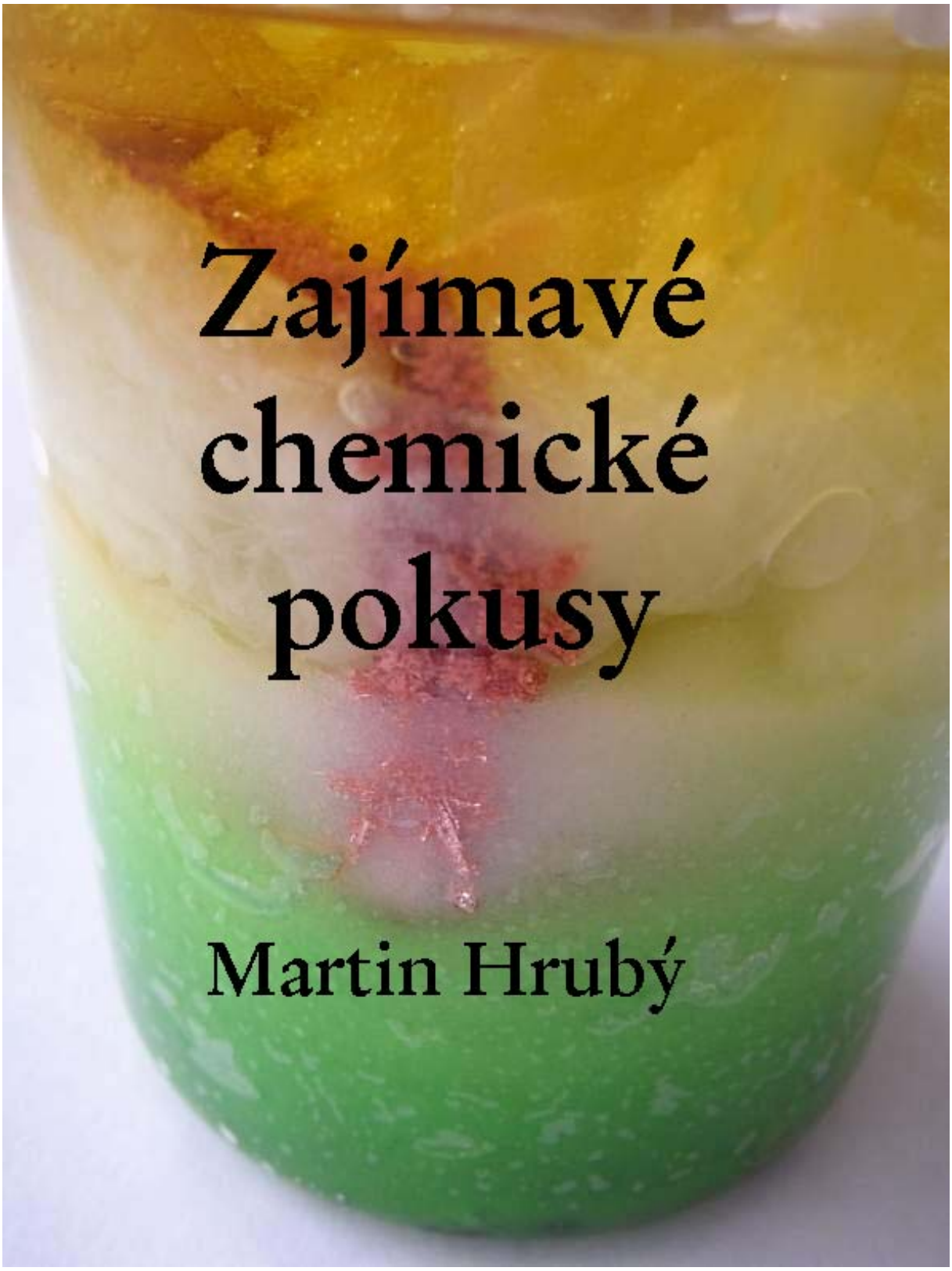


Zajímavé chemické pokusy

Martin Hrubý

Verze 2.0

Volně ke stažení na http://www.chempok.wz.cz/

Kontaktní email:
chempok@centrum.cz

Obsah

Předmluva *3*
1. Vzájemné reakce kationtů a aniontů *4*
2. Velké krystaly kovů *8*
3. Tepelný rozklad pevných látek *10*
4. Samozápalné látky *14*
5. Traubeho buňky *17*
6. Fluorescence a fosforescence *20*
7. Chromatografie *22*
8. Katalyzátory *25*
9. „Chytré“ materiály *28*
10. Organické kyseliny *30*
11. Reakce bromu a jódu s organickými sloučeninami *33*
12. Alkaloidy *36*
13. Rostlinné fenoly *43*
14. Sacharidy sladké i nesladké *48*

Předmluva

Pokud si pokusím vzpomenout, jak jsem vlastně začal se svým zájmem o chemii, nevybaví se mi ani tak celá řada (bezesporu skvělých) knížek s teorií, ale především moje vlastní pokusy v domácí laboratoři, posléze na chemických kroužcích a dalších působištích včetně toho současného na Ústavu makromolekulární chemie Akademie věd České republiky. Především to bylo to, že nějaký pokus dopadl jinak, než jsem původně čekal, co mě motivovalo k zamyšlení *proč*.

Rozhodl jsem se proto sepsat knížku pokusů jako návodů k provedení i zamyšlení, pokusů, které mě nejvíce zaujaly a které považuji i za hezké a atraktivní. Je zamýšlena především jako inspirace pro nadšence pro chemii, pro chemické kroužky, ale i pro zpestření výuky chemie hlavně na středních školách a gymnáziích, kde je třeba předvést, že chemie není jen o převedení vzorce na název a naopak. Protože jsem v některých jiných takto koncipovaných knihách narazil na řadu pokusů, které nefungovaly, snažil jsem se důsledně dodržet, abych všechny pokusy v této knize vyzkoušel sám či za asistence studentů „svého“ chemického kroužku na Stanici přírodovědců Praha. I proto je tato knížka doplněna fotodokumentací tam, kde jsem to považoval za účelné, třeba i jako „reklamu“ na daný pokus. Tato knížka je i určitým poděkováním těm nadšencům, kteří mi nejvíce pomohli na mojí cestě k chemii, jmenovitě zejména ing. Janu Rosmusovi, ing. Vlastimilu Michalcovi, Růženě Strakové, prom. chem., ing. Karlovi Stránskému, CSc., ing. Milanu J. Benešovi, CSc., a prof. Ing. Karlu Ulbrichovi, DrSc. I proto jsem se rozhodl tuto knížku dát k dispozici zdarma ke stažení na Internet, aby byla dostupná všem, kdo o to bude stát.

Dík dále patří mým přátelům, Mgr. Petru Cíglerovi a Mgr. Petru Holzhauserovi, za cenné připomínky k rukopisu.

Budu vděčný za všechny připomínky, komentáře a náměty k tomuto tématu.

Tuto knihu lze šířit neomezeně bezúplatně či jen za úhradu ceny média na libovolném médiu, či ji nebo její část použít pro vzdělávací účely. Použití knihy nebo jejích částí jako součásti jiných dokumentů je vázáno výslovným písemným či e-mailovým souhlasem autora. Všechny zde uvedené pokusy musí být prováděny pod dozorem osoby starší 18 let a autor nenese žádnou odpovědnost za případné způsobené škody.

Kapitola 1

Vzájemné reakce kationtů a aniontů

Soli jsou tvořeny kationty a anionty, které jsou v roztocích solí ve vodě disociovány a volně pohyblivé, takže například roztok 1 molu chloridu sodného a 1 molu dusičnanu draselného ve vodě doplněný vodou na 5 litrů nejde odlišit žádným způsobem od roztoku připraveného rozpuštěním 1 molu dusičnanu sodného a 1 molu chloridu draselného ve vodě a doplněným vodou na 5 litrů. Jestliže je však nějaká sůl špatně rozpustná nebo nerozpustná, pak je posouvána rovnováha v takovém roztoku v její prospěch, protože dojde k vysrážení, které odstraní část takové soli z roztoku. Některé sraženiny mají charakteristické vlastnosti (barva aj.), takže jejich tvorbu lze použít k důkazu příslušných iontů. To se často hodí nejen pro analýzu neznámého vzorku, ale i například když vám v domácí laboratoři myš sežere nálepku na lavičce s bílou krystalickou látkou a vy se snažíte uhádnout, co je uvnitř (vlastní zkušenost autora), nebo třeba na tzv. „tajné inkousty".

Tajné inkousty spočívají v tom, že napíšete text na papír štětcem namočeným v roztoku bezbarvé nebo jen slabě zbarvené soli (optimální koncentrace je cca 2 - 5 %), takže po zaschnutí text není vidět a je nečitelný pro člověka, který neví, jakou látkou byl text napsán. Informovaný adresát pak takový papír potře vatou nebo postříká roztokem jiné soli (optimální koncentrace je rovněž cca 2 - 5 %), který reaguje se solí v „inkoustu" za vzniku barevné sraženiny (při tvorbě barevných roztoků může dojít k rozpití), a text se tím zviditelní. Samozřejmě lze použít i jiné látky než soli, některé osvědčené kombinace pro tajné inkousty jsou v následující tabulce (barva pole udává barvu po vyvolání):

Inkoust	Barva	Poznámka
$FeCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	vzniklé barvivo se nazývá berlínská modř
$FeSO_4$	$K_3[Fe(CN)_6]$	vzniklé barvivo se nazývá berlínská modř
$AgNO_3$, Hg^{2+} sůl, Pb^{2+} sůl, Cu^{2+} sůl	Na_2S nebo $(NH_4)_2S$	
Cd^{2+} sůl	Na_2S nebo $(NH_4)_2S$	vzniklé barvivo se nazývá kadmiová žluť
$FeCl_3$	KSCN	barevný roztok, velmi intenzívní zabarvení
fenolftalein v ethanolu	NaOH	acidobazický indikátor, barevný roztok
vodný roztok škrobu	$KI + I_2$	škrob rozpouštět za horka

Možné improvizace: Roztok chloridu železitého se užívá jako leptadlo tištěných spojů, heptahydrát síranu železnatého lze koupit v drogerii jako „zelenou skalici", hexakyanoželeznatan draselný se nazývá žlutá krevní sůl, hexakyanoželezitan draselný se nazývá červená krevní sůl, pentahydrát síranu měďnatého lze koupit v drogerii jako „modrou skalici", roztok jódu v jodidu draselném lze nahradit Jodisolem nebo Joxem z lékárny, škrob lze koupit v potravinách pod názvem Solamyl®.

V tabulce na následujících stranách jsou reakce vybraných kationtů s vybranými činidly, které mají analytický význam, a za tabulkou jsou pod příslušnými čísly uvedeny poznámky s dalšími údaji. Barva pole udává barvu příslušného vzniklého roztoku nebo sraženiny. Protože v některých případech dojde při nadbytku činidla k opětovnému rozpuštění sraženiny na komplexní sůl, jsou uvedeny i reakce v nadbytku činidla. Je třeba poznamenat, že ve zředěnějších roztocích se některé rozpustnější sraženiny nevylučují. Roztoky sulfidů musí být čerstvě připravené, starší roztoky obsahují vlivem alkality a vzdušného oxidu uhličitého uhličitany.

Kationty	V nadbytku	Činidlo								
		H_2S	$(NH_4)_2S$	NaOH	NH_4OH	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	I^-	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	CrO_4^{2-} [1]
Ag^+ [2]	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	roztok [2]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
Pb^{2+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [4]	sraženina	sraženina [5]
	činidla	sraženina	sraženina	roztok [3]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [4]	sraženina	sraženina [5]
Hg_2^{2+} [6]	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
Hg^{2+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [7]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina	roztok [8]	sraženina	sraženina
Cu^{2+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina [9]	sraženina [9]	sraženina [11]	sraženina [12]	sraženina [13]	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina [9]	roztok [10]	sraženina [11]	sraženina [12]	sraženina [13]	sraženina	sraženina
Cd^{2+}	kationtu	sraženina [14]	sraženina [14]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok
	činidla	sraženina [14]	sraženina [14]	sraženina	roztok	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok
Bi^{3+} [15]	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [16]	sraženina	sraženina
Sn^{4+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [17]	sraženina [17]
	činidla	sraženina	roztok	roztok	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [17]	sraženina [17]
Sb^{3+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok [18]	sraženina [17]	sraženina [17]
	činidla	sraženina	roztok	roztok	sraženina	sraženina	sraženina	roztok [18]	sraženina [17]	sraženina [17]
Ni^{2+} [19]	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
Fe^{2+}	kationtu	roztok	sraženina	sraženina [20]	sraženina [20]	sraženina [20]	sraženina [21]	roztok	sraženina [22]	sraženina
	činidla	roztok	sraženina	sraženina [20]	sraženina [20]	sraženina [20]	sraženina [21]	roztok	sraženina [22]	sraženina
Fe^{3+} [23]	kationtu	sraženina [24]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [25]	sraženina [26]	sraženina
	činidla	sraženina [24]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina [25]	sraženina [26]	sraženina
Co^{2+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
Zn^{2+}	kationtu	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
	činidla	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
Mn^{2+} [27]	kationtu	roztok	sraženina	sraženina [28]	sraženina [28]	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina
	činidla	roztok	sraženina	sraženina [28]	sraženina [28]	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	sraženina

Kationty	V nadbytku	Činidlo								
		H_2S	$(NH_4)_2S$	NaOH	NH_4OH	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	I^-	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	CrO_4^{2-} [1]
Al^{3+}	kationtu	roztok	sraženina [29]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina [17]
	činidla	roztok	sraženina [29]	roztok [30]	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina [17]
Cr^{3+}	kationtu	roztok	sraženina [29]	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina
	činidla	roztok	sraženina [29]	roztok	roztok	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina
Ba^{2+} a Sr^{2+} [31]	kationtu	roztok	roztok	roztok [32]	roztok [32]	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina
	činidla	roztok	roztok	roztok [32]	roztok [32]	sraženina	sraženina	roztok	roztok	sraženina
Ca^{2+} [31]	kationtu	roztok	roztok	sraženina [33]	roztok [32]	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok
	činidla	roztok	roztok	sraženina [33]	roztok [32]	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok
Mg^{2+}	kationtu	roztok	roztok	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok
	činidla	roztok	roztok	sraženina	sraženina	sraženina	sraženina	roztok	sraženina	roztok

Poznámky:

[1] Chromany jsou jedovaté a silně karcinogenní (rakovinotvorné); v kyselém prostředí přecházejí ze žlutého chromanu na oranžový dichroman $Cr_2O_7^{2-}$.
[2] Sloučeniny stříbra na světle tmavnou vyredukovaným stříbrem; typická je dále reakce s chloridy (bílá sraženina), bromidy (světle žlutá sraženina), jodidy (žlutá sraženina) a arseničnanem (čokoládově hnědá sraženina).
[3] Tvoří se trihydroxoolovnatan $[Pb(OH)_3]^-$.
[4] Sraženina jodidu olovnatého je, podobně jako sraženiny dalších halogenidů olovnatých, rozpustná v horké vodě a po pomalém ochlazení se vyloučí v nádherných zlatolesklých lístcích.
[5] Sraženině se říká chromová žluť.
[6] Sraženiny rtuťných sloučenin jsou často černé i proto, že jde o sraženinu příslušné rtuťnaté soli obarvenou vyloučenou rtutí vzniklou disproporcionací Hg_2^{2+} na Hg^0 a Hg^{2+}. Další charakteristickou reakcí je tvorba málo rozpustné sraženiny chloridu rtuťného (kalomelu).
[7] Tzv. "bílý precipitát" dříve užívaný v medicíně, $[HgCl(NH_2)]$.
[8] Podle poměru vzniká směs trijodo- a tetrajodortuťnatanu, užívaná jako tzv. Nesslerovo činidlo pro důkaz amonných iontů.
[9] Hydroxid měďnatý zahřátím suspenze ztrácí vodu a přechází na černý oxid měďnatý.
[10] Roztok obsahuje temně modrý tetraamminměďnatý ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.
[11] Sraženina má složení $Cu(OH)_2.CuCO_3$.
[12] Arsenitan je zelený a nazývá se svinibrodská zeleň.
[13] Ve skutečnosti bílá sraženina jodidu měďného Cu_2I_2 obarvená nahnědo jódem, jak se snadno přesvědčíte přilitím benzínu, do kterého se vytřepe jód červenofialovou barvou; do kyslíkatých rozpouštědel, jako je diethylether, se jód vytřepává za vzniku hnědého zabarvení. Bromidy reagují podobně jako jodidy, chlorid tvoří v nadbytku zelený tetrachloroměďnatan.

[14] Sulfid kademnatý (kadmiová žluť) je polovodič a byl, kromě využití v barvách, využíván i pro konstrukci prvních typů slunečních fotočlánků. Podobně se chová i sulfid olovnatý. Některé příbuzné polovodiče, zejména selenid kademnatý, jsou ve formě nanočástic využívány v moderních technologiích jako tzv. kvantové tečky („quantum dots“).
[15] Specifickým důkazem vizmutitých solí je tvorba žlutého rozpustného komplexu s thiomočovinou (lze sehnat jako čistič stříbrných předmětů v drogerii).
[16] Vodný roztok tetrajodovizmutitanu je tzv. Dragendorffovo činidlo na rostlinné alkaloidy (viz dále).
[17] Sráží se produkty hydrolýzy.
[18] Antimoničná sůl oxiduje jodid na jód.
[19] Specifickým důkazem je tvorba růžovočervené sraženiny s dimethylglyoximem (Čugajevovým činidlem).
[20] Postupně hnědne oxidací vzdušným kyslíkem na hydroxid-oxid železitý.
[21] Postupně zelená oxidací vzdušným kyslíkem na železitou sůl.
[22] Modrá barva je způsobena tvorbou berlínské modři s železitou solí, která je vlivem oxidace vzduchem v železnaté soli prakticky vždy přítomna.
[23] Dalšími specifickými reakcemi železitých solí je tvorba temně modrého zabarvení s tříslovinou taninem ("duběnkový inkoust", viz dále), odbarvení roztokem fluoridu (vzniká hexafluoroželezitan) a tvorba krvavě červeného komplexu s thiokyanatanem (rhodanidem) draselným, která je mimořádně citlivá a lze ji použít např. i k odhalení stop thiokyanatanu ve slinách kuřáků (lze tak odhalit kuřáka i několik desítek minut po vykouření poslední cigarety).
[24] Síra vzniklá oxidací sirovodíku.
[25] Jód vzniklý oxidací jodidu.
[26] Berlínská modř.
[27] Koncentrované roztoky jsou narůžovělé.
[28] Hnědne oxidací kyslíkem na hydroxid-oxid manganitý [MnO(OH); užívalo se i pro detekci kyslíku ve vodě].
[29] Sraženina je hydroxid, nikoliv sulfid.
[30] Hliník je výrazně amfoterní a proto se např. kovový hliník rozpouští stejně snadno v silné kyselině i v hydroxidu alkalického kovu, v obojím za vývoje vodíku.
[31] Barnaté, strontnaté a vápenaté soli reagují se sírany za vyniku sraženin; u vápenaté soli dochází ke vzniku sraženiny jen v koncentrovaném roztoku. Barnaté soli barví plamen světle zeleně, strontnaté intenzívně červeně a vápenaté cihlově.
[32] Někdy slabý zákal vlivem uhličitanu přítomného v hydroxidu.
[33] Jen v koncentrovaném roztoku vápenaté soli.

Kapitola 2

Velké krystaly kovů

Kovovou měď lze dostat v relativně velkých (až několik cm dlouhých), krásně červených krystalech redukcí železem z roztoku měďnaté soli. Jak snadno experimentálně zjistíte, přímé ponoření železného předmětu do roztoku měďnaté soli nevede ke mědi ve formě hezkých krystalů, ale tmavého kalu který posléze odpadává na dno nádoby. Je tedy třeba zařídit, aby vylučování probíhalo dostatečně pomalu, aby se stihly utvořit veliké krystaly. To lze realizovat nízkou koncentrací měďnaté soli a vhodným prostředím (měď se vylučuje ze záporně nabitých chloro- a aquachlorokomplexů a nikoliv kationtového aquakomplexu). Princip je popsán redoxní rovnicí:

$$Fe^0 + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^0$$

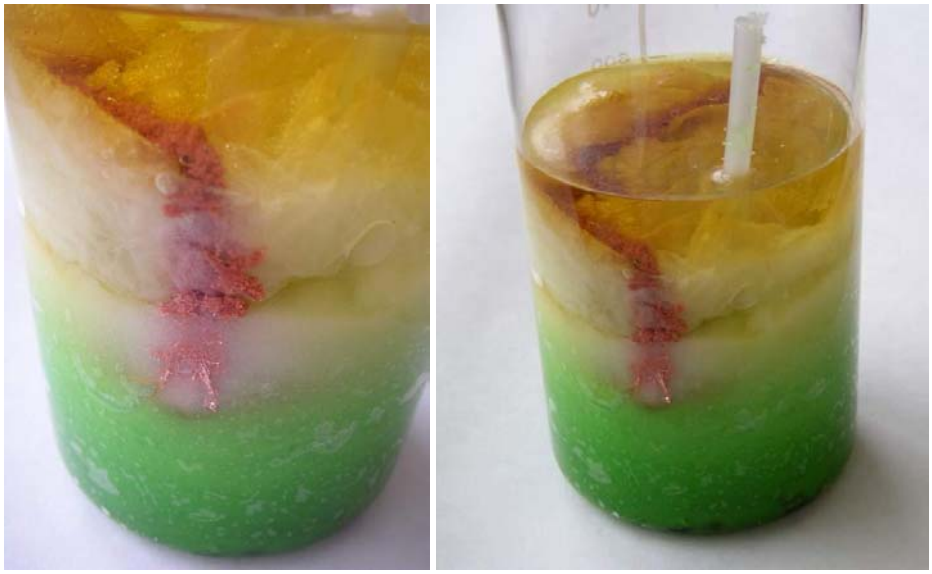
Rovnice reakce měďnaté soli s kovovým železem.

