykami. Małe przewodnictwo cieplne gazu powinno sprzyjać reakcjom w fazie gazowej, natomiast duże przewodnictwo - reakcjom w fazie ciekłej. Efekt cieplny powinien być tym większy, im większa jest różnica pomiędzy ściśliwością izotermiczną i adiabaticzną gazu pęcherzykowego.

W chemii koloidów ultradźwięki i krótkie fale dźwiękowe są stosowane od dawna. Umożliwiają one np. emulgowanie cieczy, otrzymywanie zawiesin ciał stałych, depolimeryzację makrocząsteczek itp. Fale akustyczne działać mogą jednak także koagulująco, np. na aero- i gazozole. Ponadto mogą przyśpieszać polimeryzację i wpływać na kinetykę reakcji chemicznych.

## Wykonanie ćwiczenia

Z metakrylanu metylu należy usunąć inhibitor polimeryzacji. W tym celu 12 cm<sup>3</sup> metakrylanu metylu wytrząsa się w rozdzielaczu z 20 cm<sup>3</sup> 0.1 M roztworu NaOH. Oddziela się warstwę wodną (dolna warstwa w rozdzielaczu), następnie dwukrotnie przemywa wodą destylowaną. Odczyn ostatniej warstwy wodnej powinien być obojętny.

W dwóch fiolkach odważyć po 0.05 g nadtlenku benzoilu, wprowadzić po 5 cm<sup>3</sup> metakrylanu metylu oczyszczonego wcześniej ze stabilizatora. Wymieszać do rozpuszczenia nadtlenku benzoilu.

Jedną z fiolek umieścić w łaźni wodnej w temperaturze 70°C, drugą w łaźni ultradźwiękowej równocześnie podgrzanej do temperatury 70°C. Po 20-30 minutach ogrzewania ciecz powinna przybrać konsystencję ciągliwej masy, a następnie zestalić się przechodząc w twardy, bezbarwny i przezroczysty produkt: polimetakrylan metylu.

Zważyć otrzymany produkt reakcji. Porównać przebieg procesu polimeryzacji metakrylanu metylu z udziałem ultradźwięków oraz bez ich zastosowania.

## ĆW. 7 RECYKLING GLINU Z ODPADÓW

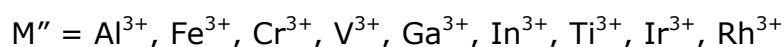
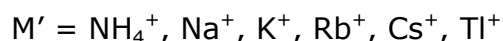
Glin jest drugim po żelazie metalem znajdującym praktyczne zastosowanie, co obrazuje zużycie  $18 \cdot 10^6$  ton w 1989 roku. Jest stosowany jako materiał konstrukcyjny w przemyśle i w transporcie, ponieważ jest lekki i odporny na korozję. Dobre przewodnictwo elektryczne uzasadnia zastosowanie glinu w przemyśle elektrycznym. W ostatnim czasie rośnie wykorzystanie glinu do wyrobu opakowań, szczególnie folii i puszek do napojów. Glin jest otrzymywany głównie z rud, w których występuje jako  $\text{Al}^{3+}$ . Redukcja  $\text{Al}^{3+}$  do  $\text{Al}^0$  wymaga dużego nakładu energii (ok. 260 GJ/t), przy czym wykorzystywana jest przede wszystkim energia elektryczna, ponieważ ani węgiel, ani tlenek węgla nie redukują glinu w zakresie temperatur do  $2000^\circ\text{C}$ , co wyklucza ich praktyczne zastosowanie.

Odzyskiwanie glinu z odpadów (recykling) jest uzasadnione znaczną oszczędnością energii, ponieważ odzyskanie 1 tony glinu z odpadów wymaga tylko 10 GJ energii, czyli 26 razy mniej niż wytworzenie glinu z rudy. Na wysypiskach śmieci spotyka się coraz większe ilości puszek aluminiowych po napojach, oznaczonych symbolami 41 ALU lub ALU, co ułatwia identyfikację materiału, z którego zostały wykonane.

W 1996 roku dzięki recyklingowi puszek aluminiowych odzyskano w Polsce 400 ton aluminium, czyli ok. 7% masy puszek wprowadzonych do obiegu. Dla porównania w świecie odzyskuje się ok. 55%, w Europie 37%, natomiast w Szwecji aż 91%. Puszki zawierają zwykle 98-99% glinu i mogą być po przetopieniu zwracane do ponownego obiegu.

Ćwiczenie pozwala poznać przykłady metod chemicznej utylizacji odpadów glinowych. Ich przeróbka chemiczna prowadzi do otrzymania czystych związków glinu jak np. ałun glinowo-potasowy otrzymywany w ćwiczeniu.

Ałuny – to sole podwójne siarczanów metali trój- i jednowartościowych o ogólnym wzorze  $\text{M}'\text{M}''(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , w których rolę metalu jedno- i trójwartościowego mogą spełniać następujące jony:



Dla glinu (promień jonu  $\text{Al}^{3+} = 57$  pm) są znane ałuny ze wszystkimi metalami  $\text{M}^1$ . Wielkość promieni jonowych decyduje także o rozpuszczalności

tych związków w wodzie. I tak rozpuszczalność ałunów dla określonego trój-dodatniego jonu metalu ( $M''$ ) maleje w szeregu:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  (natomiast temp. topnienia i ich trwałość wzrasta).

Kationy dwu dodatnie tworzą tzw. pseudo ałuny, np.  $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , które jednak mają odmienną strukturę. Wszystkie ałuny są *izomorficzne* i krystalizują w układzie regularnym o typie sieci NaCl. Cząsteczki wody krystalizacyjnej są rozmieszczone w sieci przestrzennej po sześć wokół każdego z kationów (oktaedryczne akwa jony  $[M^1(H_2O)_6]^+$  i  $[M^2(H_2O)_6]^{3+}$ ), a dodatkowo poprzez wiązania wodorowe spinają tetraedryczne jony siarczanowe(VI).