Jde o vytěsnění snadno redukovatelné (ušlechtilé) mědi snadno se oxidujícím (málo ušlechtilým) železem. Měďnatá sůl je při tomto pokuse přítomna vesměs v podobě chlorokomplexů zelené barvy, takže lépe vystihující rovnicí pokusu je:

$$Fe^0 + [CuCl_4]^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^0 + 4\ Cl^-$$

Rovnice reakce tetrachloroměďnatanu s kovovým železem.

Nízká koncentrace měďnaté soli je vytvořena tak, že měďnatá sůl musí prodifundovat vrstvou chloridu sodného a je průběžne odebírána reakcí nad vrstvou NaCl.



Příprava velkých krystalků kovové mědi.

Na dno cca 750 mL zavařovačky nasypeme vrstvičku (cca 5 mm) pentahydrátu síranu měďnatého ($CuSO_4.5H_2O$, "modré skalice") a zapíchneme do ní brčko přistřižené na vhodnou délku. Pak nasypeme vrstvu chloridu sodného (kuchyňské soli; cca 4-6 cm) a položíme vrstvu vaty. Na ní položíme kolečko dostatečně silného očištěného železného drátu a shora opatrně

zalijeme nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Brčko zabraňuje promíchání únikem vzduchu při zalévání. Kapalinu nalijeme cca 1 cm nad povrch drátu. Pak lahev zavíčkujeme a ponecháme stát. Po nějaké době (podle výšky vrstvy chloridu sodného a teploty cca 14 – 30 dnů) vyrostou na povrchu železného drátu krásné krystaly mědi.

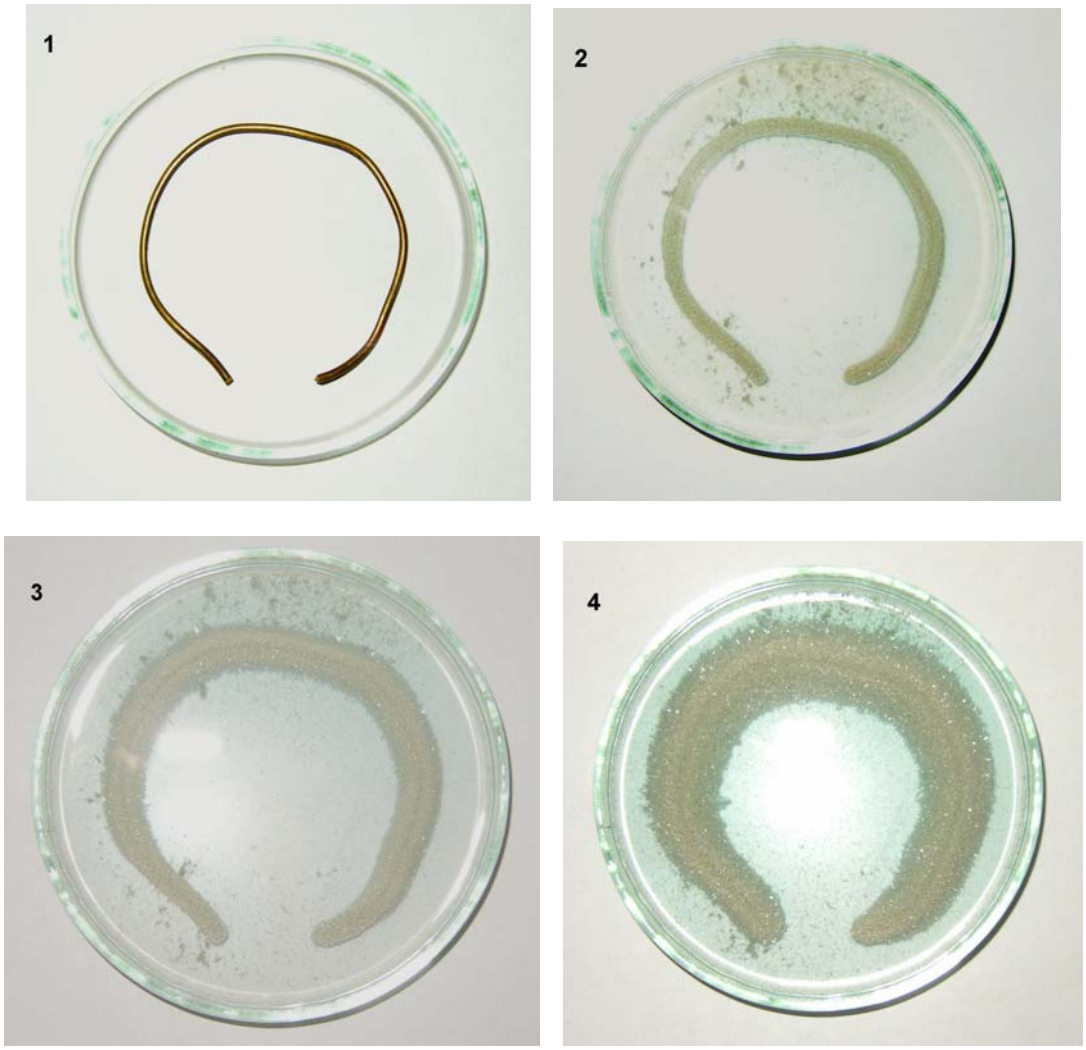
Obdobně lze vyloučit kovové stříbro v podobě stříbrolesklého „kožíšku“ až 1 cm dlouhých jehlicovitých krystalů ponořením mědi nebo zinku do přibližně 1% vodného roztoku dusičnanu stříbrného ($AgNO_3$):

$$2\ Ag^{+} + Cu^{0} \rightarrow 2\ Ag + Cu^{2+}$$

$$2\ Ag^{+} + Zn^{0} \rightarrow 2\ Ag + Zn^{2+}$$

Rovnice vylučování stříbra z roztoku stříbrné soli mědí a zinkem.

Čím je roztok dusičnanu stříbrného koncentrovanější, tím je vylučování rychlejší, ale krystalky stříbra menší. Pokus je zvláště efektní pod mikroskopem, krystalky stříbra „rostou před očima“. Použijeme-li jako méně ušlechtilý kov měď, původně bezbarvý roztok během vylučování zmodrá měďnatou solí.



Vylučování stříbra z roztoku stříbrné soli kovovou mědí; **1** *- t = 0;* **2** *– t = 30 min;* **3** *– t = 1 h;* **4** *– t = 2 h.*

Kapitola 3

Tepelný rozklad pevných látek

Některé pevné látky při zahřívání tají a při dalším zahřívání se vypařují bez rozkladu, například led → voda → vodní pára. Jiné se ale rozkládají dříve než tají a případně při tom dělají zajímavé efekty.

Zahřejte „sodu na praní“ (dekahydrát uhličitanu sodného, $Na_2CO_3.10H_2O$) v kelímku (možno i v malé plechovce) nad kahanem. Bílá krystalické soda nejprve roztaje na bezbarvou kapalinu, pak se kapalina začne vařit (pozor na prskání!) a nakonec se znovu změní na bílou pevnou látku. Toto „podivné“ chování je způsobeno tím, že dekahydrát uhličitanu sodného při zvýšení teploty uvolní část krystalově vázané vody, které je tolik (obsah vody v dekahydrátu uhličitanu sodného je přes 68 % - spočítejte si to), že se v ní uhličitan rozpustí. Po vyvaření vody ovšem vykrystaluje tentokrát už bezvodý uhličitan sodný. Zahřátím na definovanou teplotu lze izolovat „mezistupeň“ – dihydrát uhličitanu sodného ($Na_2CO_3.2H_2O$).

V některých případech se barva hydrátu a barva bezvodé sloučeniny liší. Děje se tak v případech, kde je za barvu sloučeniny v hydratovaném stavu odpovědný ion přechodného kovu s přímo koordinovanou vodou (aquakomplex), zatímco po uvolnění takto vázané vody vznikne bezvodá sloučenina, která má jinou barvu v důsledku jiného koordinačního okolí kovového iontu. Ukážeme si to na dvou případech – hexahydrátu chloridu kobaltnatého ($CoCl_2.6H_2O$) a pentahydrátu síranu měďnatého ($CuSO_4.5H_2O$ – „modrá skalice“). Zahřívejte cca 0,5 g výše uvedených sloučenin ve zkumavce nad kahanem. Obě zahřátím sloučeniny uvolňují vodu (která kondenzuje v kapičkách u chladnějšího ústí zkumavky), chlorid kobaltnatý mění barvu z růžovočervené barvy aquakomplexu na modrou barvu bezvodé kobaltnaté soli už mírným zahřátím, pentahydrát síranu měďnatého se silnějším zahřátím odbarví z modrých krystalů na bílý prášek bezvodého síranu měďnatého.

Jak se snadno přesvědčíte když ponecháte otevřené zkumavky stát několik dnů na vzduchu (vzdušná vlhkost) nebo rychleji přikápnutím vody, příslušné soli za laboratorní teploty ochodně rády přijímají vodu z prostředí a zpět se mění na příslušné hydráty. Toho lze využít vícerým způsobem. Jednak můžeme takto pomocí sloučenin, které mají v hydratovaném stavu jinou barvu než v bezvodém zjistit přítomnost vodních par [například když silikagel s chloridem kobaltnatým, užívaný jako sušidlo (viz dále), z modré barvy zrůžoví, je čas ho vyměnit] a jednak přidáním vhodné bezvodé sloučeniny snadno přijímající vodu k organické kapalině, ve které je tato látka nerozpustná, lze příslušnou organickou kapalinu vody zbavit. Protřepte benzín (cca 100 ml) s vodou (cca 1 ml) – nejprve se udělá „mlha“ (emulze), která se postupně rozdělí na horní vrstvu benzínu a dolní vrstvu vody. Přidáte-li nyní bezvodý uhličitan sodný (cca 5 g) a několikrát intenzívně protřepete, kapalina se vyčiří, protože bezvodá sůl vychytala vodu. Podobných tzv. „sušidel“ je známa celá řada, například bezvodý síran hořečnatý, bezvodý síran sodný, bezvodý chloristan hořečnatý a další.

Někdy se pevné látky zahřátím rozkládají nevratně, pod vrstvou kapaliny i v suchém stavu. Nevratný rozklad si ukážeme na několika následujících případech. Rozpusťte pentahydrát síranu měďnatého (3,0 g) v kádince v co nejmenším množství vody a vedle hydroxid sodný (1,0 g) v co nejmenším množství vody. Pak za míchání nalijte roztok hydroxidu sodného do roztoku síranu měďnatého. Ihned se vylučuje modrá rosolovitá sraženina hydroxidu měďnatého (která se používala pod pojmenováním tzv. „bordeauxská jícha“ pro ochranu vinné révy proti houbovým onemocněním, protože měďnaté soli mají silný protihoubový účinek):

$$CuSO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2$$

Rovnice reakce síranu měďnatého s hydroxidem sodným.

Suspenzi zahřejte nad kahanem – modrá sraženina postupně černá a vzniká podstatně méně objemný nerozpustný černý práškovitý oxid měďnatý:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

Rovnice tepelného rozkladu hydroxidu měďnatého.

Rozklad v suchém stavu si ukážeme nejprve na dusičnanu olovnatém. Zahřejte dusičnan olovnatý (cca 1 g) ve zkumavce nad kahanem. Uvolňují se rezavé dýmy směsi oxidu dusičitého (pozor, pokus dělejte v digestoři nebo venku – oxid dusičitý své silně oxidující vlastnosti projevuje i na sliznice, používal se i jako oxidující složka raketových paliv) a kyslíku a bílé krystaly se mění na oranžový prášek oxidu olovnatého:

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbO + O_2 + 2\,NO_2$$

Rovnice tepelného rozkladu dusičnanu olovnatého.

Podobně modrý hydrát dusičnanu měďnatého se rozloží na vodu, rezavé dýmy směsi kyslíku a oxidu dusičitého a černý oxid měďnatý.

Vyrobíme si na základě znalosti termického rozkladu dusičnanů světlici. Práškový hliník, stejně jako hořčík, hoří v oxidu dusičitém a kyslíku za uvolnění velkého množství energie zejména v podobě tepla a světla na oxid hlinitý. Rozetřete dusičnan barnatý (15,7 g) [1] na jemný prášek a opatrně jej na papíru smíchejte s práškovým hliníkem („stříbřenkou“; 5,4 g). Směs nasypte venku na nehořlavém podkladu do malé plechovky a pomocí prskavky jako zápalné šňůry ji zapalte. Směs vzplane a mimořádně jasným plamenem v několika sekundách shoří. Následující obrázek byl pořízen s 90 g této směsi:

Světlice ze směsi $Ba(NO_3)_2$ + Al.

V žádném případě netřete už smísenou směs a nezapalujte směs přímo bez prskavky – teplota plamene je přes 2000 °C! Podobně lze vyrobit „prskavkovou“ směs z rozetřeného

[1] Lze připravit rozmícháním vánočních prskavek s vodou, odfiltrováním nerozpustných podílů papírovým filtrem a odpařením filtrátu.

manganistanu draselného [2] (15,8 g) a práškového železa [3] (5,6 g) nebo černý střelný prach z dusičnanu draselného („ledku“; 7,5 g), práškové síry (1,0 g) a práškového dřevěného uhlí (1,5 g) [4]. Zde varuji před mícháním oxidovadel s palivy bez předchozího informování se o chování těchto směsí – například směsi práškového hliníku s manganistanem nebo chlorečnanem draselným mohou po zapálení za určitých podmínek i explodovat!

Velmi efektní je hoření thiokyanatanu („rhodanidu [5]“) rtuťnatého - $Hg(SCN)_2$ - na vzduchu. Vzniká směs sulfidu rtuťnatého, sulfidu rtuťného a kovové rtuti a do vzduchu uniká směs dusíku, oxidu uhličitého, oxidu siřičitého a rtuťových par (pokus provádějte venku nebo v digestoři !). Plyny taveninu směsi „nabublají“ na velmi objemnou pěnovitou hmotu, která z hrudky rhodanidu rtuťnatého „vylézá“ jako had, proto se také pokus někdy nazývá „faraonovi hadi“:

Hoření thiokyanatanu rtuťnatého.

Thiokyanát rtuťnatý, bílou, ve vodě velmi špatně rozpustnou pevnou látku, snadno připravíme srážením vodného roztoku dusičnanu rtuťnatého stechiometrickým množstvím vodného roztoku thiokyanátu draselného (obě látky rozpusťte v co nejmenším množství vody a roztoky slijte; sraženinu pak odfiltrujte, promyjte malým množstvím vody a vysušte, hrudky jsou lepší než prášek). Nadbytek thiokyanátu vadí, tvoří se rozpustný tetrathiokyanátortuťnatan. Dusičnan rtuťnatý lze připravit rozpuštěním oxidu rtuťnatého nebo i rtuti v co nejmenším množství 10 % kyseliny dusičné (roztok po rozpuštění nesmí být příliš kyselý, jinak sraženina rhodanidem černá vznikajícím sulfidem rtuťnatým; je lepší slabý zákal od hydrolýzy než příliš kyselý roztok. pH lze dodatečně doupravit vodným NaOH do slabého zákalu před přidáním thiokyanatanu). Chlorid rtuťnatý nelze pro komplexní povahu přímo použít jako zdroj rtuti a je třeba ho nejprve převést na nerozpustný oxid rtuťnatý hydroxidem sodným, ten opakovaně dekantovat vodou od chloridů

[2] „Hypermangan“ z lékárny.
[3] Lze použít jemné železné piliny.
[4] Technologie výroby střelného prachu s vlastnostmi vhodnými pro použití ve střelných zbraních je dosti složitá a zahrnuje především rozmíchání výše uvedené směsi s vodou na kaši, vysušení a rozdrcení na vhodnou zrnitost.
[5] Thiokyanatanový anion SCN^- bývá nazýván „rhodanid“ podle toho, že tvoří intenzívně krvavě červené komplexy s železitými solemi (řecky ρηοδοσ = červený), viz též kapitola Vzájemné reakce kationtů a aniontů.

a následně rozpustit v kyselině dusičné. Jako zdroj rhodanidu lze použít nejen rhodanid draselný, ale i ekvimolární množství rhodanidu amonného nebo sodného podle toho, co je k dispozici.

Jiným efektním rozkladem pevné látky v suchém stavu je experiment nazývaný „sopka na stole“ – termický rozklad oranžového dichromanu amonného na tmavozelený oxid chromitý, dusík a vodu:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + 4\ H_2O + N_2$$

Rovnice tepelného rozkladu dichromanu amonného.

Oxid chromitý vytvořený touto reakcí [6] tvoří velmi polétavý a z hlediska úklidu krajně nevděčný „sopečný popel“. Hromádku cca 40 g dichromanu amonného (pozor, jed a karcinogen!), do kterého můžete kvůli estetickému dojmu jiskření přimíchat malé množství hrubě práškového hořčíku, zapalte venku na nehořlavé podložce. Pro snadnější zapálení je možno na hromádku nasypat cca 1 g směsi chlorečnan draselný – cukr (2:1 hmotnostně) nebo směs zapálit prskavkou.

Tepelný rozklad dichromanu amonného – „sopka“.

[6] Používal se mimo jiné na leštění zlatých a stříbrných předmětů.

Kapitola 4

Samozápalné látky

Jistě znáte mnoho látek které na vzduchu hoří po zapálení jiskrou, zápalkami nebo podobným způsobem. Jsou však i látky, pevné, kapalné i plynné, které se za přístupu vzduchu vznítí samy. U samozápalných pevných látek dojde ke vznícení obvykle až po určité, často i několikahodinové indukční periodě, plyny se obvykle vznítí okamžitě. Řada pokusů se samozápalnými látkami je velmi efektní a samozápalné látky a směsi je třeba znát i z důvodů bezpečnostních, kde je potřeba si dát pozor. Každopádně všechny pokusy uvedené v této kapitole dělejte na nehořlavé podložce a nejlépe venku a mějte připravené prostředky na případné hašení (nejlépe kyblík s pískem).

Symbol hořlaviny.

Nejprve si připravíme některé samozápalné směsi pevných a kapalných látek. Samozápalných je celá řada směsí oxidační činidlo – palivo. Zde je několik příkladů:

I. Nasypte na misku cca 20 g hromádku krystalů manganistanu draselného [7] („hypermangan“ z lékárny, čím menší krystaly, tím kratší je indukční perioda samovznícení) a doprostřed udělejte důlek. Pak do důlku nalijte 2-3 ml glycerinu z lékárny, pokud možno s co nejmenším obsahem vody. Po 15 s – cca 2 min začne glycerin doutnat a vzápětí se samovznítí a začne hořet plamenem. Pokus demonstruje i to, jak může dopadnout nevinně vypadající skladování lahve s manganistanem a lahve s glycerinem vedle sebe pokud se např. regál převrhne.

II. Smíchejte 5 g rozetřené sacharózy (cukru) s 10 g rozetřeného chlorečnanu draselného v kovové misce a směsi se dotkněte tyčinkou namočenou v koncentrované kyselině sírové. Okamžitě dojde k samovznícení směsi která shoří nafialovělým plamenem. Pokud do směsi přidáte 5 g chloridu sodného, plamen je žlutý, pokud stejné množství dihydrátu chloridu měďnatého tak modrý, pokud stejné množství chloridu nebo dusičnanu strontnatého tak intenzívně červený, pokud stejné množství chloridu vápenatého tak cihlově oranžový atd. Cukr a chlorečnan roztírejte odděleně, nikdy je neroztírejte a nedrťte už smíchané – může dojít k vznícení během roztírání!

III. Na hodinové sklíčko dejte pár krystalků manganistanu draselného, přikápněte pár kapek koncentrované kyseliny sírové a pak se směsi dotkněte vatičkou namotanou na špejli a namočenou v ethanolu (lihu). Okamžitě dojde ke vznícení ethanolu.

[7] Manganistan draselný silně barví ruce nahnědo, lze je odbarvit tak že si posypte mokré ruce krystalickou kyselinou šťavelovou (pozor, ve větším množství je jedovatá!), mněte dokud skvrny nezmizí a pak se omyjte tekoucí vodou.

Samovznícení směsi manganistan draselný - glycerin.

IV. Smíchejte 8 g zinkového prachu (práškový zinek), 8 g jemně rozetřeného dusičnanu amonného a 2 g jemně rozetřeného chloridu amonného. Amonné soli rozetřete odděleně od zinkového prachu – nebezpečí vznícení! Na nehořlavé podložce na směs kápněte kapku vody. Dojde k prudkému vznícení jak zinek hoří na oxid zinečnatý v oxidu dusném a vodních parách vzniklých rozkladem dusičnanu amonného. Chlorid amonný, přesněji kyselina chlorovodíková vzniklá jeho rozkladem, reakci katalyzuje. Podobně se ve vlhkém prostředí může samovznítit směs jódu a práškového hliníku.

Dalšími látkami, které se na vlhkém vzduchu nebo po vhození do vody mohou samovznítit, jsou reaktivní kovy, především alkalické kovy sodík, draslík, rubidium a cesium. Reakcí s vodou vzniká vodík a velké množství tepla, které ho zapálí. Samozápalné ale mohou být i některé velmi jemně rozptýlené kovy, které jinak, pokud jsou stavené do bloku, vůbec nehoří. Takovým ultrajemným kovovým práškům se říká pyroforické kovy a lze takto připravit například samozápalné olovo, železo, nikl nebo kobalt. V laboratoři je nejjednodušší příprava takto jemně rozptýlených kovů pyrolýzou (tepelným rozkladem) vínanů, citranů nebo šťavelanů těchto kovů.

V. Připravíme si samozápalné olovo pyrolýzou vínanu olovnatého. Smíchejte roztok trihydrátu octanu olovnatého (3,8 g) v co nejmenším množství vody s roztokem tetrahydrátu vínanu draselno-sodného („Seignettovy soli“ – viz příprava Fehlingova činidla v kapitole Cukry; 2,8 g) v co nejmenším množství vody. Po důkladném promíchání vzniklou bílou sraženinu vínanu olovnatého odfiltrujte přes filtrační papír, na filtru několikrát promyjte vodou a usušte při laboratorní teplotě na novinách.

Cca 1-2 g takto připraveného vínanu olovnatého žíhejte ve zkumavce nad kahanem ve vodorovné poloze dokud uniká plyn. Po vychladnutí vysypte obsah zkumavky z výšky na nehořlavou podložku – vzniká déšť jisker, jak jemně rozptýlené olovo hoří na oxid olovnatý.

Velký průmyslový význam mají pyroforický nikl a kobalt, tzv. Raneyův nikl a Raneyův kobalt. Používají se v průmyslu jako katalyzátory pro adici vodíku na dvojnou vazbu (hydrogenaci), například při ztužování rostlinných tuků. Rostlinné oleje jsou vesměs kapalné, protože obsahují jako hlavní složku triacylglyceroly s mastnými kyseliny s dvojnými vazbami v uhlíkatém řetězci (k. olejová, k. linolenová aj.), které ruší krystalovou strukturu konformační pevností (rigiditou). Naopak živočišné tuky jsou většinou pevné, protože obsahují převahu nasycených mastných kyselin bez dvojných vazeb (k. palmitová, k. stearová aj.), které se snáze poskládají do krystalové struktury. Hydrogenací se dvojná vazba přemění na jednoduchou a tím lze z levného kapalného rostlinného oleje vyrobit pevný ztužený tuk – margarín (Rama®, Perla® apod.). Výhoda těchto tuků je absence cholesterolu, který je přítomný ve všech živočišných tucích

(stabilizuje membrány), ale v rostlinných tucích chybí (ty obsahují místo něj fytosteroly). Raneyovy kovy mají tu výhodu, že je lze po hydrogenaci snadno oddělit filtrací, protože jsou nerozpustné v prostředí a reakci katalyzuje pouze jejich povrch (heterogenní katalýza). Připravují se ze slitiny niklu respektive kobaltu s hliníkem, ze které se odleptá hliník vodným alkalickým hydroxidem.

VI. Můžeme si poměrně snadno připravit i samozápalný plyn. Nejprve si připravíme fosfid sodný reakcí sodíku s fosforem. Pokus děláme venku na nehořlavé podložce. Připravíme si kelímek nebo silnostěnnou železnou plechovku (např. od rajčatového protlaku), kterou lze zcela přikrýt azbestovou síťkou nebo plechem, a v ní smísíme 6,9 g na kousky rozřezaného kovového sodíku s 3,2 g suchého [8] červeného fosforu. Pak zapálíme v plechovce směs sirkou a jakmile začne hořet, plechovku přiklopíme azbestovou síťkou a necháme shořet obsah za nepřístupu vzduchu.

$$P + 3\ Na \rightarrow Na_3P$$

Rovnice vzniku fosfidu sodného hořením směsi fosforu a sodíku.

Po vychladnutí vyklepeme bílé kusy fosfidu sodného, které česnekově páchnou fosfanem, na podložku a pak je naházíme do velké kádinky s vodou. Reakcí s vodou rychle vzniká fosfan PH_3 obsahující difosfan P_2H_4, a tyto samozápalné plyny vždy poté, co bublina dostoupí na hladinu, vzplanou a udělá se kolečko bílého dýmu oxidu fosforečného.

Fosfan je jedovatý a toho se využívalo k hubení hlodavců fosfidem zinečnatým (lze připravit ze zinku a bílého fosforu). Fosfid zinečnatý reaguje pomalu s vodou, ale velmi rychle s kyselinou chlorovodíkovou v žaludku hlodavců, takže takto lze připravit poměrně stabilní otrávenou návnadu.

Myš.

[8] Červený fosfor během skladování na vzduchu „vlhne“ – oxidací se tvoří hygroskopické oxidy fosforu, které z okolí natáhnou vodu. Pokud máme takový „mokrý“ fosfor, promyjeme ho na filtračním papíru vodou, nasyceným vodným hydrogenuhličitanem sodným, znovu vodou a nakonec acetonem a necháme uschnout. Skladujeme v exikátoru. Suchost bezpodmínečně nutná – voda bouřlivě reaguje se sodíkem!

Kapitola 5

Traubeho buňky

Pravděpodobně jste si už všimli, že salát či okurka po posolení anebo ovoce po pocukrování „pustí šťávu“ – rostlinná hmota povadne a uvolní se voda, která rozpustí cukr nebo sůl. To je způsobeno selektivní propustností cytoplazmatické membrány buněk, která propouští velmi rychle vodu dovnitř i ven, ale nepropustí cukr a sůl.

Čistá voda prostupuje membránou dovnitř buňky aby došlo k vyrovnání koncentrací na obou stranách, ale protože buňka je uzavřený „váček“, může membránou prostupovat, jen dokud se uvnitř buňky nevytvoří tzv. osmotický tlak, který tento tok kompenzuje. Osmotický tlak tedy normálně udržuje buňku „nafouknutou“ (v biologii se tomuto tlaku říká turgor), protože uvnitř v cytoplazmě je ve vodě rozpuštěno mnoho různých látek v koncentraci větší než vně buňky (ve skutečnosti osmotický tlak nevytváří rozpuštěné látky, ale nižší obsah vody v koncentrovanějším roztoku). Jestliže venku zvedneme koncentraci rozpuštěných látek tak, aby molární koncentrace byla větší než uvnitř, tok vody se obrátí a buňky ztrácejí vodu a splasknou – dojde k tzv. plazmolýze. U rostlinných buněk se o tom snadno přesvědčíme i pod mikroskopem. Tento jev ale samozřejmě není omezen jen na rostliny, ze stejného důvodu např. nelze pít mořskou vodu, protože tělo vlastně vysušuje. Námořník bez pitné vody tak může snadno umřít žízní na oceánu, protože když se napije mořské vody s osmotickým tlakem vyšším než je osmotický tlak v jeho těle, tak se naopak dehydratuje. Konzervační účinky kuchyňské soli (chloridu sodného) jsou rovněž založené na osmotickém tlaku.

Snadno si lze připravit velmi hezký model „buněk“ i v laboratoři. V drogerii lze koupit vodný roztok křemičitanu sodného pod názvem „vodní sklo“. Nařeďte ho ve větší kádince vodou v poměru 1 díl vodního skla na 4 díly vody (objemově) a pak na dno vhoďte hromádku krystalků ve vodě rozpustné soli kde kationt má náboj 2+ nebo více, lepší jsou spíše menší krystalky, ale ne úplně prášek. Během několika desítek minut až dvou hodin z krystalů vyrostou „korály“, které, pokud použijete sůl barevného kationtu, můžou být také barevné. Například hexahydrát chloridu nikelnatého vytvoří zelené „korály“, hexahydrát síranu kobaltnatého tmavě modré a pentahydrát síranu měďnatého světle modré.

Traubeho buňky z nikelnaté (vlevo) a kobaltnaté (vpravo) soli.

Traubeho buňky z měďnaté soli.

„Korály“ se při odlití vodního skla a pokusu o omytí obvykle rozpadnou. Růst „korálů“ je způsoben tím, že sůl kovu (například hexahydrát síranu nikelnatého) se rozpustí ve vodě, ale hned u povrchu krystalu tento roztok zreaguje s roztokem křemičitanu sodného na nerozpustný křemičitan (v tomto případě nikelnatý). Ten utvoří blanku na povrchu, která propouští vodu, ale nepropustí nikelnatou sůl. Protože roztok nikelnaté soli u krystalku hexahydrátu chloridu nikelnatého je velmi koncentrovaný, vytvoří se uvnitř značný osmotický tlak, který nafoukne blanku tak že praskne. Jakmile dojde k vylití roztoku nikelnaté soli do vodního skla, vytvoří se ihned na rozhraní další blanka a tak dále pořád dokola, takže „korál“ postupně roste. Čím větší je rozdíl osmotických tlaků (tj. například čím je zde vodní sklo zředěnější), tím „korály“ rostou rychleji, ale tím jsou také křehčí. Protože princip růstu je podobný jako u růstu buněk, říká se tomuto pokusu podle objevitele „Traubeho buňky“.

Membrány která selektivně propouští vodu lze použít například pro odsolení vody – jde o tzv. reverzní osmózu. Osmotický tlak lze totiž „přetlačit“ tlakem zevnitř, takže pak voda může téct přes membránu i ze strany s vyšší koncentrací solí na stranu s nižší koncentrací solí, pokud rozdíl osmotického tlaku více než vykompenzujeme tlakem vytvořeným čerpadlem v opačném směru.

Existují i membrány které selektivně nepropouštějí jen vodu, ale obecně molekuly do určité velikosti (tj. které se ještě vejdou do pórů membrány). Pak, jestliže do vaku z takové membrány nalijeme roztok směsi velkých a malých molekul (např. směs bílkoviny a glukózy) a vak ponoříme do vody, pak po čase ve vaku zůstane pouze bílkovina a glukóza projde ven. Tomuto principu se říká dialýza a využívá se například právě pro takováto dělení látek a je také principem, na kterém fungují ledviny.

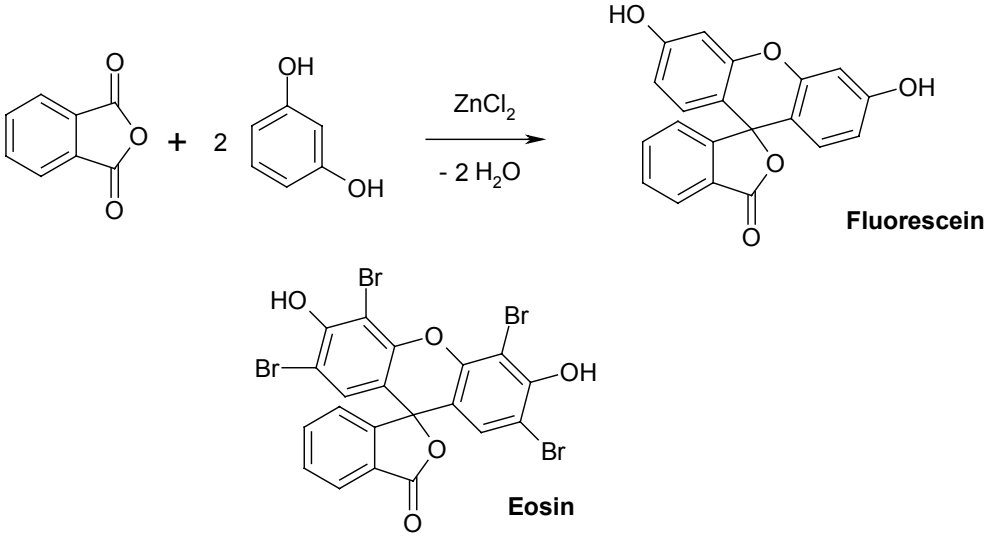
Kapitola 6

Fluorescence a fosforescence

Celá řada zejména organických, ale i anorganických sloučenin, je schopna se excitovat absorbovaným zářením a tuto excitační energii pak vyzářit opět jako elektromagnetické záření o stejné nebo delší vlnové délce. Podle doby života excitovaného stavu rozlišujeme fluorescenci (je krátká a vizuálně trvá stejně dlouho jako excitující záření) a fosforescenci (je dostatečně dlouhá na to aby měla dosvit sekundy až dny po ukončení ozařování). Velmi intenzívní žlutozelenou fluorescenci vykazuje v alkalickém vodném prostředí barvivo fluorescein (tzv. „uranin“, nazvaný podle toho že uranylové soli fluoreskují velmi podobnou barvou).

Fluorescence roztoku fluoresceinu ve 2% vodném NaOH při excitaci UV zářením zvrchu.

Fluorescein lze snadno připravit kondenzací ftalanhydridu s resorcinem katalyzovanou chloridem zinečnatým. Jeho tetrabromderivát eosin fluoreskuje intenzívně červeně a bromace fluoresceinu na eosin je jedna z nejspecifičtějších důkazových reakcí na brom. Excitovat obě uvedená barviva lze viditelným nebo ultrafialovým (viz obrázek výše) světlem.



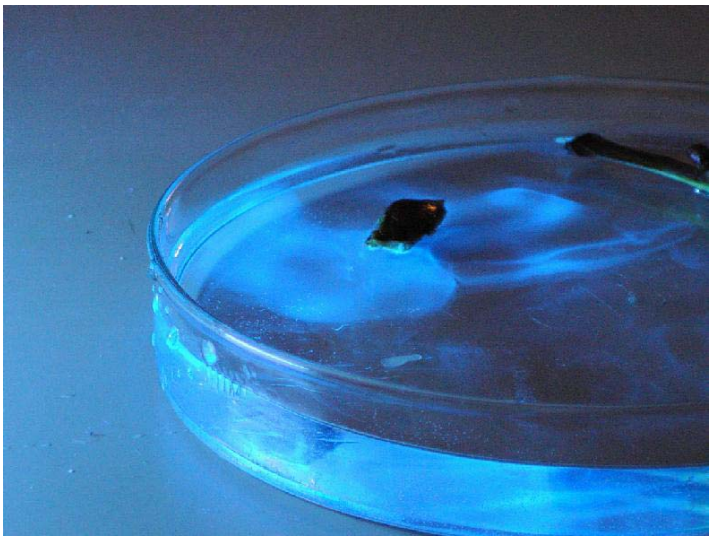
Příprava fluoresceinu a struktura eosinu.

Do zkumavky dáme pečlivě promísenou směs půl lžičky ftalanhydridu [cyklický anhydrid 1,2-benzendikarboxylové (ftalové) kyseliny], půl lžičky resorcinu [9] (1,3-dihydroxybenzen) a několika krystalů chloridu zinečnatého (lépe bezvodého, ale není podmínkou). Opatrně zahřejeme cca 2 minuty nad kahanem tak, aby stačila z roztavené tmavočervené směsi unikat voda a nedošlo k připečení. Pak zkumavku necháme vychladnout a vypláchneme 2 % hydroxidem sodným do 200 mL 2 % hydroxidu sodného. Vzniklý roztok fluoresceinu fluoreskuje na denním světle intenzívně žlutozeleně, při excitaci ultrafialovým [10] světlem je fluorescence ještě mnohem intenzívnější.

Vysoké intenzity fluorescence fluoresceinu se využívá i pro mapování podzemních toků. Takto bylo např. dokázáno vysypáním většího množství fluoresceinu do přítoku Rýna, že se voda z tohoto přítoku podzemím částečně dostává do jezera Bodensee, ačkoliv na povrchu jsou tyto vodní plochy oddělené. Po určité době po vysypání fluoresceinu totiž začala slabě fluoreskovat i voda v Bodensee. Využití citlivější radioaktivity pro tyto účely naráží na ekologické aspekty (fluorescein je, narozdíl od většího množství radioaktivity, biologicky prakticky neškodný).

Několik ml tohoto roztoku okyselíme 5 % vodnou kyselinou sírovou do zákalu a kyselé reakce na univerzální indikátorový papírek, přidáme cca 10 kapek bromové vody a pak vše opět zalkalizujeme 5 % vodným roztokem uhličitanu nebo hydroxidu sodného. Červená fluorescence vzniklého tetrabrombromderivátu fluoresceinu – eosinu - vynikne opět při excitaci ultrafialovým zářením, ale je vidět i na denním světle. Reakce je velmi specifickým důkazem bromu.

Velmi přesvědčivým pokusem na fluorescenci je fluorescence aeskuetinu, kumarinového derivátu (struktura viz další stránka) přítomného spolu s dalšími strukturně příbuznými a rovněž fluoreskujícími deriváty v kůře a pupenech jírovce maďalu („kaštan“, *Aesculus hippocastanum*). Kousky kaštanové kůry nebo pupenů vložíme do Petriho misky s vodou pod ultrafialovou lampou (možno použít i UV zářivku používanou např. na diskotékách jako „černé světlo“). Jak se postupně luhuje aeskuletin do roztoku, z pupenů vystupují intenzívně modře zářící „oblaka“.

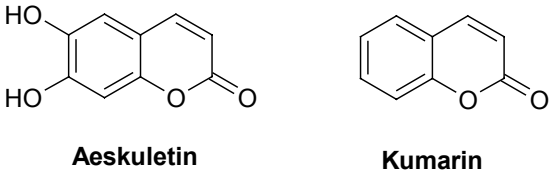


Fluorescence aeskuletinu z jírovce ve vodě při excitaci UV-zářením.

Při vhodném uspořádání je fluorescence vidět i při excitaci slunečním světlem. Aeskuletin je derivátem kumarinu a v kaštanu je přítomen volný i glykosylovaný.

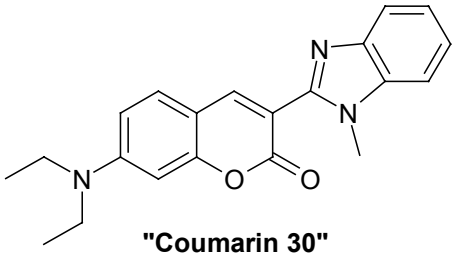
[9] Použijeme-li ve výše uvedeném návodu místo resorcinu fenol, dostaneme acidobazický indikátor fenolftalein, bezbarvý v kyselém a neutrálním a červený v alkalickém prostředí.

[10] Jako zdroj ultrafialového záření lze použít buď přímo k tomu určenou UV-lampu, lze ale zaimprovizovat např. i detekční UV lampičkou na bankovky z asijské tržnice, „diskotékovou“ UV-zářivkou nebo „horským sluncem“.



Struktury aeskuletinu a kumarinu.

Intenzívní fluorescence některých derivátů kumarinu, například látky „Coumarin 30“, se využívá v tzv. „barvivových laserech“, výhodných tím, že si lze navolit emitovanou vlnovou délku ve velkém rozsahu.



Struktura „Coumarinu 30“ užívaného v barvivových laserech.

Na viditelném a ultrafialovém světle červeně fluoreskuje i zelený acetonový výluh z rozstříhaných zelených listů obsahující chlorofyly (je třeba se dívat zboku). Je zajímavé, že kvantový výtěžek fluorescence (tj. podíl emitovaných a absorbovaných fotonů) je silně závislý na chemickém okolí molekuly, protože vyzáření fotonu fluorescencí není jediná cesta jak se excitovaná molekula může deexcitovat – zbavit energie. Jinou možností je předání energie okolí termicky nebo nezářivým přenosem, a to je velmi dobře vidět právě u chlorofylu. Zatímco celý list pod UV světlem viditelně téměř nefluoreskuje (energie se předá dále na fotosyntézu nebo zhášeče), výluh z toho samého listu do acetonu fluoreskuje velmi silně. Fluorescence je velmi citlivým znakem poškození rostliny, čehož se v využívá v biologii.

U déle žijících stavů mluvíme o tzv. fosforescenci. Ukážeme si ji právě na látce která dala fosforescenci jméno – bílém fosforu. Bílý fosfor je silně jedovatý a samozápalný, ale bezpečně jej lze připravit v malém množství zahřátím červeného fosforu. Dejte na špičku nože červeného fosforu nebo nadrobno natrhaná škrtátka z několika krabiček od zápalek (hnědá hmota je fosfor s pojivem) do zkumavky a v zatemnělé místnosti zkumavku zahřejte nad kahanem. Červený polymerní fosfor P_n žárem depolymeruje na páry bílého fosforu P_4, které v chladnějších částech zkumavky reakcí s kyslíkem a vodou ze vzduchu bíle září. Fosforescenci tu způsobuje částice HPO, která je meziproduktem oxidace bílého fosforu na vzduchu a která je při reakci produkována v elektronově excitovaném stavu.

Ve vhodném prostředí má excitovaný stav fluoresceinu dostatečnou dobu života na několikasekundový dosvit fosforescence. Velmi malé množství fluoresceinu rozetřeme s kyselinou boritou a vše roztavíme nad kahanem ve zkumavce na žlutozelené sklo. Pak zkumavku necháme vychladnout. Sklovitá hmota vždy po nasvícení viditelným nebo ultrafialovým světlem několik sekund intenzívně fosforeskuje. Déle (hodiny i dny) po nasvícení fosforeskující laky se připravují z tzv. „Sidotových blejn“, sulfidu zinečnatého dopovaného těžkými kovy (Cu, Cs, Rb), jejich příprava je ovšem dosti komplikovaná a obtížně realizovatelná ve školní laboratoři.