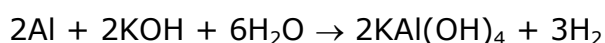
Ałuny odznaczają się łatwą zdolnością do krystalizacji z roztworów wodnych. Po ogrzaniu ałuny tracą wodę krystalizacyjną częściowo lub całkowicie. Najbardziej znany jest ałun glinowo-potasowy,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , znany w czasach starożytnych pod nazwą alumen (ang. alum, stąd wywodzi się nazwa metalu aluminium).

## Wykonanie ćwiczenia

### A. Otrzymywanie tetrahydroksoglinianu potasu $KAl(OH)_4$

0.27 g złomu aluminiowego pochodzącego z puszki po Coca Coli oznaczonej symbolem ALU (lub 41 ALU) wprowadzić do kolby stożkowej i dodać  $10\text{ cm}^3$  wodnego roztworu KOH o stężeniu 2 M.

Kolbę postawić na łaźni wodnej i ogrzewać ( $95^\circ\text{C}$ ) do momentu całkowitego rozpuszczenia złomu i zaprzestania wydzielania się pęcherzyków wodoru (ok. 10 minut).



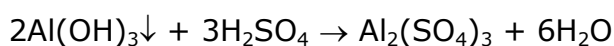
Powstały roztwór tetrahydroksoglinianu potasu przesączyć dwukrotnie przez gęsty sączek na lejku Büchnera, aby oddzielić zanieczyszczenia. Klarowny, bezbarwny roztwór podzielić na dwie równe części, z których należy otrzymać odpowiednio: ałun glinowo-potasowy i krzemian glinowy.

### B. Otrzymywanie ałunu glinowo-potasowego $KAl(SO_4)_2$

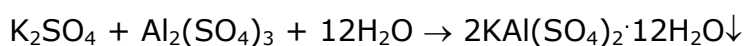
Roztwór tetrahydroksoglinianu potasowego  $KAl(OH)_4$  (połowa roztworu otrzymanego w części **A**) zagęścić na łaźni wodnej do połowy objętości. Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej, a następnie kroplami dodać wodny roztwór  $H_2SO_4$  o stężeniu 6 M, aż do uzyskania białego osadu  $Al(OH)_3$  zgodnie z reakcją:



Następnie naczynie z wytrąconym  $Al(OH)_3$  przenieść na łaźnię wodną ( $95^\circ\text{C}$ ) i ogrzewając kontynuować wkraplanie kwasu siarkowego, aż do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku glinowego w/g reakcji:

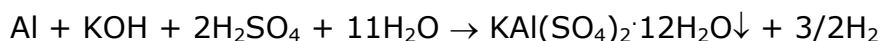


Otrzymany roztwór zawierający dwie sole:  $K_2SO_4$  i  $Al_2(SO_4)_3$  schłodzić na łaźni lodowej. W trakcie chłodzenia tworzy się biały, krystaliczny osad  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  zgodnie z reakcją:



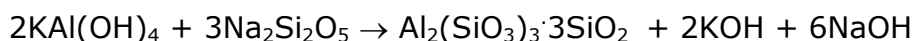
Kryształy przenieść na gęsty sącdek i czterokrotnie przemyć 60% roztworem EtOH - na lejku Büchnera i wysuszyć na sączku (wykorzystując pompkę wodną).

Obliczyć wydajność reakcji względem użytego glinu korzystając z sumarycznego równania reakcji:



### **C. Otrzymywanie krzemianu glinowego $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{SiO}_2$**

Do drugiej połowy roztworu tetrahydroksoglinianu potasu  $\text{KAl}(\text{OH})_4$  otrzymanego w części **A** ćwiczenia wprowadzić 3g roztworu wodnego szkła sodowego rozpuszczonego w 11 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór mieszać energicznie przy pomocy mieszadła magnetycznego. Już po chwili tworzy się biały, galaretowaty osad krzemianu glinowego w/g reakcji:



Przesącz znad osadu zadać jeszcze roztworem szkła wodnego dla sprawdzenia czy cały glinian przereagował. Uzyskany krzemian  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  dwukrotnie przemyć wodą przez dekantację, a następnie przesączyć i wstępnie i wysuszyć na lejku Büchnera. Wilgotny osad nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych pozostawić do wysuszenia do następnego dnia.

Obliczyć wydajność reakcji korzystając z podanego wyżej równania. Sprawdzić rozpuszczalność wszystkich otrzymanych związków w: 1 M HCl oraz 10<sup>-4</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a następnie sprawdzić obecność jonów Al<sup>+3</sup> w roztworze. Do 1 cm<sup>3</sup> obojętnego roztworu badanego dodać parę kropel 0.1%-owego roztworu aluminonu i wstawić próbkę do wrzącej łaźni wodnej na kilka minut. Czerwony lub różowy galaretowaty osad świadczy o obecności jonów Al.<sup>+3</sup>.