Kapitola 7

Chromatografie

Velmi běžným úkolem, před kterým chemik často stojí, je dělení více či méně složitých směsí. Účelem může být jednak zjištění, co směs obsahuje, ale i získání jednotlivých látek ze směsi v čisté podobě. Existuje celá řada způsobů (tzv. separačních technik) jak to provést, například krystalizace, destilace, anebo elegantní a přitom účinná technika zvaná chromatografie. Doslovný překlad názvu znamená „barevné psaní“ a objevil ji ruský vědec Cvět před více než 100 lety.
V nejjednodušším uspořádání je založena na tom, že jestliže protéká póry v částicích nebo mezi částicemi pevné látky (tzv. stacionární fáze) kapalina nebo plyn (tzv. mobilní fáze), ve které je rozpuštěna dělená směs látek, pak různé látky rozpuštěné v mobilní fázi se různě silně vážou na stacionární fázi. Jak mobilní fáze protéká stacionární fází, nasorbovaná látka je zezadu vymývána mobilní fází a vepředu naopak zóna nasorbované látky postupuje kupředu. Zóny obsahující látky různě silně se vážící na stacionární fázi tak „lezou“ ve směru toku mobilní fáze různě rychle a tak se dělí. Konkrétní dělení látek touto metodou si nejlépe ukážeme na pokusu, kde budeme dělit barviva z fixů, abychom zjistili z kolika a jakých barev se vyrábí.

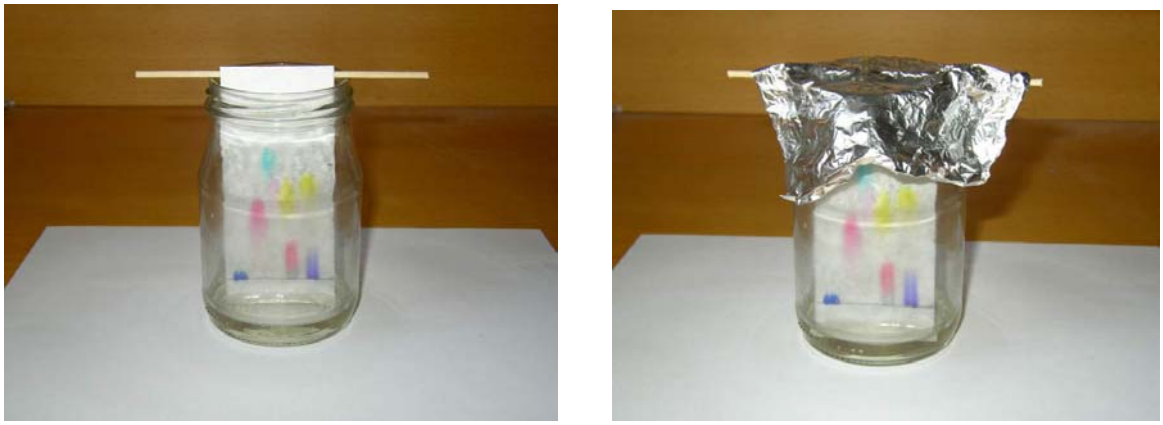
Ustřihněte obdélníkový proužek filtračního papíru (pokud ho neseženete, poslouží i papírový filtr na kávu, bílý piják ze sešitu, případně jiný papír, který dobře saje vodu) a cca 1,5 cm od dolního okraje udělejte vodorovnou čáru „obyčejnou“ (grafitovou) tužkou. Na ní nakreslete vedle sebe krátké čárky jednotlivými barevnými fixy (vyzkoušeno s fixy Centropen®, s jinými to může a nemusí jít podle barviva, které výrobce použil).

Fixy Centropen®.

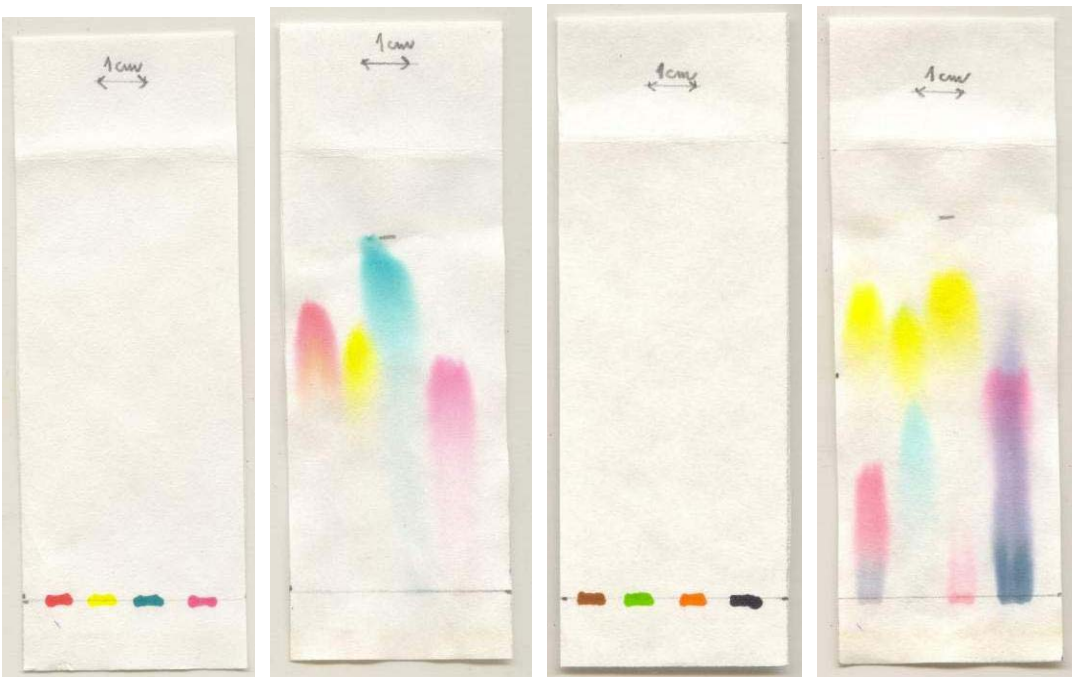
Pak vezměte zavařovačku vhodné velikosti a nalijte do ní cca 0,5 cm vrstvu mobilní fáze (2% vodná kyselina octová, tj. např. zřeďte kuchyňský ocet, což je 8% vodná kyselina octová, vodou v poměru 1 díl octa + 3 díly vody). Pak položte přes hrdlo kus špejle a na ten zavěste přehnutím výše uvedený kus papíru s fixem namalovanými čárkami do vnitřku sklenice tak, aby dolní okraj papíru (nad kterým jsou nanesené fixové skvrny) byl ponořen do vrsvy mobilní fáze na dně, ale fixem nakreslené skvrny už byly nad hladinou. Pak případně sklenici zakryjte alobalem kvůli odparu vody a počkejte než hladina rozpouštědla (čelo) vyvzlíná až těsně pod přehnutí, za

které je papír zavěšen. Pak papír vyjměte, označte čárkou tužkou čelo kam až rozpouštědlo dovzlínalo a papír vysušte.

Už během toho, jak čelo „leze“, lze pozorovat, jak se původně jedna skvrna fixu dělí na několik barevných skvrn. Nejvýše dolezou skvrny barviv, která se nejméně zachytávají na papíru (papír je nejméně zadržuje), naopak barviva, která drží na papíře velmi silně zůstanou na místě kam byla nanesena („startu“). Rychlost pohybu skvrn je dána nejen stacionární fází (zde papírem) a dělenou látkou (zde barvivem), ale i složením mobilní fáze (zde 2 % kyselina octová, můžete si zkusit např. experimentovat s různými koncentracemi kyseliny octové ve vodě nebo i s jinými rozpouštědly).



Improvizované provedení papírové chromatografie barviv z fixů.



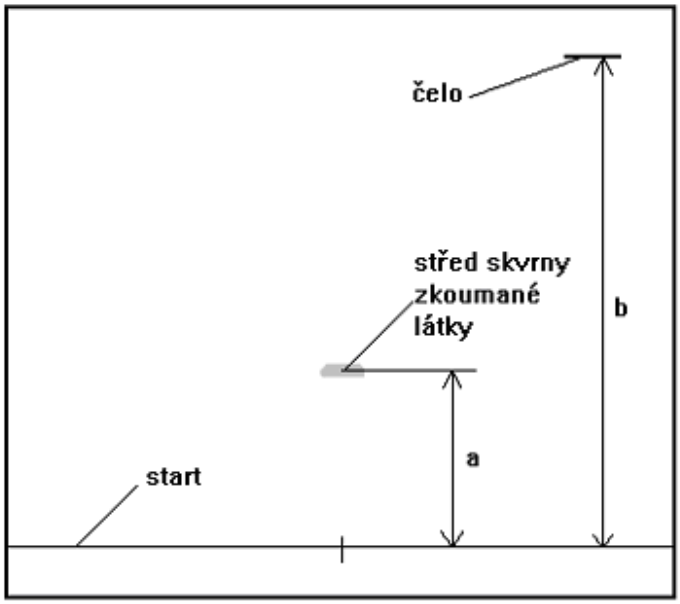
Dělení barviv z fixů papírovou chromatografií (vlevo před, vpravo po vyvinutí mobilní fází).

Je vidět, že zatímco některé fixy mají jako barevnou složku pouze jedno barvivo (obrázek vlevo), jiné jsou namíchané z více barviv (obrázek vpravo, například jasně zelená je namíchaná z modré a žluté – druhá pozice zleva na obrázku vlevo).

Co když ale látky které dělíme nejsou barevné? Pak musíme papír po vyvinutí mobilní fází vysušit a postříkat fixírkou nebo potřít vatičkou s roztokem činidla, které reaguje s našimi látkami na barevné produkty, takže z neviditelných barevných skvrn se stanou viditelné barevné.

Vyzkoušíme si tento postup na dělení rostlinných tříslovin. Nejprve si připravíme roztok tříslovin tak, že usušenou část rostliny která obsahuje třísloviny (viz kapitola Třísloviny, cca 1 g) necháme vyluhovat (extrahovat) několik dní v uzavřené nádobě za občasného protřepání ve směsi 5 ml lihu a 5 ml vody a pak odfiltrujeme roztok tříslovin přes filtrační papír. Další postup je podobný jako u dělení fixů, nanášet lze ideálně skleněnou kapilárkou[11] nebo mikropipetou, v nouzi i například štětcem. Nanášená skvrna má být pokud možno co nejmenší, případně lze po uschnutí předchozí vrstvy nanést další přes pokud je roztok slabý. Jako mobilní fázi lze použít opět 2 % vodnou kyselinu octovou nebo směs butanol-kyselina octová-voda (12:3:5 objemově), popřípadě i jiné směsi, které si můžete vyzkoušet. Po vyvinutí chromatogram vysušíme a postříkáme 5 % vodným roztokem chloridu železitého, se kterým třísloviny reagují na intenzívně tmavě zbarvené produkty.

Ke kvantitativnímu vyjádření, jak rychle skvrna té které látky za daných podmínek postupuje, se nejčastěji používá tzv. retenční faktor (obvykle označovaný R_F). Ten se získá dělením vzdálenosti střed [12] skvrny – start dělením vzdáleností čelo-start:



$$R_F = \frac{a}{b}$$

Výpočet retenčního faktoru.

Je zřejmé, že retenční faktor může nabývat hodnot od 0 (látka je natolik silně vázána že se skvrna vůbec nepohybuje) do 1 (látka není vůbec vázána a tedy postupuje s čelem).

Chromatografii lze použít k mnoha účelům. Lze zjišťovat, z jakých látek se složena směs, a v jakém jsou tam množství (např. v našem případě je plocha skvrny přibližně úměrná množství nanesené látky), látky lze ze směsí oddělit za účelem dalšího použití (např. zde lze skvrny vystříhnout a jednotlivá barviva z nich vyextrahovat), při syntéze lze sledovat odebíráním vzorků z reakční směsi průběh reakce jak vzniká produkt a ubývá výchozí suroviny, atd. Co se týká technického provedení, rovněž existuje mnoho jiných možností než je dělení na papíru, pak rozlišujeme chromatografii na tenké vrstvě, sloupcovou, vysokoúčinnou kapalinovou, plynovou a další.

[11] lze vytáhnout nad kahanem ze skleněné trubičky a pak nalámat na vhodnou délku
[12] přesněji těžiště

Kapitola 8

Katalyzátory

Udělejme si jednoduchý pokus demonstrující katalýzu - schopnost některých látek (katalyzátorů) urychlovat chemické reakce v množství často i stopovém. Katalyzátor vyjde z reakce teoreticky nezměněn, což by mohlo svádět k představě, že se reakce neúčastní, což ovšem není pravda, to by totiž reakci nemohl nijak ovlivnit. Katalyzátor se reakce účastní jako jedna z reagujících složek, ale po reakci se v dalším kroku nebo krocích samovolně recykluje, takže ho mnohdy stačí jen velice málo, protože tatáž molekula nebo iont projde mnohokrát reakčním cyklem. Ve skutečnosti je tedy katalyzovaná reakce mechanismem (průběhem) jinou reakcí než bez přítomnosti katalyzátoru a může na rozdíl od nekatalyzované reakce běžet mnohonásobně rychleji. Častými katalyzátory jsou kyseliny, báze nebo ionty kovů, následující pokus však demonstruje jiný případ.

Vše dělejte na nehořlavé podložce. Vezměte kostku cukru (sacharózy) a zkuste ji zapálit. Cukr se taví, hnědne a karamelizuje, při dalším zahřívání i uhelnatí, ale po oddálení plamene ne a ne sám hořet. Teď kostku cukru posypte mletou skořicí nebo cigaretovým popelem a zkuste ji znovu zapálit. Tentokrát se cukr snadno vznítí a i když zapalovací plamen oddálíte, kostka za chvíli zcela shoří modravým plamenem. Mletá skořice (respektive popel z mleté skořice, který při hoření vznikne) nebo cigaretový popel jsou katalyzátory hoření cukru a po dohoření sacharózy zůstanou nezměněné na podložce. Rovnice hoření sacharózy:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 11\ H_2O$$

Rovnice hoření sacharózy.

Jiným případem jsou tzv. autokatalytické reakce, které zprvu běží jako nekatalyzované, ale při reakci vzniká sloučenina, která katalyzuje reakci dalších molekul reaktantů. Proto reakce nejprve běží velmi pomalu, ale jak při reakci vzniká katalyzátor, postupně se až o mnoho řádů zrychlují. Příkladem takové reakce je oxidace kyseliny šťavelové roztokem manganistanu draselného, která je katalyzována vznikajícími manganatými ionty:

$$2\ MnO_4^- + 5\ (COO)_2^{2-} + 16\ H^+ \rightarrow 5\ CO_2 + 8\ H_2O + 2\ Mn^{2+}$$

Rovnice reakce manganistanu s kyselinou šťavelovou.

Rozpusťte cca 4 g kyseliny šťavelové (pozor je jedovatá! – viz dále kapitola Organické kyseliny) v 50 ml vody a vedle několik krystalků manganistanu draselného („hypermanganu“ z lékárny, tak aby roztok byl tmavě fialový) v 50 ml vody. Pak nalijte cca 1 ml roztoku manganistanu do roztoku kyseliny šťavelové. Tmavě fialová barva manganistanového aniontu nejprve cca několik desítek sekund zůstává nezměněná a pak se roztok náhle obarví, jak se stačilo vytvořit dost manganatých iontů. Když teď přilijete další 1 ml roztoku manganistanu, odbarví se výrazně rychleji, a další přídavky se odbarvují stále rychleji až nakonec je reakce prakticky okamžitá. Podobně když přidáte k roztoku kyseliny šťavelové před přidáním manganistanu malé množství manganaté soli, dojde při přidávání manganistanu k odbarvování okamžitě. Jinak redukce výše oxidovaných sloučenin manganu kyselinou šťavelovou lze využít například k odbarvení hnědých skvrn od manganistanu (které jsou tvořeny oxidem manganičitým) na kůži a oblečením roztokem kyseliny šťavelové.

Podobný autokatalytické reakci je tzv. autotermní efekt („hrnečku vař“), velmi důležitý v chemických výrobách ve velkém měřítku. Provádíme-li exotermní reakci (tj. reakci při jejímž průběhu se uvolňuje teplo) ve větším množství bez dostatečně efektivního chlazení, pak probíhá

nejprve pomalu, ale jak se směs reakcí zahřeje, reakce se zrychlí, což zase zvětší zahřátí směsi, což zase zrychlí reakci atd., a tato pozitivní zpětná vazba může nakonec za určitých okolností vést až k explozi. Jde tu vlastně také o svého druhu autokatalytickou reakci, kde je teplo katalyzátorem. Tento efekt nebudeme zkoušet.

Vodný roztok peroxidu vodíku se při skladování samovolně rozkládá na kyslík a vodu, takže po několika letech skladování je v lahvi už prakticky čistá voda. Tento rozklad lze velmi urychlit například oxidem manganičitým. Nalijte do minimálně 250 ml kádinky 10 ml 3 % peroxidu vodíku a vedle do jiné takové kádinky 10 ml 30 % peroxidu vodíku (pozor, 30 % peroxid vodíku je žíravina, způsobuje na kůži intenzívně pálící bílé skvrny!). Pak do obou kádinek vhoďte jeden krystalek manganistanu draselného. Dojde k velmi rychlému (30 % peroxid vodíku) nebo pomalejšímu (3% peroxid vodíku) vývoji kyslíku, přičemž jeho množství je mnohem větší než by odpovídalo stechiometrii reakce:

$$2\ MnO_4^- + 3\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 3\ O_2 + 2\ OH^- + 2\ MnO_2$$

Reakce manganistanu s peroxidem vodíku.

Oxid manganičitý, hnědá objemná sraženina v reakční směsi, totiž katalyzuje další rozklad peroxidu vodíku podle rovnice:

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$$

Rozklad peroxidu vodíku na vodu a kyslík.

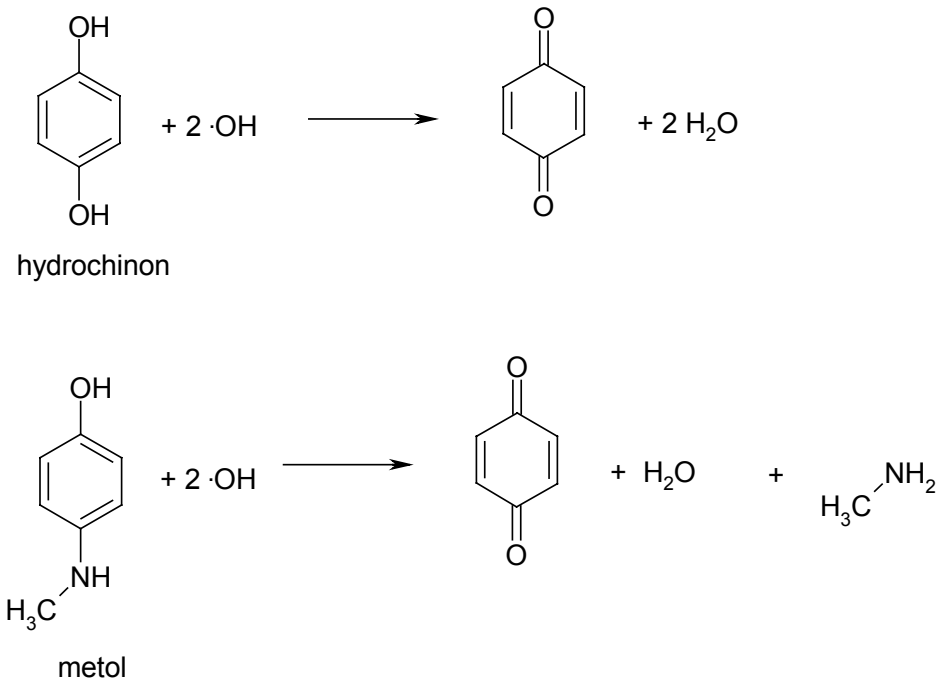
Peroxid vodíku v organismu vzniká při celé řadě biochemických pochodů, ale je v buňkách nežádoucí, protože jeho rozkladem vznikají volné reaktivní kyslíkaté radikály, především hydroxylový radikál •OH, které poškozují tkáně. Proto je v těle obsažen enzym kataláza, který rozkládá peroxid vodíku na vodu a kyslík podle výše uvedené reakce. Kataláza je jedním z katalyticky nejdokonalejších enzymů vůbec, téměř každá srážka molekuly enzymu s molekulou peroxidu vodíku v roztoku vede k reakci. Kataláza obsahuje hemově vázaný iont železa a je obsažena zejména ve svalové tkáni a krvi. Kápněte kapku krve nebo dejte malý kousek syrového masa do kádinky se 70 ml 3 % peroxidu vodíku z lékárny. Peroxid okamžitě začne „šumět“ unikajícím kyslíkem stejně jako šumí na ráně, když je použit jako dezinfekce.

Katalyzátor může nejen zrychlit (či zpomalit, v tom případě mu říkáme inhibitor) reakci, ale může i ovlivnit jaký produkt vznikne, je-li více možností. Podobně peroxid vodíku je enzymem peroxidázou rozkládán na reaktivní peroxidové radikály, které pak mohou oxidovat jiné organické látky. Velmi vysoký obsah peroxidázy má kořen křenu.

Nastrouhejte kousek (cca 20 g) kořene křenu a rozmíchejte ho s 50 ml vody. Tuto kaši pak přefiltrujte přes filtrační papír a filtrát, obsahující peroxidázu, použijte dále pro pokus. Ve zkumavce rozpusťte špetku soli metolu (obvykle k dostání jako síran) nebo hydrochinonu v 5 ml vody a tento roztok rozlijte do dvou zkumavek. Do jedné zkumavky dejte několik kapek roztoku peroxidázy a pak do obou zkumavek přidejte po 2 ml 3 % peroxidu vodíku z lékárny. Zkumavka s peroxidázou zhnědne vznikajícím chinonem mnohem rychleji než zkumavka s nekatalyzovanou reakcí.

Místo hydrochinonu či metolu můžete použít hydrochinonovou či metolovou vývojku na černobílé fotografie.

Kvetoucí křen.



Oxidace hydrochinonu a metolu hydroxylovými radikály.

Kapitola 9

„Chytré“ materiály

Dnes se velmi intenzívně studují a v řadě případů už i využívají tzv. „chytré“ materiály (v anglickém originále „smart materials“). Jde o materiály, které jsou schopné (obvykle vratně) reagovat na vnější podmínky změnou fyzikálních vlastností, a lze sem zařadit materiály citlivé na změnu teploty, magnetické pole anebo vnější mechanické podněty.

Nejprve si vyzkoušíme přípravu materiálu citlivého na změny teploty, tetrajodortu'tnatanu stříbrného ($Ag_2[HgI_4]$). Nejprve si připravíme jodid rtuťnatý (pozor – všechny sloučeniny rtuti jsou silně jedovaté !), který se vyloučí jako červená sraženina po slití roztoků chloridu nebo dusičnanu rtuťnatého se stechiometrickým množstvím jodidu draselného. Rozpusťte 8,0 g chloridu rtuťnatého ve 200 ml vody a k tomuto roztoku za míchání pomalu přilijte roztok 9,8 g jodidu draselného v 20 ml vody. Vyloučenou červenou sraženinu se zfiltrujte, promyjte vodou a vysušte. Z takto připraveného vysušeného jodidu rtuťnatého odeberte 4,5 g a toto množství rozpusťte v roztoku 3,3 g jodidu draselného ve 25 ml vody. Roztok zfiltrujte přes filtrační papír a k filtrátu přidejte roztok dusičnanu stříbrného (3,4g ve 25 ml vody, pozor jed!). Vyloučenou sraženinu tetrajodortuťnatanu stříbrného lze použít pro demonstraci termochromních vlastností přímo v této suspenzi, několik ml odlijte do zkumavky a suspenzi zahřejte nad kahanem. Jakmile teplota přesáhne cca 50 °C, žlutá barva sraženiny přejde na oranžovočervenou. Ochlazením zkumavky ve studené vodě suspenze opět zežloutne, opětovným zahřátím znovu zoranžovočervená atd., přechod je plně reverzibilní. Pokud chcete preparát v suchém stavu pro skladování, suspenzi zfiltrujte, promyjte vodou (ne ethanolem – produkt rozkládá!) a vysušte na vzduchu.

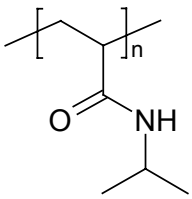
Podobné vlastnosti má tetrajodortuťnatan měďný ($Cu_2[HgI_4]$), který lze připravit analogicky, místo 3,4 g dusičnanu stříbrného se použije 5,0 g pentahydrátu síranu měďnatého („modré skalice“) a do směsi se nabublá oxid siřičitý [13] do nasycení, tj. dokud se kapalina po sednutí sraženiny nestane bezbarvou (SO_2 redukuje měďnatou sůl na měďnou). Termochromní vlastnosti $Cu_2[HgI_4]$ lze demonstrovat jen v suchém stavu, protože teplota přechodu z červené barvy za chladu na tmavohnědou za horka leží slabě nad 100 °C. Změna barvy obou sloučenin souvisí s tepelně indukovanou změnou krystalové mřížky.

Existují i jiné materiály citlivé na teplo, například tzv. termoresponsivní polymery. Tyto polymery jsou rozpustné ve vodě za chladu, ale při ohřevu se v určitém (obvykle velmi úzkém) tepelném rozmezí z roztoku vysrážejí. Jev vykazují polymery, které jsou částečně hydrofilní a částečně hydrofóbní a toto chování je dáno odlišnou tepelnou závislostí energie protichůdných jevů solvatace (která polymer rozpouští) a hydrofóbní interakce (která ho sráží). U řady syntetických polymerů [poly-(*N*-isopropylakrylamid) – 33 °C, poly-(*N*-isopropylmethakryl-amid) – 44 °C, polyethylenoxid kolem 90 °C, methylovaná celulóza kolem 50 °C podle stupně methylace; vzorce viz další strana] je toto vysrážení plně vratné a polymer se při ochlazení opět rozpustí, v některých případech je však vysrážení nevratné, jak si ukážeme na tepelné denaturaci bílkovin. Dejte vaječný bílek do zkumavky ponořené ve vodní lázni s teploměrem a lázeň za míchání začněte zahřívat. Kolem 70 °C dojde k vysrážení bílku a roztok se bíle zakalí, ale po ochlazení už k opětovnému rozpuštění nedojde. Teplota denaturace závisí na použité bílkovině, obsahu solí, ethanolu atd., jak se snadno můžete přesvědčit.

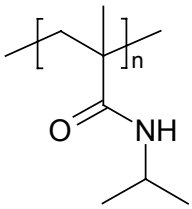
Některé materiály reagují zajímavým způsobem i na mechanické podněty. Rozmíchejte pomalým mícháním bramborový škrob (Solamyl®) ve studené vodě tak, aby vytvořil hustou, ale pořád ještě míchatelnou kaši. Tuto kaši zamíchajte nejprve velmi pomalu a pak rychlým pohybem prudce. Při rychlém míchání kapalina „zatuhne“, ale během několika sekund bez pohybu se opět „rozteče“, zatímco pomalé míchání udrží kapalinu v tekutém stavu. Podobně se chová i

[13] Příprava např. reakcí siřičitanu sodného s kyselinou sírovou, pozor, je jedovatý!

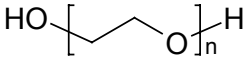
poly(dimethylsiloxan) – komerčně dostupný např. jako Lukopren® v drogerii – s 10 % jemně rozetřené kyseliny borité. Tuto směs je třeba nechat nejprve cca týden „zrát“ (proreagovat) a pak získáme polotekutou „plastelínu“, kterou lze pomalu tvarovat, ale při rychlém pohybu je pružná jako guma (např. odrazem od zdi se pružně odrazí bez deformace) a velmi silným úderem ji lze křehce přelomit. Jev vykazují materiály, které tvoří uvnitř hmoty fyzikální nebo chemické vazby, které jsou vratné, takže rychlým mechanickým namáháním fungují jako elastická pružina, ale při pomalém namáhání mají čas se přeuspořádat a dochází k viskóznímu toku (proto se toto chování někdy nazývá viskoelastické a je typické pro polymery).



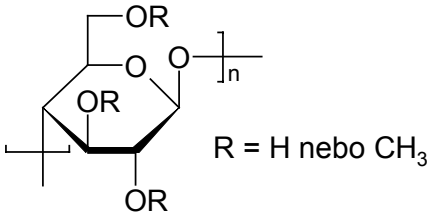
poly(*N*-isopropylakrylamid)



poly(*N*-isopropylmethakrylamid)



polyethylenoxid



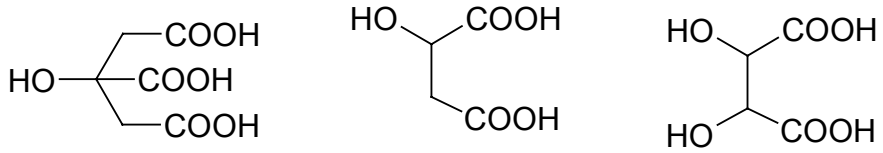
methylovaná celulóza

Termoresponsivní polymery.

Kapitola 10

Organické kyseliny

Všichni jistě znáte kyselou chuť rybízu, citrónů nebo nezralého ovoce. Za ni jsou odpovědné karboxylové kyseliny, také nazývané ovocné kyseliny, zejména kyseliny citronová, jablečná a vinná:

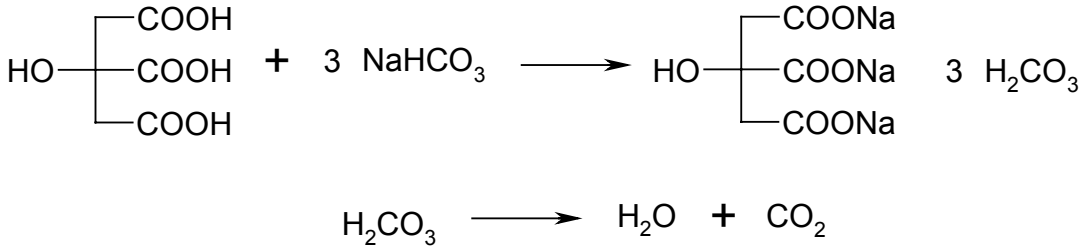


kyselina citronová kyselina jablečná kyselina vinná

Některé organické kyseliny běžně přítomné v rostlinách.

Mají mnohostranný význam v potravinářském (např. limonády) a kosmetickém průmyslu (např. ovocné masky). Většinou se už nevyrábějí z rostlinného materiálu (např. k. jablečná a vinná se dělají synteticky z kyseliny fumarové, kyselina citronová se získává kultivací plísně *Aspergillus niger*).

Přítomnost volných kyselin zjistíme jednoduše podle jejich kyselosti pH papírkem nebo politím řezu ovoce nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (jedlé sody). Řez ovoce a případně šťávu lze i prostě posypat pevným hydrogenuhličitanem sodným. Na kontaktu s ovocnou šťávou dojde k šumění – uvolňuje se plynný oxid uhličitý jako produkt rozpadu slabé kyseliny uhličité vytěsněné silnější (ikdyž stále slabou) trikarboxylovou kyselinou citronovou:



Častým problémem vinařů bylo srážení tzv. „vinného kamene“ z vína na povrchu sudů, zvláště u kyselejších vín. Jedná se o hydrogenvínan draselný. Kyselina vinná je slabá dvojsytná (dikarboxylová) kyselina. Jestliže zneutralizujete jen jeden karboxyl hydroxidem draselným, získáte hydrogenvínan draselný, který je ve vodě špatně rozpustný (0,2 g / 100 mL vody). Pokud byste dále přidávali hydroxid draselný, zneutralizujete i druhý karboxyl na vínan draselný, který je stejně jako kyselina vinná ve vodě dobře rozpustný: Snadno lze připravit krásné krystalky vinného kamene následujícím postupem:

Rozpusťe v kádince v 50 mL vody 5,0 g kyseliny vinné a vedle v jiné kádince v 20 mL vody vody 1,9 g hydroxidu draselného. Roztoky slijte. Za pár minut začne krystalovat vinný kámen, krystalizace je ale kompletní až za několik hodin. Krystalky pak odfiltrujte, promyjte vodou a vysušte. Při použití koncentrovaného vodného roztoku amoniaku („čpavková voda“) místo roztoku hydroxidu draselného (2,7 mL 23% čpavkové vody) dostanete hydrogenvínan

amonný podobných vlastností jako je hydrogenvínan draselný, protože amonný iont a draselný iont mají v krystalové struktuře podobné iontové poloměry (podobně např. kamence krystalují v podobné krystalové struktuře; jevu se říká izomorfie).

Rozkrojený citrón šumí po posypání $NaHCO_3$ unikajícím CO_2– reakce kyseliny citronové.

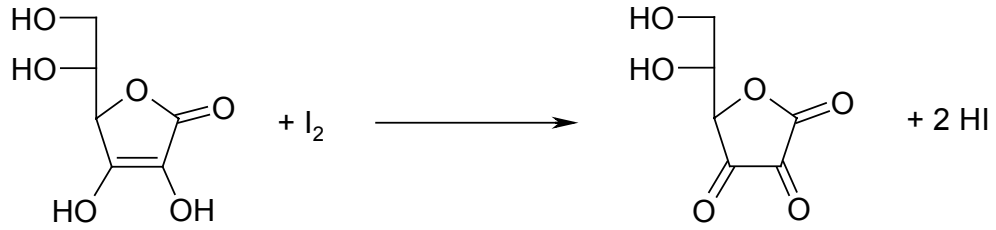
Réva vinná (Vitis vinifera).

Charakteristickou vlastností rostlinných organických kyselin je jejich schopnost komplexovat vícenásobně nabité kationty kovů. Například kyselina citronová, vinná a šťavelová

silně komplexují vápenaté ionty na velmi špatně rozpustné komplexy, které vypadnou v neutrálním prostředí jako bílé krystalické sraženiny, u kyseliny šťavelové a vinné i za laboratorní teploty, u kyseliny citronové po krátkém zahřátí k varu. Snadno se o tom přesvědčíme když slijeme vodný roztok citronanu, vínanu nebo šťavelanu sodného nebo amonného [14] (cca 3 %) s vodným roztokem dusičnanu nebo chloridu vápenatého (cca 3%; dusičnan vápenatý se prodává jako hnojivo pod názvem „ledek vápenatý"). Komplex s citronanem je natolik silný, že se přídavek citronanu používá jako jedna z metod k zamezení srážlivosti krve pro transfúze – tzv, „citrátová krev". Ke srážení krve je totiž nutná přítomnost vápenatých iontů. Šťavelan vápenatý je naopak známý spíše nechvalně, jeho tvorba v ledvinách může vést až k ledvinovému selhání a je příčinou jedovatosti kyseliny šťavelové. Ze stejného důvodu je jedovatý i ethylenglykol, používaného do nemrznoucích směsí, který se na kyselinu šťavelovou metabolizuje. Vysoký obsah kyseliny šťavelové je v rebarboře, šťovíku a šťavelu, proto konzumace těchto rostlin ve velkém měřítku za syrova není žádoucí. Přítomnost vyšších koncentrací těchto kyselin slouží rostlinám mimo jiné k ochraně před jedovatými ionty těžkých kovů, protože tyto kyseliny je váží do chelátů, které jsou méně toxické. V technické praxi se například komplexace měďnatých iontů vínanem sodno-draselným („Seignettovou solí") využívá ve Fehlingově činidle (viz kapitola Sacharidy sladké i nesladké).

Upečeme si rebarborový koláč (podle http://recepty.centrum.cz/recept.phtml?id=6534). Nejprve si připravíme ingredience - 3 šálky mladé rebarbory, strouhanou kůru z pomeranče, 1 lžičku škrobu, 1 šálek cukru, 1 lžíci mleté skořice nebo 2 lžíce sekaného kandovaného zázvoru, 1 lžíce másla, 1 vejce, 5,5 šálku hladké mouky, 6 lžic neslaného másla, ledovou vodu dle potřeby, 1 špetku soli, mléko na potření a cukr na posypání. Rebarboru (řapíky listů reveně rebarbory - *Rheum rhaponticum*) omyjeme, očistíme a nakrájíme asi na jeden centimetr široké kousky. Do velké mísy dáme pomerančovou kůru, kukuřičný škrob, cukr, skořici, máslo a vejce. Přidáme rebarboru a dobře promícháme. Na těsto smícháme v misce máslo s moukou, solí a vodou. Těsto musí být vlhké a držet pohromadě. Na pomoučněné utěrce vytvarujeme opatrně 2 bochánky, jeden o trochu větší než druhý, a pak z nich uděláme kruhové asi 2,5 cm silné placky. Uložíme alespoň na 15 min do lednice. Předehřejeme troubu na 230 °C. Z většího bochánku těsta vyválíme plát o něco větší, než je forma na koláč a vložíme ho do ní. Naplníme ho směsí rebarbory, uprostřed navršíme náplň do výšky. Vyválíme menší bochánek, přikryjeme s ním rebarboru, upravíme okraje a po obvodu formy vymačkáme malé prohlubně. Těsto potřeme mlékem a nahoře do něj uděláme malý zářez aby mohla unikat pára. Položíme koláčovou formu na plech a pečeme 10 minut při teplotě 230°C. Potom teplotu zmírníme na 190°C a pečeme dalších 30 minut. Hotový koláč posypeme cukrem a před podáváním necháme trochu zchladnout.

Mezi rostlinné organické kyseliny patří i kyselina askorbová [15] – vitamín C. Její výraznou vlastností jsou redukční účinky, což lze ověřit např. tak, že reaguje podobně jako redukující cukry s Fehlingovým a Tollensovým činidlem, anebo reakcí s jódem:



kyselina askorbová

Reakce kyseliny askorbové s jódem.

[14] Soli těchto organických kyselin snadno připravíme neutralizací vodného roztoku kyseliny 23 % vodným amoniakem respektive 10 % vodným hydroxidem sodným do neutrální reakce na univerzální indikátorový papírek.
[15] Název pochází z názvu skorbut (= kurděje), dříve časté avitaminóze vitamínu C u námořníků na dlouhých plavbách, projevující se mj. vypadáváním zubů a imunitní nedostatečností.

Rozpusťte 1 tabletu šumivého nebo 5 tablet nešumivého Celaskonu ve sklenici vody (u nešumivého Celaskonu odfiltrujte nerozpustné podíly přes filtrační papír) a odlijte do zkumavky několik ml tohoto roztoku. Pak přikapávejte Lugolův roztok (1% roztok jódu v 5 % vodném jodidu draselném) a sledujte jak se odbarvuje. Pokud reakci zcitlivíte vodným roztokem škrobu, který reaguje s nadbytečným jódem na modré zabarvení, a přidáte malé množství kyseliny chlorovodíkové, lze tuto reakci použít i ke kvantitativnímu titračnímu stanovení vitamínu C v ovocné šťávě, protože reakce jódu s jinými redukujícími látkami přítomnými v ovocné šťávě je v kyselém prostředí mnohem pomalejší. Místo Lugolova roztoku lze použít „jódovou tinkturu" Jodisol[R], kterou lze koupit v lékárně.

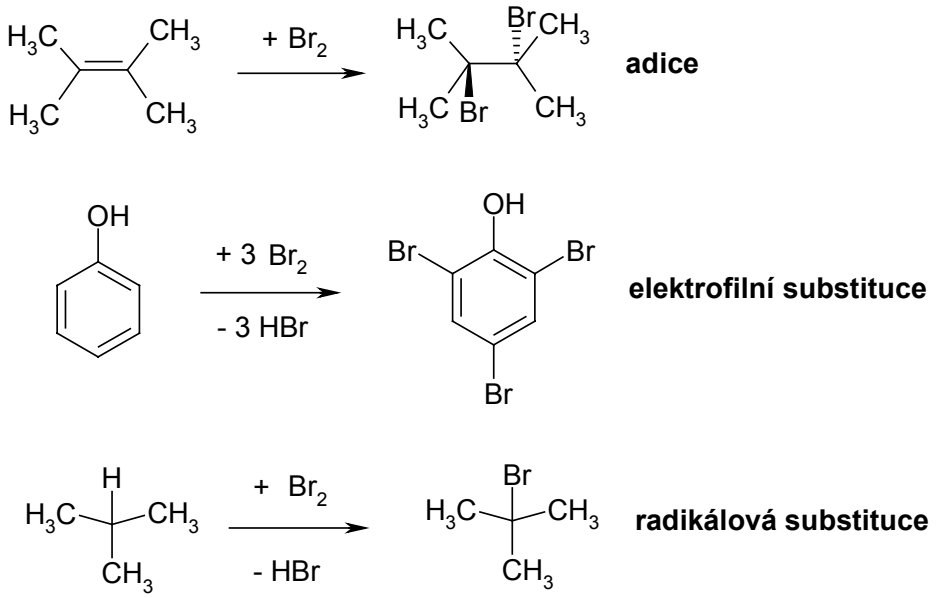
Jedním z nejbohatších přírodních zdrojů vitamínu C jsou plody („šípky") růže svraskalé (*Rosa rugosa*), často pěstované v parcích pro okrasu, obsahující v sušině až 5 % tohoto vitamínu (viz obrázek na další stránce).

Růže svraskalá (Rosa rugosa).