## ĆW. 8 PIRYTIONIAN CYNKU – ŚRODEK PRZECIWŁUPIEŻOWY

Przyczyny powstawania łupieżu nie zostały dotychczas jednoznacznie wyjaśnione. Przez długi czas uważano, iż główną przyczyną łupieżu jest obecność na skórze głowy mikroorganizmów, szczególnie drożdżaków z gatunku *Malassezia furfur*. Obecnie wiadomo jednak, że mikroorganizmy te stanowią naturalną mikroflorę zdrowej skóry głowy. Wiadomo także, iż chorobie tej towarzyszą:

- zwiększone wydzielanie sebum
- przyśpieszony rozwój mikroorganizmów na skórze głowy
- przyśpieszenie procesów mitotycznych w naskórku
- nieprawidłowy sposób rogowacenia nabłonka (parakeratoza)

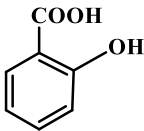
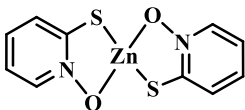
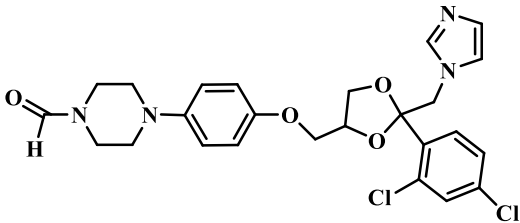
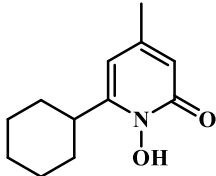
Składnik czynny środka przeciwłupieżowego powinien wykazywać aktywność w hamowaniu opisanych powyżej procesów powstawania łupieżu. Jednocześnie produkt nie może być toksyczny, powinien być trwały jako składnik środka kosmetycznego i nie powinien utrudniać kondycjonowania włosów.

Zależnie od działania substancji czynnej, preparaty przeciwłupieżowe zalicza się do leków dermatologicznych (ketokonazol, kortykosteroidy, klotrimazol) albo do kosmetyków. Najczęściej stosowanym składnikiem czynnym kosmetycznych środków przeciwłupieżowych jest pirytionian cynku(II) (1,1'-ditlenek-bis-(2-pirydylotio)cynk) (tabela 1). Związek ten szczególnie skutecznie działa na drożdżaki z gatunku *Malassezia furfur*. Dodatkowo normalizuje procesy mitotyczne naskórka, a tym samym zmniejszają szybkość złuszczenia się naskórka głowy.

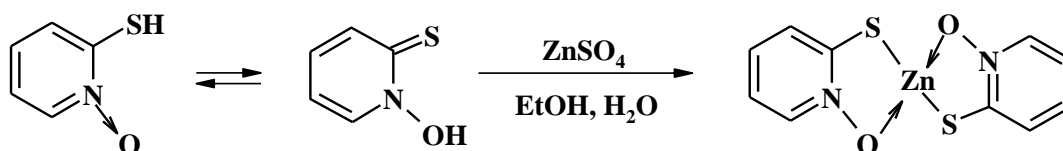
Pirytionian cynku(II) jest substancją stałą, nierozpuszczalną w wodzie i w wodnych roztworach substancji powierzchniowo czynnych. Stąd produkty oparte na pirytionianie cynku mają charakter zawiesin stabilizowanych przez koloidalne glinki, takie jak bentonit. Pod działaniem światła pirytionian cynku ulega rozkładowi, dlatego zawierające go preparaty powinny być pakowane w nieprzeźroczyste butelki. Pirytionian cynku ma stosunkowo dobre powinowactwo do włosów i skóry głowy. Po zastosowaniu w preparatach spłukiwalnych, (szampony) pewne ilości substancji aktywnej pozostają na skórze.



Tab. 1. Przykłady związków chemicznych najczęściej stosowanych w preparatach przeciwłupieżowych.

Nazwa	Struktura	Produkt handlowy
Kwas salicylowy		T-sal
Pirytionian cynku		<i>Head &amp; Shoulders</i> <i>Dandrex</i> <i>Sebulon</i> <i>Zincon</i>
Ketokonazol		<i>Nizoral</i>
Cyklopiroks		<i>Loprox</i>
Dwusiarczek selenu	SeS <sub>2</sub>	<i>Head &amp; Shoulders</i> <i>Senson Blue</i>

Synteza pirytionianu cynku polega na bezpośredniej reakcji 1-hydroksy-2-pirydynotyonu z rozpuszczalną solą cynku, w wyniku której tworzy się nierozpuszczalny związek koordynacyjny cynku (Schemat 1).



Schemat 1

## Wykonanie ćwiczenia

### **Synteza pirytionianu cynku(II)**

Przygotować wodny roztwór siarczanu(VI) cynku(II) przez rozpuszczenie 0.72g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  w  $75 \text{ cm}^3$  wody. Następnie do roztworu przy stałym mieszaniu dodać powoli przy użyciu wkraplacza alkoholowy roztwór 0.64g 1-hydroksy-2-pirydynotyonu w  $7.5 \text{ cm}^3$  etanolu. Wytrącony biały osad produktu odsączyć, przemyć kolejno wodą, zimnym metanolem (**niewielką ilością**, produkt jest częściowo rozpuszczalny w metanolu!) oraz eterem dietylowym, a następnie wysuszyć. Napisać reakcję i określić wydajność produktu.

Określić czystość związku za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC): przygotować osobno roztwory produktu i 1-hydroksy-2-pirydynotyonu w  $2 \text{ cm}^3$  mieszaniny chloroform/metanol (98/2, v/v).

Na płytkę pokrytą silikażelem nanieść za pomocą kapilary oba roztwory. Chromatogram rozwinąć stosując mieszaninę chloroform/metanol (98/2, v/v) jako eluent. W tym celu komorę chromatograficzną nasycić oparami eluenta poprzez pozostawienie zamkniętej komory z eluentem na ok. 30 min. Następnie włożyć płytkę i rozwijać do czasu dojścia czoła rozpuszczalnika na odległość 10-15 mm od górnej krawędzi płytki. Płytkę wyjąć i wysuszyć, następnie spryskać ją świeżo sporządzonym 0.09 M wodnym roztworem siarczanu(VI) żelaza(II). Po ok. godzinie tworzą się czarne plamy.