Kapitola 11

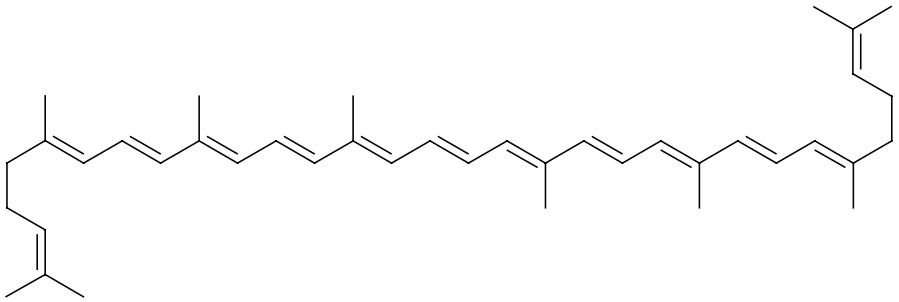
Reakce bromu a jódu s organickými sloučeninami

Halogeny brom a jód jsou si v mnoha ohledech podobné, ale dosti se liší v reaktivitě vůči organickým látkám. Brom se typicky aduje na dvojné vazby C = C, elektrofilně substituuje vodík v aromatických sloučeninách anebo radikálově substituuje vodík v alifatických sloučeninách,



Typické reakce elementárního brómu s organickými sloučeninami.

zatímco jód funguje ve většině případů spíše oxidačně. Elektrofilní bromaci fluoresceinu na eosin jsme si ukázali v kapitole Fluorescence a fosforescence, a adici bromu na dvojné vazby C = C si ukážeme na pokusu někdy nazývaném „duha z rajčatové šťávy". Hlavním červeným barvivem v rajčatové šťávě je karoten lykopen, obsahující jako chromofor (= část struktury odpovědná za barevnost) řetězec konjugovaných dvojných vazeb.



Struktura barviva lykopenu z rajských jablíček.

Absorbční maximum barviva je závislé na délce konjugovaného řetězce a pokud se tento řetězec zkracuje, absorbční maximum se posouvá ke kratším vlnovým délkám. Adice bromu na lykopen probíhá postupně „od konce" a tím postupně zkracuje jeho řetězec nenasycených vazeb. Vzhledem k výše uvedenému a faktu, že adice každého dalšího bromu probíhá o něco méně ochotně, lze při vytvoření gradientu koncentrace bromu vytvořit i gradient molekul nabromovaných postupně do různých stupňů s různě dlohým zbývajícím řetězcem konjugovaných dvojných vazeb, což se projeví barevnými pruhy. Pořadí komplementárních barev

k barvám pásů (tj. absorbované barvy) sledují pořadí duhy jak se postupně posouvá absorbční maximum přes viditelnou oblast až do ultrafialové.

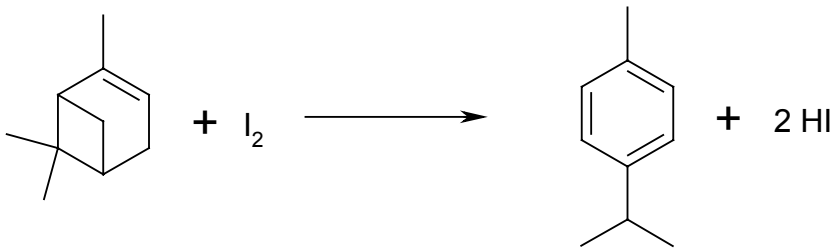
Do 500 mlho odměrného válce nalijeme asi 400 ml husté rajčatové šťávy (přírodní, nekonzervované). Pak vložíme do válce tyčinku delší než válec a rajčatovou šťávu opatrně, aby se vrstvy co nejméně promísily, převrstvíme bromovou vodou (cca 70 mL, nutno použít nasycenou bromovou vodu, ne pouze nažloutlou). Pak tyčinkou opatrně pomalu obsah válce horizontálně promícháme. Prakticky ihned se rozvine „duha“ a jak brom difunduje, pásy se posouvají směrem dolů.

„Duha z rajčatové šťávy“ – reakce bromu s lykopenem.

Naopak jód působí spíše oxidačně, jak už jsme si ukázali v kapitole Organické kyseliny na vitamínu C. Jiným příkladem je pokus, kdy silně exotermní oxidací terpentýnu jódem vzniká směs organických produktů a jodovodík, který spolu se strženými parami jódu udělá efektní oblak fialového „dýmu“. Na hromádku (cca 35 g) jemně rozetřeného jódu nalijeme po částech cca 40 ml terpentýnu. Po silně exotermní reakci vyletí ze směsi vždy po přilití dalšího objemu terpentýnu velmi efektní fialový oblak jódových par.

Reakce jódu s terpentýnem.

Pokus provádíme venku, nádoba ve které je reakce prováděna (ideální je plechovka od konzervy) je obvykle na odpis. Jódové páry jsou jedovaté, nedýchejte je! Hlavní reakcí při tomto pokusu je oxidace uhlovodíku α-pinenu z terpentýnu [16] na 1-isopropyl-4-methylbenzen:



Reakce α-pinenu z terpentýnu s jódem.

Jód se od brómu liší i ve schopnosti tvořit donor-akceptorové komplexy s organickými sloučeninami obsahujícími vázaný kyslík. Rozpusťte krystalek jódu v několika ml technického benzínu, chloroformu a lihu. V benzínu (směs uhlovodíků) se jód rozpouští fialově, v chloroformu fialovočerveně, ale v lihu, který jako jediný obsahuje kyslík (C_2H_5**O**H), hnědě. Roztok jódu v benzínu proto po přidání malého množství lihu zhnědne. Zvláště charakteristický je komplex jódu se škrobem (jód se interkaluje do šroubovice amylózy), který je intenzívně modročerný. Nakapte Lugolův roztok (1% roztok jódu v 5 % vodném jodidu draselném) na rozkrojenou bramboru, místo kam kápnete jód se zabarví intenzívně modročerně.

[16] Terpentýn je silice z borovic (*Pinus* sp.) a používá se jako ředidlo barev.

Kapitola 12

Alkaloidy

Látky produkované rostlinami lze v principu rozdělit na dvě skupiny – primární a sekundární metabolity. Primární metabolity (např. glukózu) produkují všechny, nebo alespoň většina rostlin, a jde o látky které jsou pro život rostliny nezbytné. Naopak tvorba sekundárních metabolitů (např. právě alkaloidů) není pro rostlinu nezbytně životně nezbytná, často jde o obranné látky – „chemické zbraně" pro ochranu před býložravci a infekcemi. Typické pro ně je, že jsou to speciality určitého druhu nebo taxonomické skupiny rostlin. A právě mezi sekundárními metabolity nacházíme farmaceuticky nejdůležitější látky.

Alkaloidy jsou jednou z nejznámějších, nejdéle známých a fyziologicky nejúčinnějších skupin rostlinných sekundárních metabolitů. Název „alkaloidy" pochází od jejich typické vlastnosti, jde o látky bazické (alkalické) povahy snadno tvořící soli s kyselinami. V rostlinném materiálu se vyskytují právě nejčastěji ve formě těchto solí s organickými kyselinami (citronovou, jablečnou, mekonovou atd.). Chemicky jde o aminy, nejčastěji sekundární a terciární [17] [sekundárním aminem je například efedrin z chvojníků (*Ephedra* sp.), který má výrazné stimulační a antiastmatické účinky; terciárním aminem je například morfin z máku setého (*Papaver somniferum*), známý lék proti bolesti – analgetikum], méně často primární (například známý halucinogen mezkalin z kaktusu „peyotle" – *Lophophora williamsii*), v některých případech kvartérní amoniové baze [např. žlutý berberin z vlaštovičníku většího (*Chelidonium majus*) nebo dřišťálů (*Berberis* sp.)].

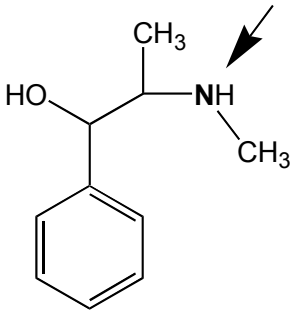
Mnoho alkaloidů má velmi výrazné účinky na živočišný organismus (zejména na nervový systém) už ve velmi malých dávkách a většina z nich je silně jedovatých. Celá řada z nich se užívá v medicíně a některé jsou zneužívány jako omamné drogy. Právě pro tuto skupinu látek se zvláště hodí slavný výrok renesančního lékaře Paracelsa, že rozdíl mezi lékem a jedem je pouze v dávkování.

V rostlinnách se nalézají v koncentracích typicky desetiny až jednotky procent suché hmotnosti. Pro rostliny jde o látky obranné (proti požeru býložravci), případně odpadní metabolity metabolismu dusíku. Co se týče rozšíření, jsou obsaženy v mnoha rostlinách i houbách, většinou platí, že alkaloidy podobné struktury jsou obsaženy v biologicky příbuzných druzích, ale existují i výjimky [např. tzv. námelové alkaloidy jsou nejen produkty houby paličkovice nachové (*Claviceps purpurea*), ale i některých svlačcovitých rostlin [18]]. Typicky jeden druh obsahuje směs několika (až několika desítek – námel nebo vlaštovičník) strukturně příbuzných alkaloidů, kde jeden alkaloid výrazně převažuje v celkovém obsahu nad ostatními a pak obvykle určuje i celkový fyziologický účinek rostliny na živočišný organismus.

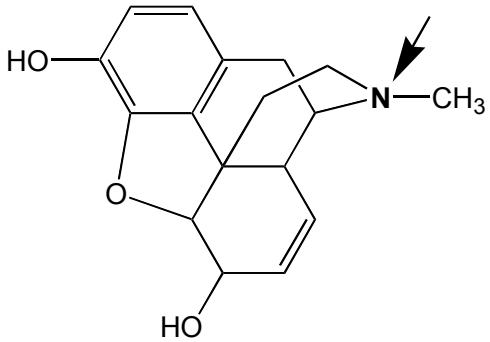
---

[17] Primární amin je amin, který má na dusíku dva vodíky a jeden alkyl nebo aryl (např. methylamin - CH_3-NH_2), celkový náboj jako volná báze 0, sekundární alkyl má na dusíku jeden vodík a dva alkyly nebo aryly, celkový náboj jako volná báze 0 (např. dimethylamin - CH_3-NH-CH_3), terciální amin má na dusíku tři alkyly nebo aryly, celkový náboj jako volná báze 0 (např. trimethylamin – N-$(CH_3)_3$), kvartérní amoniová sůl vzniká reakcí terciárního aminu s C-kationtem (karbokationtem) a má na dusíku čtyři alkyly nebo aryly a celkový náboj částice +1 (např. tetramethylamoniumchlorid - $N(CH_3)_4^+ Cl^-$). Kvartérní amoniové báze netvoří částici bez náboje a takovéto alkaloidy nejsou rozpustné bez rozkladu v málo polárních organických rozpouštědlech.

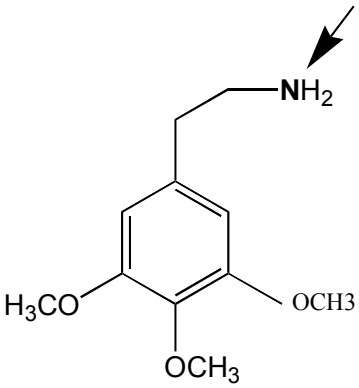
[18] Tyto rostliny jsou používány jihoamerickými Indiány při „magických" obřadech kvůli jejich halucinogenního účinku; LSD, známý halucinogen, je rovněž derivátem námelových alkaloidů. Náš svlačec rolní (*Convolvulus arvensis*) neosahuje halucinogenní deriváty kyseliny lysergová, ale silně projímavé pryskyřice.



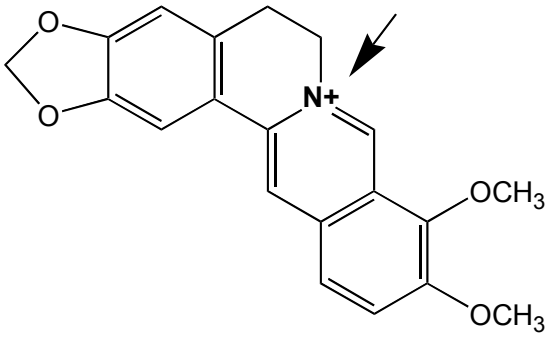
Efedrin



Morfin



Mezkalin



Berberin

Struktury vybraných alkaloidů.

Některé u nás rostoucí rostliny obsahující vysoký obsah alkaloidů jsou na následujících fotografiích:

Dymnivka dutá (*Corydalis cava*).
Obsahuje v sušině hlíz až 6 % bulbokapninu s katatonickými účinky (způsobuje celkovou paralýzu svalstva).

Zimostráz vždyzelený (*Buxus sempervirens*).
Obsahuje cyklobuxiny, především cyklobuxin D, který, kromě jiných účinků, snižuje krevní tlak.

Durman obecný (*Datura stramonium*)

Blín černý (*Hyoscyamus niger*)

Blín a durman obsahují parasympatikolyticky účinné alkaloidy atropin a skopolamin; příznaky otravy jsou sucho v ústech, rozšířené zornice, horečka, halucinace, ve vyšších dávkách smrt zástavou srdce.

Vlaštovičník větší (*Chelidonium majus*)

Vlaštovičník obsahuje směs alkaloidů s dosti různorodým efektem, převažuje účinek chelidoninu, který je analgetikum morfinového typu. Dále je obsažen červený chelerythrin s cytostatickými (protinádorovými) účinky (tento efekt se využívá i při léčbě bradavic) a žlutý berberin s protikřečovými a antibakteriálními účinky.

Kýchavice bílá (*Veratrum album*)
Obsahuje isosteroidní alkaloidy, hlavně proto-veratrin A a B a jervin se silně hypotenzívními účinky (snižuje krevní tlak).

Oměj šalamounek (*Aconitum napellus*)
Naše nejjedovatější rostlina!
Obsahuje akonitin jako hlavní alkaloid. Akonitin způsobuje srdeční arytmii až srdeční zástavu, má i lokálně anestetické účinky.

1. Izolace z rostlinného materiálu

Alkaloidy jsou rozpustné ve vodných roztocích kyselin na soli, které se nerozpouštějí v málo polárních organických rozpouštědlech (diethylether, chloroform). Naopak zásady vylučují z vodných roztoků volné baze alkaloidů, které jsou obvykle špatně rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. V kyselém prostředí se tedy alkaloidy vytřepávají jako soli z organických rozpouštědel do vody a v alkalickém prostředí jako volné báze z vody do organického rozpouštědla (nebo často vypadnou jako sraženiny pokud není toto rozpouštědlo přítomno). Co se týká vlastních postupů izolace, jsou výhodné dva přístupy:

A. Extrakce za účelem získání co nejčistšího produktu

Extrahujte jemně rozstříhaný, rozdrcený nebo rozemletý rostlinný materiál cca 1 den při laboratorní teplotě 1% vodnou kyselinou sírovou nebo 1% vodnou kyselinou chlorovodíkovou („solnou"). Alkaloidy citlivé na silně kyselé prostředí (např. atropin z rulíku nebo akonitin z oměje) extrahujte 2% vodnou kyselinou citronovou. Pak přidejte nadbytek 10 % vodného roztoku hydroxidu sodného („louh sodný", pozor, žíravina!) nebo lépe uhličitanu sodného („soda na praní"). Uhličitan při neutralizaci pění díky uvolňování oxidu uhličitého. Přesvědčte se univerzálním indikátorovým papírkem, že roztok má alkalickou reakci (musí mít intenzívně modrou barvu a nikoliv červenou). Obvykle dojde k zakalení nebo ztmavnutí během přechodu z kyselé do alkalické oblasti. Pokud použijete jako zdroj alkaloidů některé rostliny, které obsahují vysoké obsahy alkaloidů špatně rozpustných ve vodě jako volné báze (zimostráz, dymnivka), vyloučí se dostatečné množství surových alkaloidů jako sraženina už v tomto kroku.Tento zalkalizovaný roztok intenzívně vytřepte organickým rozpouštědlem nemísiteným s vodou (diethylether, chloroform, perchlorethylen, toluen apod. Benzín a alifatické uhlovodíky nejsou vhodné, protože špatně rozpouští i většinu volných bází alkaloidů.). Pokud se budou vrstvy špatně dělit, přidejte trochu chloridu sodného (kuchyňské soli). Použijte cca čtvrtinový objem organického rozpouštědla oproti vodné fázi. Pak oddělte do baňky organickou vrstvu a vodnou vrstvu vytřepte ještě jednou stejným způsobem organickým rozpouštědlem [19]. Vrstvy

[19] (Nernstův rozdělovací zákon): Je výhodnější vytřepávat vícekrát menším objemem než jednou větším. Platí, že podíl koncentrací v organickém rozpouštědle ku koncentraci ve vodě je v rovnováze roven konstantě. Spočtěte si například výtěžek vytřepání látky s rozdělovacím koeficientem 20 z vody do organického rozpoštědla

organického rozpouštědla z prvního a druhého vytřepání slijte a použijte dále, vodnou vrstvu vylijte. Stité organické vrstvy vytřepejte polovičním objemem vody, vodnou vrstvu vylijte. Vrstvu organického rozpouštědla vytřepejte dvakrát po sobě 1% vodnou kyselinou chlorovodíkovou nebo octovou (čtvrtina objemu organické fáze), tuto vrstvu pak odpařte. Odparek obsahuje zakoncentrované soli (chloridy respektive octany) alkaloidů.

B. Rychlá extrakce pro další reakce.

Nařezaný rostlinný materiál extrahujte 1 – 2 dny 3 % vodnou kyselinou citronovou tak aby rostlinný materiál byl právě potopen (extrakci lze urychlit zahřátím, místo 1 – 2 dnů při laboratorní teplotě stačí několikaminutový var). Pak vše přefiltrujte, přidejte práškový uhličitan vápenatý (cca 5 g na každých 40 ml kapaliny, pro neutralizaci přebytečné kyseliny citronové) a za občasného protřepání nechte stát do dalšího dne. Pak vše znovu zfiltrujte. Filtrát je použitelný přímo pro další reakce.

2. Obecné reakce alkaloidů

A. Tvorba nerozpustných solí s anionty různých kyselin

Jak už bylo řečeno, alkaloidy tvoří sole s kyselinami. Jde-li o vhodně zvolenou kyselinu (aniont), jsou tyto sole špatně rozpustné ve vodě, takže vypadnou jako sraženiny.
Pro následující pokusy lze použít buď vodný roztok solí izolovaných alkaloidů, nebo výluh z příslušné rostliny do vodné kyseliny citronové dodatečně zneutralizovaný uhličitanem vápenatým (vápenec) nebo hydrogenuhličitanem sodným (jedlá soda). Tyto reakce obvykle nefungují s málo bazickými alkaloidy (kolchicin z ocúnu, kofein z kávy) v důsledku nízké stability vznikajících solí. Přikápněte 2 kapky činidla ke 2 kapkám roztoku alkaloidu na hodinovém sklíčku.

Dragendorffovo reagens
Vodný roztok tetrajodovizmutitanu draselného. Rozpusťte na špičku nože dusičnanu vizmutitého v co nejmenším nadbytku 3 % vodného jodidu draselného. Nejprve vzniká tmavá sraženina jodidu vizmutitého, která se v nadbytku jodidu rozpouští na pomerančově zbarvený tetrajodovizmutitan:

$$Bi(NO_3)_3 + 3\ KI \rightarrow BiI_3 + 3\ KNO_3$$

$$BiI_3 + KI \rightarrow K[BiI_4]$$

Příprava Dragendorffova reagens.

S alkaloidy tvoří tento oranžový roztok červenooranžovou sraženinu tetrajodovizmutitanů příslušných alkaloidů. Toto činidlo lze použít i k detekci v chromatografii na papíře nebo tenké vrstvě.

Lugolův roztok
Jde o roztok jodu v jodidu draselném. Rozpusťte 3 g jódu a 6 g jodidu draselného ve 100 ml vody. Jód je rozpustný v jodidu draselném na polyjodidy:

$$KI + n\ I_2 \rightarrow KI_{2n+1}$$

Příprava Lugolova roztoku.

(tj. koncentrace v organické fázi je 20 x větší než ve vodě) když vytřepete 1 litr vodného roztoku 1 litrem organického rozpouštědla a 2 x 0,5 litrem tohoto organického rozpouštědla. V praxi ale není praktické vytřepávat více než cca 3 x. Stejně tak je lepší umýt špinavý hrneček třikrát 100 ml vody než jednou 300 ml vody.

Polyjodidy alkaloidů jsou obvykle nerozpustné a vyloučí se jako hnědé sraženiny při slití vodného roztoku soli alkaloidu s Lugolovým činidlem. Pro zajímavost, polyjodid s nejdelším známým řetězcem I_{16}^{4-} byl izolován právě jako jako komplex s alkaloidem theobrominem.

Mayerovo reagens (pozor jed!)

Jde o vodný roztok tetrajodortuťnatanu draselného. Rozpusťte 1,35 g chloridu rtuťnatého v 50 ml vody a k tomuto roztoku za míchání přidávejte roztok jodidu draselného (5 g) ve vodě (50 ml). Nejprve vzniká červená sraženina jodidu rtuťnatého, která se rozpustí přidáním nadbytku jodidu na na světležlutý roztok. Princip je zcela analogický Dragendorffovu činidlu, vysráží se tetrajodortuťnatan příslušného alkaloidu jako žlutobílá sraženina. Činidlo je koncentračně citlivější něž Dragendorffovo.

Pikran sodný

2,4,6-Trinitrofenol (kyselina pikrová, název pochází z řeckého πικροσ = hořký, ale nezkoušejte to, je jedovatá) je silně kyselý fenol, který tvoří žlutě zbarvené a obvykle špatně rozpustné soli s alkaloidy. Rozpusťte 2,3 g kyseliny pikrové a 0,4 g hydroxidu sodného ve 30 ml vody. Soli kyseliny pikrové i kyselina pikrová samotná v suchém stavu jsou výbušniny!

Podobně lze použít i kyselinu fosfowolframovou, fosfomolybdenovou a silikowolframovou.

B. Reakce specifické pro určitou skupinu alkaloidů

Nitrační směs

Smíchejte 5 ml koncentrované kyseliny dusičné s 5 ml koncentrované kyseliny sírové (kyselinu sírovou přidávejte do kyseliny dusičné za intenzívního chlazení, činidlo nelze skladovat a připravujte ho vždy čerstvé). Roztok alkaloidu odpařte na hodinovém sklíčku, přikápněte několik kapek zkoumadla a je-li třeba, slabě zahřejte.

Alkaloidy které obsahují nitrovatelné aromatické jádro v molekule (zejména morfin z máku, struktura viz výše) dávají žlutě až červenofialově zbarvené nitroderiváty. Zabarvení leckdy vynikne po přikápnutí nadbytku vodného amoniaku (opatrně, neutralizační reakce s amoniakem je silně exotermní). Důležitá je i rychlost tvorby zabarvení, pro některé alkaloidy (vhodná R) stačí k nitraci i jen koncentrovaná kyselina dusičná:

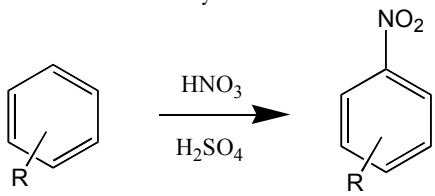


Schéma nitrace.

Mák setý (Papaver somniferum).

Raduleskova reakce

Reakce příbuzná nitraci je nitrosace aromatického jádra, u důkazu alkaloidů nazývaná Raduleskova reakce:

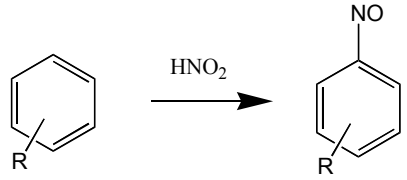
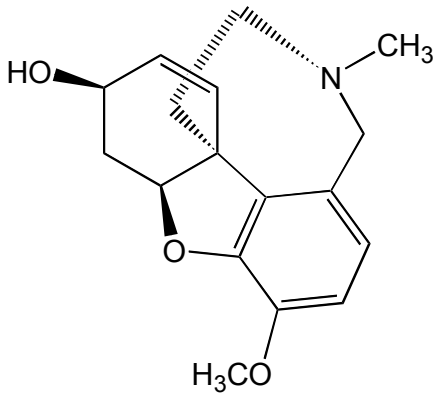
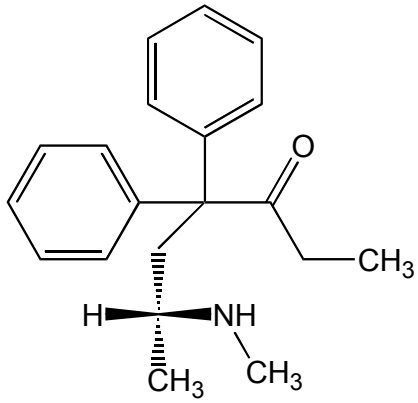


Schéma nitrosace.

Raduleskova reakce je selektivnější než nitrace, neboť probíhá pouze u alkaloidů s velmi reaktivním aromatickým jádrem (především fenoly jako je morfin z máku, jinak fenoly lze dokázat například i tvorbou modrého zabarvení s 5 % chloridem železitým). Kyselina dusitá je nestálá, proto se generuje přímo v reakční směsi z dusitanu a kyseliny chlorovodíkové. Roztok alkaloidů (2 mL) okyselte koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (4 kapky), ochlaďte ve studené vodě a přikápněte cca 3 kapky 10 % roztoku dusitanu sodného (pozor jed!). Po chvíli roztok zalkalizujte vodným amoniakem. Vzniklé oranžovohnědé zabarvení je důlazem alkaloidů obsahujících fenolické uskupení. Alkaloidy, které jsou sekundárními aminy, se mohou nitrosovat na N-nitrosoderiváty.



Galanthamin



Methadon

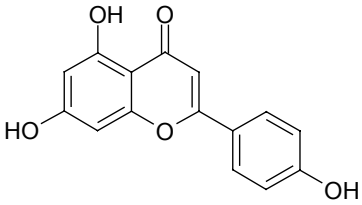
Struktury galanthaminu a methadonu.

Z hlediska závislosti struktura-biologický účinek je třeba si uvědomit, zejména u alkaloidů, ale i většiny syntetických léčiv, že podstatná je interakce s příslušným receptorem. Pro tuto interakci s receptorem je důležité, aby byly „správné“ funkční skupiny (často jen 2-3) na „správném“ místě a zbytek struktury je podstatný jen potud, pokud udrží tyto skupiny na „správných“ místech, a stericky nevadí interakci s receptorem. Proto například alkaloid galanthamin ze sněženek a narcisů, strukturně „na papíře“ velmi podobný morfinu, naprosto postrádá morfinový analgetický účinek, zatímco „na papíře“ morfinu zcela nepodobný methadon, užívaný jako substituce pro narkomany závislé na heroinu, ho má (srovnejte se strukturou morfinu, viz výše).

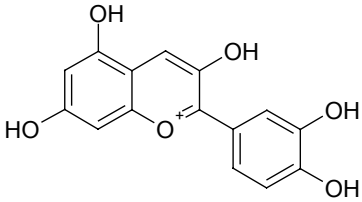
Kapitola 13

Rostlinné fenoly

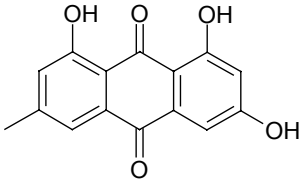
Rostliny obsahují několik charakteristických skupin látek fenolického charakteru, z nichž nejvýznamnější jsou flavonoidy, anthokyany, antrachinony a třísloviny. Pro rostlinu mají význam především obranný (flavonoidy chrání před oxidačním a fotochemickým stresem, třísloviny činí rostlinu obtížně stravitelnou pro býložravce aj.) a obecně se dobře extrahují z biologického materiálu ethanolem. Řada z nich jsou acidobazické indikátory a poskytují charakteristické barevné reakce. Mnoho rostlinných fenolů je glykosylovaných. Příklady běžných sloučenin jednotlivých typů fenolických látek rostlinného původu jsou na následujícím schématu:



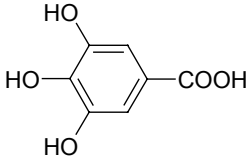
Apigenin (flavonoid)



Kyanidin (anthokyan)



Emodin (antrachinon)



Kyselina gallová (základ hydrolyzovatelných tříslovin)

Struktury typických zástupců rostlinných fenolů.

Flavonoidy jsou v neutrálním a kyselém prostředí bezbarvé, v alkalickém prostředí intenzívně žluté až žlutooranžové látky (*flavus* = latinsky žlutý).

Reakce flavonoidů v albedu citrusových plodů s 5 % vodným hydroxidem sodným.

Mají výrazné antioxidační a volné radikály zhášející vlastnosti, účinek je synergický s vitamínem C (preparát Ascorutin[R] pro ochranu cév) a bývaly nazývány vitamín PP. Řada opylovačů bílých květů, jako jsou třeba včely, vidí i v blízké ultrafialové oblasti, takže „bílé“ květy s flavonoidy jsou pro ně vlastně barevné (flavonoidy silně absorbují ultrafialové záření).

Kápneme na bílou vniřní (tzv. „albedo“) stranu oplodí („kůry“) citrónu, grapefruitu, limetky nebo pomeranče 5 % vodný a vedle 5 % ethanolový roztok hydroxidu sodného nebo draselného. Intenzívně žlutooranžová skvrna vzniká rychleji po nakápnutí ethanolového roztoku (viz obrázek na předchozí straně).

Vysoký obsah flavonoidů mají kromě citrusových plodů např. květy heřmánku, akátové a jerlínové květy aj.

Anthokyany jsou deriváty flavonoidů, které jsou červené v kyselém a modré v alkalickém prostředí. Způsobují např. červenou barvu růží a červeného zelí, barvu borůvkové šťávy, chrpových květů aj.

Modrou barvu květů chrpy (Centaurea sp.) způsobuje obsah anthokyanů.

Namočíme červenou růži do vodného roztoku amoniaku (23 %). Růže zmodrá, stejně jako zmodrá borůvková šťáva, červené zelí nebo červené víno po přidání vodného roztoku amoniaku nebo hydroxidu sodného do alkalické reakce. Naopak modrá chrpa po namočení do octa (8 % vodná kyselina octová) zčervená. Anthokyany jsou zároveň v kyselém prostředí rozpustnější, takže např. skvrnu od červeného vína lze alespoň částečně odstranit vodnou kyselinou citronovou.

Rostliny obsahující ***antrachinony*** jsou méně četné, ale medicínsky dodnes velmi užívané jako účinná přírodní projímadla. Antrachinony jsou v kyselém a neutrálním prostředí žluté, v alkalickém prostředí červené až tmavě červenofialové.

Co nejkoncentrovanější vodný odvar z rostlin obsahujících antrachinonové deriváty [např. list seny (*Cassia* sp.), kořen reveně dlanité (*Rheum palmatum*), kořen šťovíku (*Rumex acetosa*), kůra krušiny olšové (*Frangula alnus*)] nakapeme do 5 % vodného hydroxidu sodného. Vzniká červené až fialovočervené zabarvení. Někdy lze zabarvení pozorovat i při pokapání přímo dané části rostliny roztokem hydroxidu. Antrachinony obsahují i některé lišejníky, například i u nás na kůře listnáčů běžná terčovka zední (*Xanthoria parietina).*

Lišejník Xanthoria parietina po pokapání 5 % vodným hydroxidem sodným.

Třísloviny jsou pravděpodobně nejrozšířenější rostlinné fenoly. Rostlina je produkuje zejména jako ochranu proti býložravcům – jde o inhibitory enzymů trávích bílkoviny, takže vlastně dělají rostlinu málo stravitelnou a navíc nechutnou (trpce hořce svíravá chuť). Ostatně, z tohoto důvodu je nejvyšší obsah tříslovin (i přes 70% suché hmotnosti) v hálkách, vznikajících jako obranný útvar rostliny po napadení hmyzem (např. „duběnky").

Duběnky na listu dubu (Quercus sp.).

Jiné rostliny obsahující vysoký obsah tříslovin (i několik desítek procent suché hmotnosti) jsou např. čaj, káva, kořen mochny nátržníku (*Potentilla erecta*), kořen rdesna hadího kořene (*Bistorta major*), kořen krvavce totenu (*Sanguisorba officinalis*) aj.

Třísloviny jsou značně rozmanité co do struktury a typicky jsou v rostlinném materiálu přítomny jako složitá směs strukturně příbuzných látek, kde ani jedné individuální sloučeniny

není výrazný přebytek. Mají společný znak struktury, který zároveň určuje jejich vlastnosti – jde o fenoly obsahující větší počet aromatických OH skupin. Proto bývají nazývány polyfenoly. Ze strukturního hlediska se dále dělí na tzv. hydrolyzovatelné (estery kyseliny gallové a příbuzných) a nehydrolyzovatelné (zejména tzv. katechinové třísloviny odvozené od flavonoidů). Tyto dvě skupiny lze snadno odlišit reakcí s vodným roztokem chloridu železitého (jako improvizaci možno použít např. vodou 1:10 naředěný leptací roztok na tištěné spoje, který je vodným roztokem chloridu železitého). Deriváty kyseliny gallové, jako je např. tanin, dávají modročerné zabarvení, katechiny tmavě zelené. Barevnou reakci dávají i mnohem jednodušší fenoly, například pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzen).

Můžeme si takto připravit duběnkový inkoust. Slijeme co nejkoncentrovanější vodný odvar z duběnek nebo dubové kůry nebo 3 % vodný roztok tanninu v objemovém poměru 1:1 s 3 % vodným chloridem železitým. Okamžitě vznikne koloidní tmavě modročerný inkoust, který je velmi trvanlivý. Jako zdroj železitých solí se pro tento účel už před staletími používal roztok vzniklý oxidací minerálu pyritu (FeS_2) vzdušným kyslíkem za přítomnosti vody.

Typickou vlastností tříslovin je schopnost tvořit nerozpustné komplexy i s dalšími ionty těžkých kovů. Bohatým zdrojem tříslovin je například čaj, proto ho použijme na následující pokusy. Krátkým spařením čaje vzniká odvar s povzbudivými účinky obsahující především kofein a poměrně málo tříslovin, naopak dlouhým luhováním a případně povařením se extrahuje více pomaleji rozpustných tříslovin. Proto mírně povařte cca 6 lžiček čaje (černý nebo zelený) v cca 200 mL vody asi 10-15 minut a pak výluh zfiltrujte. Místo čaje lze použít samozřejmě i další rostliny obsahující třísloviny. Filtrát přidejte k vodným roztokům solí těžkých kovů (octan olovnatý, dusičnan vizmutitý, síran měďnatý, dusičnan stříbrný, dusičnan rtuťnatý apod., cca 3%). Okamžitě vzniká sraženina komplexů s těžkými kovy. Faktu, že z těchto komplexů se kovy obtížně vstřebávají v trávicím traktu, se využívá při první pomoci při otravě těmito těžkými kovy, kdy se podává silný černý čaj jako protijed.

Kromě tvorby komplexů s těžkými kovy ještě třísloviny rády tvoří komplexy s bílkovinami, které jsou rovněž velmi špatně rozpustné ve vodě. Přidejte k roztoku třísloviny roztok potravinářské želatiny (1%, připravený v horké, ale ne vroucí vodě). Okamžitě vzniká bílá sraženina. Ze stejného důvodu se např. do čaje a kávy někdy přidává mléko, protože v mléce přítomné bílkoviny vysráží trpce, hořce a nepříjemně chutnající třísloviny a mléko tak nápoj „zjemní“. Schopnost tříslovin zastavovat drobná krvácení je stejného původu (bílkoviny v krvi).

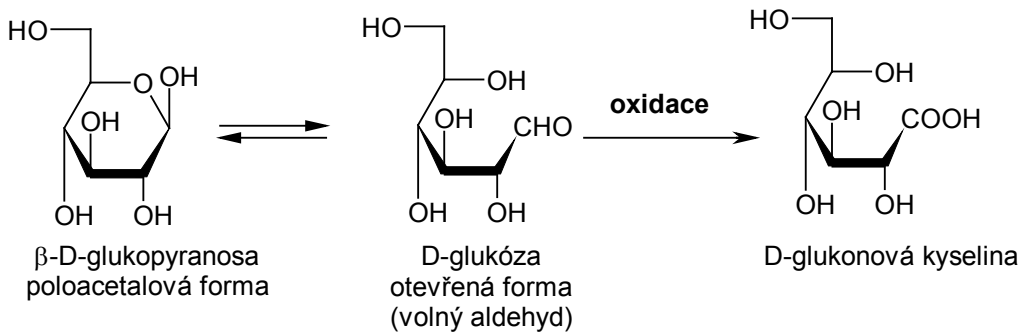
Seženete-li duběnky, můžete si izolovat tanin. Suchou surovinu vyextrahujeme směsí diethyléteru a lihu (4:1 objemově, tak aby bylo vše potopeno) v dobře uzavřené nádobě za občasného protřepání několik dní. Pak extrakt slijeme a zfiltrujeme přes vatu, přelijeme do dělící nálevky a extrahujeme 2 x po sobě vodou (1/3 objemu organické fáze). Vodnou vrstvu pak necháme odpařit. Jako odparek zbyde surový tanin.

Kapitola 14

Sacharidy sladké i nesladké

V živé přírodě je několik skupin organických látek, které hrají pro existenci života zcela klíčovou roli. Patří sem zejména bílkoviny (proteiny), nukleové kyseliny a *sacharidy*. Sacharidy jsou především základem buněčné energetiky a jedněmi ze základních stavebních kamenů buněčných struktur. Chemicky jde o alifatické polyoly, tedy sloučeniny s mnoha hydroxylovými skupinami. Lze rozdělit podle struktury na základě různých několika kritérií, například podle přítomnosti charakteristických funkčních skupin (aldózy obsahující aldehyd a ketózy obsahující keton), podle počtu uhlíků (triózy, tetrózy, pentózy, hexózy a heptózy), podle stereochemie posledního chirálního uhlíku řetězce (L a D, chiralita viz dále v této kapitole), podle počtu monosacharidických jednotek na monosacharidy (1 jednotka, například D-glukóza), oligosacharidy (několik málo jednotek – například disacharid sacharóza) a polysacharidy (mnoho jednotek, například celulóza). Mono- a oligosacharidům se často říká cukry.

Charakteristickou vlastností sacharidů, které mají v otevřené formě aldehydickou skupinu, jsou redukující účinky, které jsou způsobené oxidací aldehydové skupiny na karboxylovou kyselinu:



Princip redukčních účinků některých sacharidů.

Takovým sacharidům se proto někdy také říká redukující [20]. Příkladem redukujícího sacharidu může být D-glukóza, kterou seženete jako Lipo® v potravinách nebo cukrárně anebo v chemicky čisté formě pod názvem Glukopur® či Dextropur® v lékárně. Na důkaz redukujích sacharidů se nejčastěji používají dvě činidla, Tollensovo (amoniakální roztok dusičnanu diamminstříbrného) a Fehlingovo (alkalický roztok komplexu měďnatých iontů s vínanem sodno-draselným).

Tollensovo činidlo připravíme rozpuštěním 0,5 g dusičnanu stříbrného (Pozor! Způsobuje na kůži a oblečení za spoluúčasti světla hnědočerné skvrny kovového stříbra, které se velmi těžko odstraňují!) v 10 ml destilované vody a přikapáním 25 % vodného amoniaku („čpavkové vody“, k dostání v drogerii) dokud se přechodně vzniklá hnědošedá sraženina oxidu stříbrného (Ag_2O) opět nerozpustí na bezbarvý diamminstříbrný komplex. Přílišný nadbytek amoniaku vadí, snižuje citlivost činidla. Zahřátím redukujího sacharidu s Tollensovým činidlem (na špičku nože sacharidu na cca 3 ml činidla) se vyredukuje na stěnách nádoby stříbrné zrcátko a kapalina černá vyloučeným stříbrem. Tento postup se používal i k postříbřování předmětů a výrobě zrcadel.

[20] Redukující účinky mají i některé sacharidy, které mají v otevřené formě ketoskupinu, například D-fruktóza („ovocný cukr“), a které se mohou přesmyknout přes enolformu na příslušnou izomerní aldosu.

Pozor! Tollensovo činidlo nikdy nepřipravujeme do zásoby, po několika hodinách se začne tvořit sraženina tzv. „třaskavého stříbra“, která může i v suspenzi prudce explodovat například i zabouchnutím dveří v laboratoři. Nepoužitý zbytek činidla zlikvidujeme kyselinou chlorovodíkovou do silně kyselé reakce na pH papírek a pak vylitím.

Reakce D-glukózy s Tollensovým činidlem (vlevo reakční směs v kádince, vpravo detail zrcátka po vylití kapaliny).

Fehlingovo činidlo má v už připravené podobě omezenou stálost, připravíme ho proto těsně před použitím slitím roztoku Fehling I a Fehling II v objemovém poměru 1:1. Složení roztoků: Fehling I připravíme rozpuštěním 3,5 g pentahydrátu síranu měďnatého (pozor jed!) – „modré skalice“, která je k dostání v drogerii – v 50 ml vody, roztok Fehling II rozpuštěním 17,5 g tetrahydrátu vínanu draselno-sodného – „Seignettovy soli“ a 5 g hydroxidu sodného (pozor, žíravina!) v 50 ml vody. Zahřátím redukujího sacharidu ve zkumavce s tmavě modrým Fehlingovým činidlem (na špičku nože sacharidu na cca 3 ml činidla) se vyredukuje oranžová sraženina oxidu měďného (Cu_2O):

Reakce D-glukózy s Fehlingovým činidlem (vlevo před, vpravo po reakci).

Reakci lze použít i pro stanovení redukujících cukrů.

Jiným, velmi efektním pokusem demonstrujícím redukující účinky sacharidů je tzv. „modrá lahev“. Barvivo methylenová modř, které se používá např. do modrého inkoustu nebo na barvení potravin, má dvě formy – modrou oxidovanou a bezbarvou redukovanou, tzv. leukoformu. Glukóza v alkalickém prostředí je schopná redukovat modrou barevnou formu na bezbarvou leukoformu methylenové modři. Tato leukoforma se ale velmi snadno znovu reoxiduje vzduchem na barevnou oxidovanou formu. Proto protřepeme-li alkalický roztok glukózy s přídavkem methylenové modři na vzduchu, roztok je modrý, protože obsahuje kyslíkem zoxidovanou barevnou formu barviva. Pokud tento roztok pak necháte stát v klidu, odbarví se, protože z roztoku se redukcí glukózou vyčerpá kyslík a poté se modrá oxidovaná forma methylenové modři zredukuje na bezbarvou leukoformu. Opětovným protřepáním roztok opět zmodrá atd. pořád dokola, dokud se nevyčerpá buď kyslík, nebo glukóza. Že jde o reoxidaci vzdušným kyslíkem se snadno přesvědčíte i tak, že vzduch z baňky vyfoukáte inertním plynem (dusíkem, v nouzi stačí i propan-butanová směs do plynových vařičů [21]). Pak se směs stáním odbarví, ale protřepáním nezmodrá, protože v prostředí chybí kyslík.