## **ĆW. 9 POCHŁANIANIE PROMIENIOWANIA UV PRZEZ OCHRONNE PRODUKTY KOSMETYCZNE**

Światło słoneczne obejmuje zakres promieniowania podczerwonego (IR,  $\lambda > 800$  nm), zakres światła widzialnego (VIS,  $\lambda = 400-800$  nm) oraz promieniowanie ultrafioletowe (UV,  $\lambda = 200-400$  nm).

Ze względu na działanie na skórę promieniowanie UV dzieli się na zakresy:

UV A (320-400nm)

UV B (285-320nm)

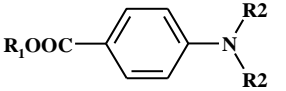
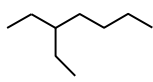
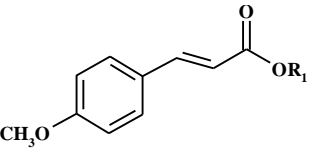
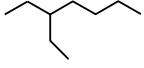
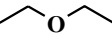
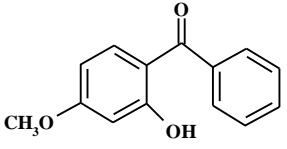
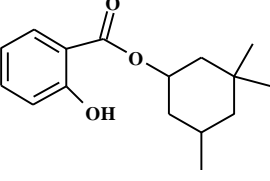
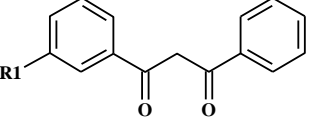
UV C (200-285nm)

Promieniowanie *UV C* jest szczególnie szkodliwe, jednak praktycznie nie dociera do powierzchni Ziemi, gdyż jest całkowicie pochłaniane przez warstwę ozonową. Promieniowanie *UV A* ma bezpośredni wpływ na proces brązowienia skóry, ponieważ stymuluje biosyntezę melanin, ciemnego pigmentu skóry. Stosuje się je klinicznie w leczeniu niektórych dolegliwości skóry, np. łuszczycy, jest także wykorzystywane do stymulowania wytwarzania witaminy D u pacjentów, którzy są uczuleni na preparaty z tą witaminą. W małych dawkach promieniowanie to nie jest szkodliwe. Promieniowanie *UV B* powoduje zaczerwienienie skóry, po którym następuje pigmentacja, czyli opalanie się. Nadmierne naświetlenie jest groźne dla skóry, gdyż promieniowanie to przenika w głębsze warstwy skóry, gdzie przyspiesza degenerację tkanki łącznej. Może również wpływać niekorzystnie na zawarty w komórkach skóry DNA. Tym niepożądanym skutkom zapobiega się przez ochronę skóry preparatami kosmetycznymi zawierającymi filtry, które pochłaniają fitotoksyczny zakres światła słonecznego (UV A i B).

We współczesnych kosmetykach stosuje się 2 grupy filtrów:

- filtry fizyczne, głównie tlenki tytanu(II) i cynku(II) chroniące przed UV B i częścią UV A.
- filtry chemiczne (absorbujące), związki chemiczne wytwarzane syntetycznie. Związki te należą do różnych grup chemicznych i charakteryzują się odpowiednią dla danej substancji szerokością spektralną. Pozwala to na zaszeregowanie ich odpowiednio do filtrów grupy UV A, UV B lub szerokozakresowych UV A+B (Tabela 1).

Tab. 1. Przykłady związków chemicznych najczęściej występujących w preparatach przeciwsłonecznych.

Kategoria	Struktura	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Nazwa handlowa	Zakres absorpcji λ <sub>max</sub> (nm)
Pochodne kwasu 4-aminobenzoesowego		H	H	PABA	283-289
			CH <sub>3</sub>	Escalol 507, Padimate O, Eusolex 6007	310 (UVB)
Pochodne kwasu 4-metoksycynamonowego				Parsol MCX, Neo-Heliopan AV	310 (UVB)
				Giv Tan F, Sun-Dare	310 (UVB)
2-hydrokso-4-metoksy-benzofenon		-		OMC	288-290 (UVB)
Pochodne kwasu salicylowego		-		Homosalate, HMS, Heliophan	309 (UVB)
Pochodne dibenzoilometanu		-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		Avobenzone, Parsol 1789	358 (UVA)
		-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Eusolex 8020	315 (UVA)

Filtry fizyczne dzięki upakowaniu cząsteczek w sieci działają jak mikrolustra odbijając promieniowanie UV.

Wspólną cechą filtrów chemicznych jest obecność grup funkcyjnych (chromoforów) zdolnych pochłaniać światło UV, co związane jest z obecnością zdelokalizowanych elektronów π. Po pochłonięciu przez elektrony walencyjne kwantów energii następuje przejście elektronów z poziomu podstawowego na poziom wzbudzony. Następnie elektrony będą dążyć do przejścia na poziom podstawowy oddając nadmiar energii. Im szybszy jest proces wzbudzenia i powrotu elektronów do stanu podstawowego tym większa zdolność pochłaniania promieniowania UV przez związek chemiczny.

Stopień ochrony przed rumieniotwórczym promieniowaniem UVB oznaczany jest na opakowaniach kosmetyków symbolem SPF (ang. *Sun*

*Protective Factor*). SPF oznacza stosunek ilości promieniowania UV powodującego oparzenie podczas stosowania filtra do ilości promieniowania powodującego taki sam stopień oparzenia bez jego zastosowania. Zgodnie z prawem Beer'a, im wyższe stężenie związku chemicznego absorbującego promieniowanie UV tym wyższy stopień pochłaniania promieniowania. Jednak zbyt duże stężenie może powodować odczyny alergiczne skóry, stąd w kosmetykach nowej generacji stosuje się jednocześnie kilka związków chemicznych, filtrów absorbujących i fizycznych.

Zdolność kosmetyku do ochrony przed promieniowaniem UVA oznacza jest wskaźnikami IPD lub PPD (ang. *Immediate Pigmentation Darkening* lub *Persistent Pigmentation Darkening*). Wskaźniki te wyznacza się z pomiaru wywołanej przez promieniowanie UVA opalenizny natychmiastowej (IPD) lub trwałej (PPD) uzyskanej po ekspozycji skóry bez i z zastosowaniem kosmetyku ochronnego.

## Wykonanie ćwiczenia

Przygotować 0.0001M roztwór 2-hydroksy-4-metoksy-benzofenonu (OMC) w n-propanolu w kolbie miarowej. W tym celu należy przygotować 0.001M roztwór w kolbie miarowej (25 cm<sup>3</sup>), a następnie wykorzystać go do otrzymania roztworu OMC o zadanym stężeniu.

0.002g kosmetyku ochronnego rozpuścić w zlewce w ok. 35 cm<sup>3</sup> n-propanolu. Mieszankę przesączyć, a następnie roztwór przenieść ilościowo do kolby miarowej (50 cm<sup>3</sup>) i uzupełnić do kreski n-propanolem.

Wykonać pomiar widma absorpcyjnego w zakresie 250-350 nm dla wszystkich roztworów, stosując n-propanol jako odnośnik. Przygotowane roztwory należy rozcieńczyć dziesięciokrotnie przed pomiarem.

Zbadać efektywność pochłaniania promieniowania UV wyrobów kosmetycznych o różnych współczynnikach SPF. Dla porównania przetestować produkty o jednakowym współczynniku SPF, ale różnych producentów. Wyznaczyć zakres maksymalnego pochłaniania promieniowania UV (nm) dla każdego z kosmetyków (tabela poniżej).

Porównać efektywność absorpcji UV wyrobów kosmetycznych z efektywnością pochłaniania UV 2-hydroksy-4-metoksy-benzofenonu.

Nazwa	SPF	Producent	Zakres absorpcji

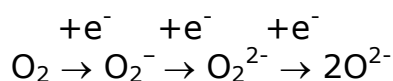
## ĆW. 10 WIĄZANIE DITLENU PRZEZ ZWIĄZKI KOBALTU

Tlen stanowi 21 % objętościowego powietrza, co umożliwia funkcjonowanie organizmów wykorzystujących tlen do oddychania. Pobrany w procesie oddychania tlen jest zużywany do spalania substancji organicznych i wytwarzania energii cieplnej. W procesie wiązania tlenu zasadniczą rolę odgrywa hemoglobina, która koordynuje cząsteczki tlenu do atomu żelaza i transportuje je z płuc do mięśni, gdzie oddaje tlen cząsteczkom mioglobiny. Magazynują one tlen do chwili, gdy stanie się on potrzebny w procesach metabolicznych.

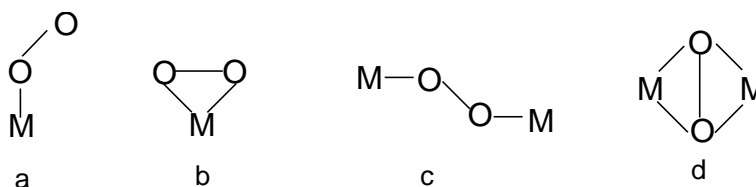
Tlen tworzy związki chemiczne ze wszystkimi pierwiastkami oprócz helu i neonu, ale obecność wolnego ditlenu w powietrzu dowodzi, że nie jest to bardzo reaktywny pierwiastek. Jednak reaktywność tlenu może znacznie wzrosnąć, jeśli zostanie on skoordynowany przez związek metalu przejściowego. Utworzone w ten sposób kompleksy tlenowe mogą znaleźć zastosowanie jako katalizatory reakcji utleniania związków organicznych.

W cząsteczce ditlenu występują 4 pary elektronowe na orbitalach wiążących i 1 para elektronowa na orbitalu antywiązącym. Obecność dwóch niesparowanych elektronów tłumaczy właściwości paramagnetyczne cząsteczki  $O_2$  i jej stwierdzony doświadczalnie moment magnetyczny odpowiadający obecności dwóch niesparowanych elektronów. Zgodnie z teorią TOM rząd wiązania cząsteczki  $O_2$  wynosi 2.

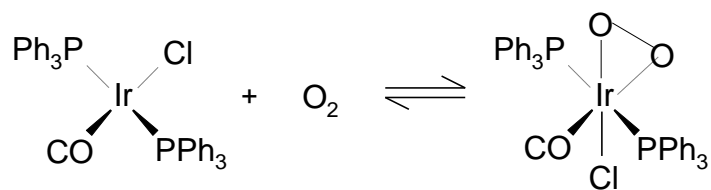
Ditlen może ulegać redukcji przyjmując elektrony na orbital  $\pi^*$  i znane są formy jonowe:



Metale przejściowe tworzą związki z ditlenem o różnej strukturze, w których tlen występuje w postaci jonu perokso ( $O_2^{2-}$ ) lub hiperokso ( $O_2^-$ ).



Reakcja wiązania ditlenu może być odwracalna jak w przypadku hemoglobiny lub kompleksu Vaski.

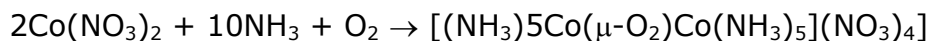
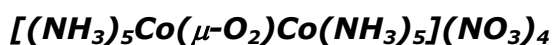


Przykładem aktywacji ditlenu przez kompleksy metali przejściowych są reakcje kompleksów kobaltu.



## Wykonanie ćwiczenia

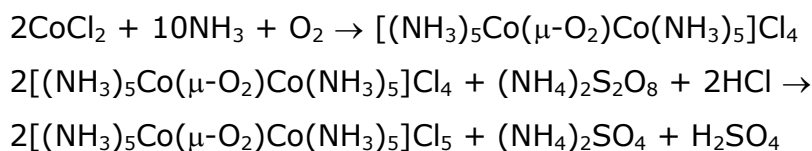
### **Synteza azotanu(V) $\mu$ -perokso-bis(pentaaminakobaltu)(4+)**



5 g (17 mmol) sześciowodnego azotanu kobaltu(II) rozpuścić w 10 cm<sup>3</sup> wody i dodać 25 cm<sup>3</sup> 15 M wodnego roztworu amoniaku. Mieszaninę schłodzić do temperatury +5 do +15°C i natleniać przez 1 godzinę, przepuszczając dość silny strumień tlenu. Po zakończeniu natleniania, do roztworu dodać 2 g (23.5 mmol) NaNO<sub>3</sub> rozpuszczonego w 5 cm<sup>3</sup> wody i kontynuować natlenianie powietrzem lub tlenem przez godzinę, utrzymując niską temperaturę mieszaniny. Wytrącone brązowe kryształy odsączyć, przemyć małą ilością 15 M roztworu amoniaku i na koniec alkoholem.

Właściwości kompleksu: związek krystalizuje z dwoma cząsteczkami wody i w stanie stałym ulega powolnemu rozkładowi, jest trwały jedynie w roztworze 7 M amoniaku (w środowisku kwaśnym ulega rozkładowi z wydzieleniem ditlenu). Kompleks jest diamagnetyczny, długość wiązania O-O wynosi 147 pm, a kąt Co-O-O ma wartość 113°.

### **Synteza chlorku $\mu$ -hiperokso-bis(pentaaminakobaltu)(5+)**



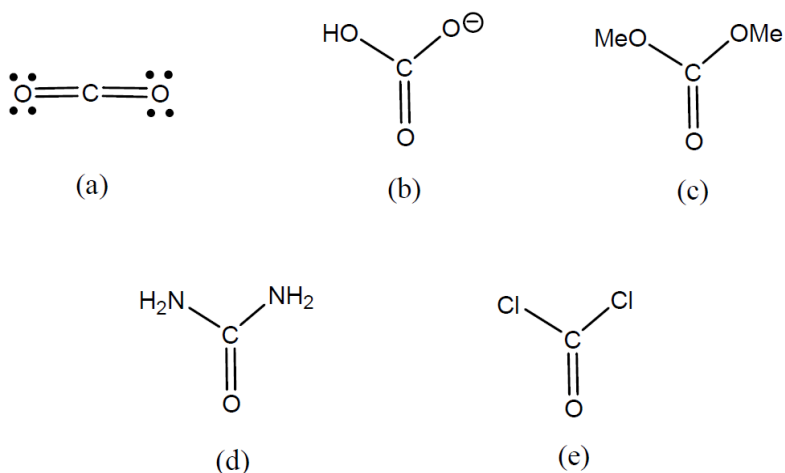
5 g CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (21 mmol) rozpuścić w 50 cm<sup>3</sup> wody, dodać 25 cm<sup>3</sup> 15 M wodnego roztworu amoniaku i ochłodzić mieszaninę do 0°C. Przez roztwór przepuścić dość silny strumień tlenu przez 45 minut. Następnie, w temperaturze 0°C dodać wychłodzony roztwór nadtlenodisiarczanu amonu 3 g (11.7 mmol), rozpuszczone w minimalnej ilości wody. Odstawić roztwór na 10 minut i po tym czasie dodać powoli, mieszając całość mieszadłem magnetycznym, wychłodzony

roztwór stężonego kwasu solnego, (temperatura powinna być utrzymywana ok. 0°C), aż do zakwaszenia roztworu (sprawdzać pH papierkiem uniwersalnym; potrzeba ok. 15 do 20 cm<sup>3</sup> stężonego roztworu HCl). Roztwór pozostawić w łaźni lodowej, aż do zakończenia krystalizacji. Zielono-niebieski produkt odsączyć i przemyć etanolem, oraz eterem etylowym.

W celu usunięcia jonów siarczanowych, rozpuścić produkt w minimalnej ilości 1 M HCl (ok. 160 cm<sup>3</sup>), w temperaturze 40°C i dodać roztwór 1.5 g (7.2 mmol) BaCl<sub>2</sub> rozpuszczonego w minimalnej ilości gorącej wody. Roztwór odstawić na 20-30 minut, a następnie ogrzać do 50°C i odsączyć osad siarczanu baru. Do filtratu dodać 10 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu solnego i ochłodzić aż do całkowitego wytrącenia osadu. Osad krystalizować przez rozpuszczenie w minimalnej ilości 0.1 M HCl, w temperaturze 40°C. Zielone kryształy suszyć na powietrzu (przemywanie alkoholem i eterem przyspiesza rozkład związku).

## ĆW. 11 POCHODNE KWASU WĘGLOWEGO – OTRZYMYWANIE MOCZNIKA

Dwutlenek (ditlenek) węgla  $\text{CO}_2$  jest bezwodnikiem kwasu węglowego  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . W roztworach wodnych wykazuje właściwości kwasowe, ale stężenie jonów wodorowęglanowych  $\text{HCO}_3^-$  i węglanowych,  $\text{CO}_3^{2-}$  jest bardzo małe. Kwas węglowy jest nietrwały i głównie występuje w postaci hydratowanych cząsteczek  $\text{CO}_2$ . W reakcji z zasadami  $\text{CO}_2$  reaguje jak dwuprotonowy kwas nieorganiczny i daje dwa szeregi soli: wodorowęglany i węglany (np.:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Kwas węglowy przypomina również swymi właściwościami kwasy organiczne, bo podobnie jak one tworzą estry, amidy (otrzymywane z soli amonowych kwasów) i pochodne halogenkowe, np. węglan dimetylu (dimetoksykarbonyl), mocznik (karbamid, diamidokarbonyl), lub fosgen (dichlorokarbonyl).



Rysunek 1. Ditlenek węgla (a) i pochodne kwasu węglowego: (b) jon wodorowęglanowy(1-), (c) węglan dimetylu, (d) mocznik, (e) fosgen.

Cząsteczka ditlenku węgla ma budowę liniową, z atomem węgla zajmującym pozycję centralną podczas, gdy pochodne kwasu węglowego mają budowę płaską z atomem węgla w trójkątnym otoczeniu innych atomów.

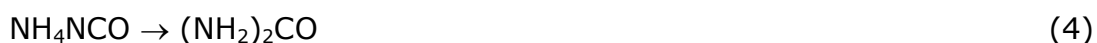
Dwutlenek węgla odgrywa również kluczową rolę w procesach przebiegających w przyrodzie tworząc cykl zamknięty obiegu  $\text{CO}_2$ . W procesach fotosyntezy (1) następuje wytwarzanie przez rośliny tlenu i węglowodanów  $[\text{CH}_2\text{O}]_n$  (cukrów, celulozy). Węglowodany i tlen z kolei są zużywane w procesach oddychania (2) przez organizmy żywe. Ponadto ditlenek węgla jest również wytwarzany w procesach fermentacji (3):



Dwutlenek węgla powstaje również w procesach spalania paliw (węgla, drewna, itp.) oraz rozkładu węglanów pochodzenia mineralnego. Jego stała zawartość w powietrzu (0.03% obj.) stanowi przedmiot troski, z powodu zjawiska efektu cieplarnianego.

Związek o nazwie zwyczajowej fosgen (dichlorokarbonyl), formalnie także pochodna kwasu węglowego, jest gazem silnie trującym, wytwarzanym w reakcji tlenku węgla z chlorem, który z kolei może reagować z amoniakiem dając mocznik. W reakcji z wodą ulega hydrolizie i daje kwas węglowy i chlorowodór. Związek ten był używany jako gaz bojowy w okresie I Wojny Światowej. Fosgen znajduje wciąż spore zastosowanie w przemyśle jako substrat do wytwarzania tworzyw poliwęglanowych oraz poliuretanowych.

Mocznik jest wydalany z organizmów żywych jako końcowy produkt metabolizmu białek. Mocznik jest produkowany przemysłowo na dużą skalę jako cenny nawóz sztuczny w rolnictwie, ale także jako surowiec do wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehydowych. Związek ten jest wytwarzany w reakcji amoniaku i ditlenku węgla prowadzonej przy wysokim ciśnieniu (10 – 20 MPa) i podwyższonej temperaturze (160 – 200°C). Mocznik ma właściwości słabo zasadowe i tworzy sole z kwasami. W obecności kwasów i zasad ulega hydrolizie dając amoniak oraz odpowiednio dwutlenek węgla, bądź węglan. Z kwasem azotowym(III) rozpada się na dwutlenek węgla i diazot. Z mocznikiem związany jest pewien rozdział historii rozwoju chemii, a mianowicie był to pierwszy związek pochodzenia organicznego otrzymany na drodze syntezy chemicznej. W początkach XIX w. przed odkryciem Wöhlera (1828 r.) uważano, że substancje pochodzenia zwierzęcego i roślinnego (m.in. mocznik) zwane organicznymi nie mogą być otrzymane w laboratorium. Wöhler badając właściwości cyjanianów i piorunianów stwierdził, że podczas ogrzewania cyjanianu amonu otrzymał mocznik, który jest izomerem strukturalnym (konstytucyjnym) nieorganicznego związku wyjściowego (4).

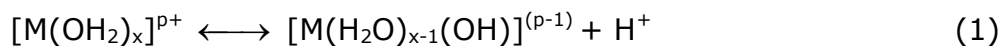


## Wykonanie ćwiczenia

W parownicy zmieszać roztwory 5 g (0.077 mola) cyjanianu sodu  $\text{NaCN}$  w 20  $\text{cm}^3$  wody i 6.3 g siarczanu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  w 35  $\text{cm}^3$  wody. Całość umieścić na gorącej łaźni wodnej (95 – 98°C), w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego mieszaninę powoli odparować do sucha, twardniejącą powierzchnię kruszyć mieszając bagietką. Suchą pozostałość przenieść do kolby o pojemności 100  $\text{cm}^3$  zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną. Do pozostałości dodać niewielką ilość absolutnego alkoholu etylowego lub metylowego (ok. 15  $\text{cm}^3$ ) i ogrzewać łagodnie do wrzenia przez ok. 10 minut celem ekstrakcji mocznika. Gorącą mieszaninę przesączyć na sączku bibułowym (na lejku Büchnera). Pozostałość z sączka poddać ponownej ekstrakcji alkoholem na gorąco w sposób podobny. Pozostały osad na koniec przemyć gorącym alkoholem. Połączone przesącze ochłodzić w mieszaninie ziębiącej lodu i soli, powodując krystalizację surowego mocznika. Kryształy odsączyć, wysuszyć na powietrzu i zważyć. Zapisać równanie reakcji, obliczyć wydajność w przeliczeniu na ilość użytego cyjanianu sodu. Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

## ĆW. 12 WĘGLANOWE I SIARCZANOWE KOMPLEKSY KOBALTU(III)

W roztworach wodnych większość jonów metali występuje w postaci akwakompleksów,  $[M(H_2O)_x]^{+n}$ , które w wyniku oddysocjowania protonu przechodzą w kompleksy hydroksylowe (1).



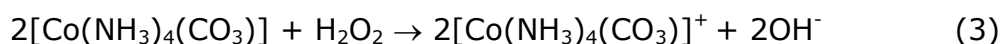
Zarówno akwakompleksy jak i akwahydroksylowe kompleksy metali łatwo reagują z  $CO_2$  i  $SO_2$  w wyniku czego powstają węglanowe i siarczanowe(IV) kompleksy. Reakcja kompleksu hydroksylowego z  $CO_2$ , w wyniku której powstaje kompleks węglanowy, jest jedną z najprostszych metod wiązania cząsteczki  $CO_2$ . Ligand  $CO_3^{2-}$  w kompleksach metali może być związany do metalu przez jeden lub dwa atomy tlenu, czyli jedno- lub dwukleszczowo (rys. 1). Zjawisko ambidentności występuje także dla innych ligandów i jest powodem występowania izomerii wiązaniowej dla kompleksów metali przejściowych.



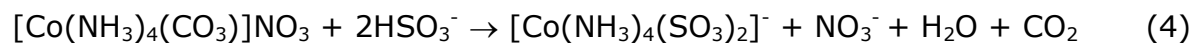
Rysunek 1. Sposoby koordynacji jonu węglanowego

Ligand siarczanowy(IV) jest najczęściej związany jednokleszczowo (atomem donorowym jest siarka lub tlen), ale niekiedy może być również związany dwukleszczowo za pomocą siarki i tlenu.

Ważną reakcją akwakompleksów jest przyłączenie anionu. W ten sposób, wychodząc od prostych akwajonów, można otrzymać nowe kompleksy. Takim przykładem jest synteza kompleksu  $[Co(NH_3)_4(CO_3)]NO_3$ . W pierwszym etapie reakcji następuje podstawienie (*substytucja*) ligandów akwa przez  $NH_3$  oraz  $CO_3^{2-}$  w sferze koordynacyjnej  $Co(II)$  i może być opisana równaniem (2). Następnie  $Co(II)$  jest utleniany przez  $H_2O_2$  do  $Co(III)$  według reakcji (3).

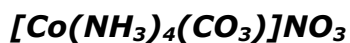


Ligand  $\text{CO}_3^{2-}$  w kompleksie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]^+$  jest związany dwukleszczowo. Zarówno  $\text{CO}_2$  i  $\text{SO}_2$  jak i aniony  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_3^{2-}$  są ligandami słabymi i w związkach kompleksowych nie mogą podstawiać ligandów silniejszych, np.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ . Możliwe jest natomiast podstawienie słabszego liganda  $\text{CO}_3^{2-}$  przez silniejszy ligand  $\text{SO}_3^{2-}$ , którego przykładem jest reakcja wykonywana w ćwiczeniu (4). W tym kompleksie ligand  $\text{SO}_3^{2-}$  jest związany jednokleszczowo (terminalnie).



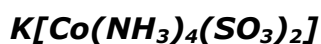
## Wykonanie ćwiczenia

### Synteza kompleksu węglanowego



Do zawiesiny 10 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  w 30 cm<sup>3</sup> wody dodać 25 cm<sup>3</sup> stężonego wodnego roztworu amoniaku (25%). Do uzyskanego roztworu mieszanego mieszadłem magnetycznym dodać roztwór 5 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  w 5 cm<sup>3</sup> wody. Następnie, kontynuując mieszanie dodawać kroplami 12.5 cm<sup>3</sup> 3% wodnego roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Po wkropleniu całej ilości  $\text{H}_2\text{O}_2$  brązowy roztwór umieścić w krystalnicy i ogrzewając na mieszadle magnetycznym odparować około połowę roztworu utrzymując temperaturę około 95 – 98°C. Podczas zagęszczania do roztworu dodawać małymi porcjami 2.5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  w równych odstępach czasu. Zatężony roztwór oziębnić w łaźni lodowej i przyspieszyć krystalizację przez dodanie ok. 20 – 30 cm<sup>3</sup> metanolu (do zmętnienia roztworu). Fioletowo-różowy osad odsączyć, przemyć metanolem i wysuszyć.

### Synteza kompleksu siarczanowego



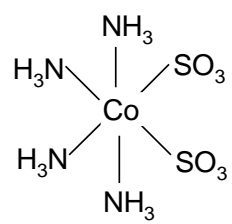
Do 1 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]\text{NO}_3$  w 10 cm<sup>3</sup> wody dodać zawiesinę 2 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  w 5 cm<sup>3</sup> wody. Po chwili, po lekkim podgrzaniu, z roztworu wypada żółto-brązowy osad produktu, który należy odsączyć, przemyć metanolem i wysuszyć.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  używany w tej syntezie hydroлізуje w wodzie z utworzeniem jonu  $\text{HSO}_3^-$  (5), a w środowisku kwaśnym z wydzieleniem  $\text{SO}_2$  (6).



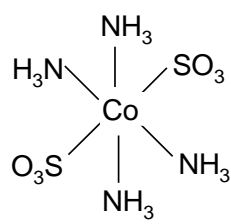
Kompleks siarczanowy  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]$  występuje w postaci dwóch izomerów: brązowego *cis* i żółtego *trans* (rys. 2).

Zapisać równania reakcji i obliczyć wydajność produktów. Preparaty wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.





cis



trans

*Rysunek 2. Sposoby koordynacji jonu węglanowego*