Do 250 ml Erlenmayerovy baňky navažte 2 g D-glukózy a rozpusťte ji ve 100 ml vody. Pak přikapte roztok methylenové modři (0,05 %), až je roztok sytě modrý, přidejte 2 g hydroxidu sodného a míchejte do rozpuštění. Baňku nakonec zašpuntujte a obsah intenzívně protřepejte. Po protřepání postavte baňku na stůl a pozorujte ji. Po několika desítkách sekund až minutách podle teploty místnosti a kvality použitých chemikálií se roztok odbarví. Opětovným protřepáním opět zmodrá, stáním se odbarví atd. Naředěním roztoku vodou lze regulovat rychlost odbarvování.

Charakteristickou vlastností sacharidů je, že zahřátím v suchém stavu (pyrolýzou) nebo účinkem kyseliny sírové dehydratují (= odštěpují vodu) na uhlík, pročež se jim také kdysi nesprávně říkalo uhlohydráty nebo karbohydráty (= hydráty uhlíku). Název se více udržel v angličtině (carbohydrates, nezaměňovat s hydrocarbons = uhlovodíky) a němčině (das Kohlenhydrat, nezaměňovat s der Kohlenwasserstoff = uhlovodík). Kápněte koncentrovanou kyselinu sírovou (akumulátorová 40% nestačí; pozor žíravina!) na Petriho misce na kus filtračního papíru nebo buničité vaty (oba tyto materiály jsou tvořeny polysacharidem celulózou). Papír rychle hnědne a následně černá a brzy se do něj propálí díra. Lokálním ohřátím se papír může i vznítit, na což je dobré pamatovat pokud pracujeme na filtračním papíře jako podložce s koncentrovanou kyselinou sírovou. Podobně zkarbonizuje cukr nebo celulóza při zahřátí v zkumavce nad kahanem.

Příkladem polysacharidů jsou dva přírodní materiály, které mají velmi podobnou strukturu, ale velmi rozdílné vlastnosti, a sice celulóza a škrob (škrob obsahuje amylózu jako hlavní složku [22]). Tyto dva polysacharidy se liší pouze prostorovým uspořádáním (stereochemií) napojení jednotek glukózy za sebou, amylóza má tzv. $\alpha(1\rightarrow 4)$ vazbu a celulóza $\beta(1\rightarrow 4)$ vazbu.

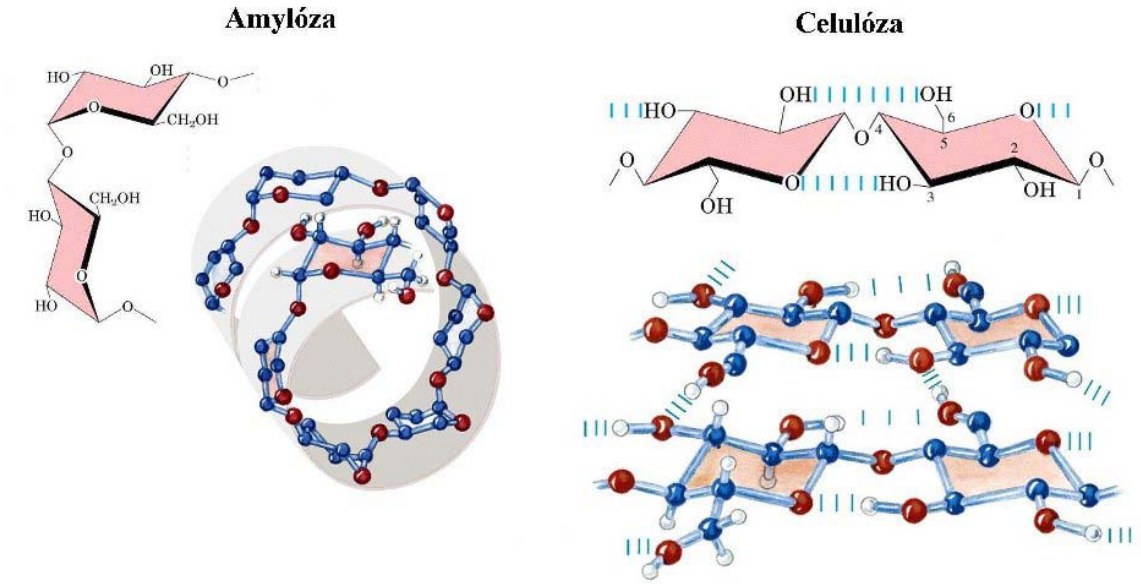
Teto změna má ovšem dalekosáhlé důsledky. Zatímco škrob tvoří šroubovicovou strukturu, která většinu svých vodíkových vazeb -O–H ...O(H)- vysytí v rámci řetězce mezi jednotlivými závity šroubovice, celulóza je v natažené konformaci a věnuje maximum své vazebné kapcity na vazbu mezi sousedními řetězci. Molekuly celulózy v důsledku toho drží pohromadě tak pevně, že celulóza je nerozpustná i v horké vodě (filtrační papír nebo buničitá vata je prakticky čistá celulóza, takže se o tom můžete velmi snadno experimentálně přesvědčit). Pokud však filtrační papír namočíme do vody, voda vysytí část vazebné kapacity vodíkových vazeb, které drží řetězce celulózy pohromadě, a tím výrazně oslabí mechanickou pevnost celulózy. Vodou namočený filtrační papír proto jde přetrhnout nebo protrhnout podstatně snáze než suchý. Pokud však papír namočíme v benzínu (směs převážně alifatických uhlovodíků) nebo

[21] Pokud nemáte k dispozici tlakovou lahev s dusíkem, propan-butanová směs je výhodným inertním plynem těžším než vzduch pro experimenty, kde vadí kyslík. Kolem samozřejmě nesmí být otevřený oheň, protože směs propan-butanu se vzduchem je výbušná.

[22] Struktura škrobu je tu zjednodušeně uvedena jako struktura majoritní složky, amylózy. Druhou složkou škrobu je rozvětvený polysacharid amylopektin.

chlorovaných rozpouštědlech (např. chloroform), které nejsou schopna tvořit vodíkové vazby, jeho pevnost poklesne jen velmi málo.

Naopak škrob je v horké vodě rozpustný na viskózní („hustý“) slizovitý roztok (tzv. „škrobový maz“), který ochlazením nebo přidáním kyseliny borité dále zhoustne [23]. Díky tomu, že molekula amylózy tvoří šroubovici, ve které jsou převážně hydrofóbní části molekuly orientované dovnitř, je škrob schopen do šroubovice „schovat“, tzv *interkalovat*, některé hydrofóbní molekuly. Velmi charakteristická je tvorba tmavě modrého komplexu s jódem (viz kapitola Reakce brómu a jódu s organickými látkami).



Vzorec a prostorová struktura amylózy (hlavní složky škrobu) a celulózy.

Důležitost tvorby mezimolekulárních vodíkových vazeb pro rozpustnost sloučenin si ukážeme na přípravě nízkomolekulární sloučeniny odvozené od cukrů, kyseliny slizové. Tato kyselina by měla být, díky přítomnosti čtyř hydroxyskupin a dvou karboxylových skupin, které jsou polární, velmi dobře rozpustná ve vodě. Opak je však pravdou, ve vodě je prakticky nerozpustná, protože díky příznivému prostorovému tvaru molekuly je schopna tvořit velmi pravidelnou síť mezimolekulových (= intermolekulárních) vodíkových vazeb. Lze ji připravit varem D-laktózy (tzv. „mléčného cukru“, protože je hlavním cukrem v mléce, její obsah v kravském mléce je cca 4 – 5 %. D-laktózu lze koupit i v lékárně.) s kyselinou dusičnou. V prvním kroku je disacharid laktóza hydrolyzována na D-glukózu a D-galaktózu. D-galaktóza je dále oxidována kyselinou dusičnou na kyselinu slizovou, zatímco D-glukóza na kyselinu D-cukrovou.

Kyselina slizová je nejméně rozpustným produktem systému, a proto se vyloučí, zatímco její stereoizomer, kyselina D-cukrová, která nemá prostorové uspořádání výhodné pro tvorbu krystalové struktury stabilizované vodíkovými vazbami, je velmi dobře rozpustná a zůstane, spolu s dalšími vedlejšími produkty oxidace, v roztoku.

[23] Kyselina boritá způsobuje vratné spojení mezi jednotlivými řetězci amylózy, tzv. síťování. Roztok škrobu s kyselinou boritou je výborným lepidlem na papír.

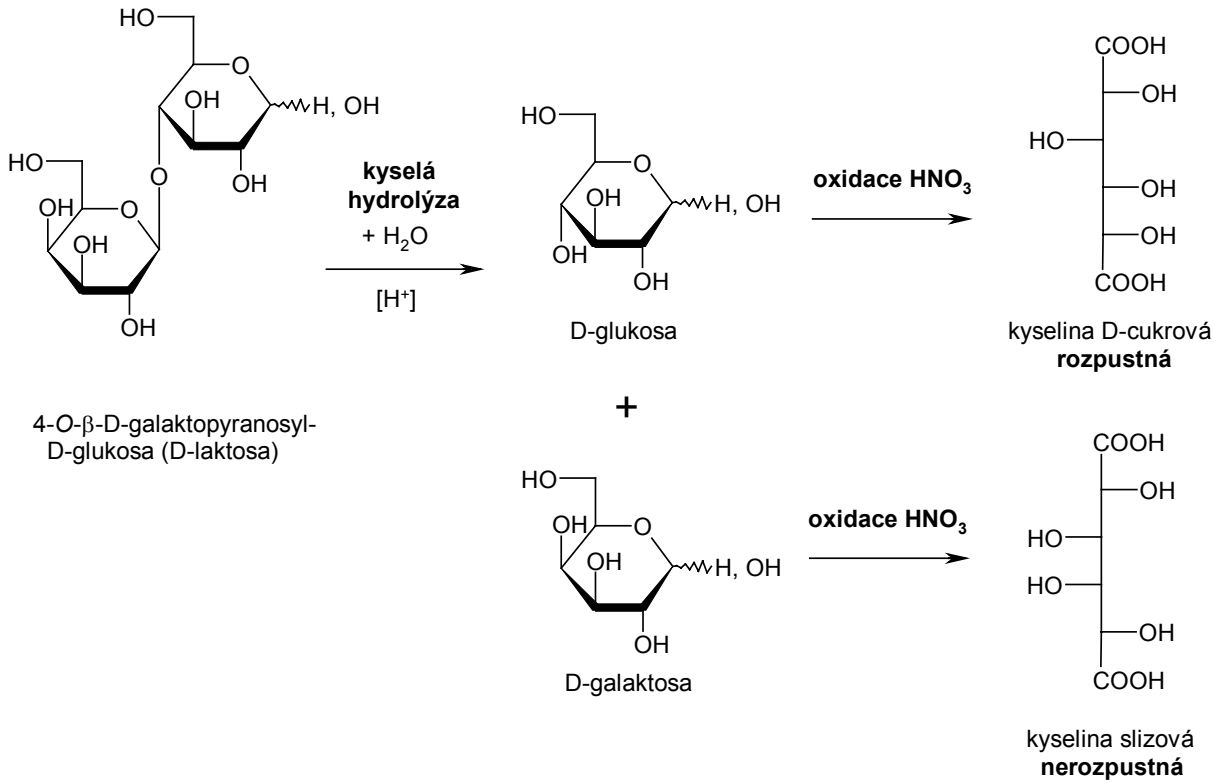


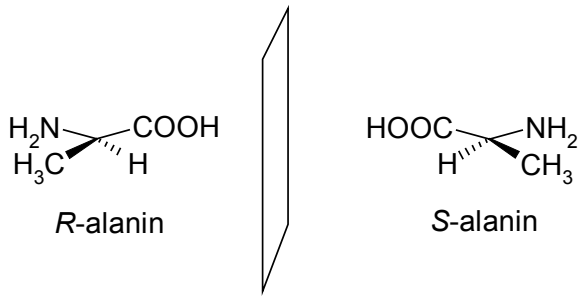
Schéma přípravy kyseliny slizové.

Nařeďte 40 ml koncentrované (65 %) kyseliny dusičné (pozor, žíravina!) 80 ml vody ve 250 ml kádince a v ní rozpusťte 10 g D-laktózy. Pak roztok vařte na kahanu v digestoři (uvolňují se dusivé a jedovaté rezavě zbarvené oxidy dusíku!), dokud se obsah nevyvaří na cca 15 ml:

Příprava kyseliny slizové.

Zbytek pak nařeďte 10 ml vody a ponechte přes noc krystalovat v chladu. Vyloučenou kyselinu slizovou pak odfiltrujte za sníženého tlaku, promyjte vodou a vysušte. Výtěžek je cca 3,8 g (68 %).

Na příkladu dvojic škrob – celulóza a kyselina D-cukrová – kyselina slizová je tedy vidět, jaký vliv na vlastnosti látek má jejich prostorové uspořádání – stereochemie. Většina molekul v živých organismech, například právě sacharidy anebo základní stavební kameny bílkovin – aminokyseliny (kromě nejjednodušší aminokyseliny glycinu) – má alespoň jeden tzv. asymetrický uhlík. Asymetrický uhlík je uhlík v sp^3 hybridizaci, který má každý ze čtyř substituentů jiný. Takové molekuly, pokud nemají žádnou rovinu symetrie, mohou tvořit více neidentických struktur, které se liší pouze tzv. konfigurací. Například alanin (2-aminopropanová kyselina) může tvořit dvě struktury, které jsou navzájem zrcadlovými obrazy (enantiomery):



R- s S-alanin.

Těchto tzv. optických izomerů může být od jedné kovalentní struktury maximálně 2^n, kde n je počet asymetrických uhlíků [24]. Protože i pravá a levá dlaň jsou optickými izomery, nazývají se takové látky chirální (řecky χηιροσ = dlaně). Pokud se v živých systémech vyskytuje chirální struktura, pak je obvykle přítomna pouze v jedné možné enantiomerní formě – tj. například bílkoviny jsou tvořeny pouze L-aminokyselinami, sacharidy jsou naopak většinou D. Toto není jenom nějakým rozmarem přírody, ale nutností. Funkce bílkovin je totiž dána jejich třírozměrnou strukturou a bílkovina se může poskládat do funkční třírozměrné struktury pouze pokud jsou části jejího řetězce ve „správné" vzájemné pozici, kde jsou „správné" struktury a funkční skupiny na „svých" místech. Jediná aminokyselina v nesprávné konfiguraci než jsou okolní může tuto strukturu zcela narušit a tím i zničit katalytickou aktivitu enzymu. Teoreticky je tedy vždy jen jedna kombinace konfiguračních izomerů aminokyselinových jednotek tvořící funkční enzym, respektive 2 kombinace, vezmeme-li v potaz i druhý enantiomer enzymu se *všemi* centry s opačnou konfigurací, který je zrcadlovým obrazem celého enzymu. Ten má ovšem opačnou chirální specifitu z hlediska dvojice reaktant-produkt při reakci jím katalyzované. Pokud tedy připravujeme [25] enzym o 1 aminokyselinovém zbytku a nezáleží nám na konfiguraci produktu, je výtěžek 100 % * 2 * $(50/100)^1$ = 100 %, pokud připravujeme enzym o 2 aminokyselinových zbytcích tak 100 % * 2 * $(50/100)^2$ = 50 %, pokud připravujeme enzym o 3 aminokyselinových zbytcích tak 100 % * 2 * $(50/100)^3$ = 25 % atd. Pro následující úvahy budeme předpokládat, že vytváříme za stejných předpokladů enzym o 250 aminokyselinách, což je na běžné poměry menší až střední enzym. Uvažujme, že záměna jakékoliv z aminokyselin za její druhý enantiomer oproti zbytku řetězce naruší jeho 3D strukturu natolik, že enzym bude nefunkční. Substrát enzymu je nechirální, produkt je chirální. Pak výtěžek přípravy funkčního enzymu v procentech, pokud při

[24] Existují i chirální molekuly bez asymetrického uhlíku (např. založené na tzv. helikální chiralitě), ale těmi se nyní nebudeme zabývat. Dále existují sloučeniny, kde v důsledku existence roviny symetrie je počet optických izomerů menší než 2^n, protože některé jsou shodné (např. u kyseliny vinné).

[25] Budeme nyní předpokládat, že enzym má danou primární strukturu (pořadí aminokyselin), glycinové zbytky „se nepočítají" do počtu aminokyselinových zbytků protože nejsou chirální a chiralitu v bočních řetezcích isoleucinu zanedbáváme.

syntéze nebudeme selektivní, jestli u právě zaváděné aminokyseliny bude zaveden enantiomer L nebo D (pravděpodobnost 50 % „správně“ a 50 % „špatně“; chiralitu v bočních řetězcích isoleucinových zbytků zanedbáváme), a nezáleží na enantiomerním výtěžku při reakci katalyzované tímto enzymem, $100\ \% * 2 * (50/100)^{250} \approx 1{,}1 * 10^{-75}\ \%$. Pokud nám bude záležet na chiralitě produktu, bude výtěžek poloviční, tj. $\approx 5{,}5 * 10^{-76}\ \%$. Při průměrné relativní molekulové hmotnosti 1 aminokyselinového zbytku 100 to je v prvém případě přibližně 1 funkční molekula na $0{,}001 / (6{,}023 * 10^{23}) * 100 * 250 / (2 * (50/100)^{250})$ kg $\approx 1{,}4 * 10^{54}$ kg materiálu. Slunce pro srovnání váží „pouze“ přibližně $2 * 10^{30}$ kg.

Toto má řadu zajímavých následků. Například díky tomu, že receptory chutě a vůně na jazyku, respektive na nosní sliznici, jsou chirální bílkoviny, různé enantiomery téže látky můžou vonět a chutnat jinak. Analogií je, že např. levá rukavice jde nasunout na levou ruku stejně snadno jako pravá na pravou ruku, levá rukavice jde nasunout hůř na pravou než na levou ruku a levá rukavice se nasazuje stejně špatně na pravou ruku jako pravá rukavice na levou ruku. Například vonnou složkou máty peprné (*Mentha piperita*) je menthol. Podobně však voní i další sloučeniny interagující s příslušným čichovým receptorem, například *S*-(-)-limonen. Jeho enantiomer, *R*-(+)-limonen, však voní po citrónu (skutečně je v citrónu obsažen a způsobuje z velké části vůni žluté „kůry“ jeho plodů - flaveda; viz název této sloučeniny):

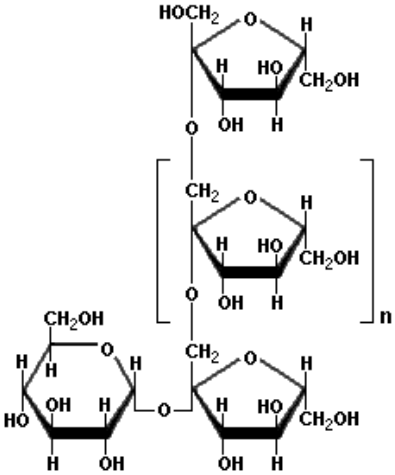
R-(+)-limonen (voní po citrónu) | *S*-(-)-limonen (voní po mátě)

Struktura R- a S- limonenu.

Nyní odhlédněme od geometrických poměrů v molekulách a podívejme se na další polysacharidy, které lze izolovat z živé přírody. Zaměříme se teď na tzv. zásobní polysacharidy, tedy polysacharidy, které rostlina využívá jako „spíž“ energie. Přímo využitelné jsou monosacharidy, ty by ovšem měly, kvůli nízké relativní molekulové hmotnosti, příliš vysoký osmotický tlak (viz kapitola Traubeho buňky). Proto jsou pro zásobní účely sacharidy zpolymerovány a v případě potřeby jsou zásoby „aktivovány“ depolymerizací. Jedním příkladem takového zásobního polysacharidu je výše uvedený škrob. My si izolujeme dva další příklady, inulin a lichenan. Inulin, který je polymerem fruktózy s jednou koncovou glukózovou jednotkou, je zásobním polysacharidem rostlin čeledi hvězdnicovitých (*Asteraceae*), tedy například čekanky, omanu anebo jiřiny.

Nastrouhlejte na struhaldle čerstvý kořen čekanky, omanu nebo hlízu jiřiny, a přidejte vodu aby vznikla řídká kaše. Tuto kaši asi 5 minut povařte a ještě za horka zfiltrujte přes filtrační papír. Po vychladnutí k filtrátu přidejte stejný objem denaturovaného ethanolu (lihu). Okamžitě se začne srážet inulin, který je rozpustný ve vodě, ale nerozpustný v ethanolu a směsích voda-ethanol. Po cca 30 minutách stání při laboratorní teplotě vysrážený inulin odfiltrujeme přes papírový filtr, promyjeme ethanolem a vysušíme. Inulin se takto vysráží ve formě velmi charakteristických krystalitů, jak se snadno přesvědčíme kápnutím lihové suspenze inulinu před vysušením (vysušením se spéká na hrudky) na podložní sklíčko a mikroskopováním.

Čekanka obecná (Cichorium intybus) *Jiřina (Dahlia sp.)*



Struktura inulinu; n = cca 35.

Lichenan, který je lineárním polymerem glukózy, je zásobním polysacharidem lišejníků. Jeho struktura je komplikovanější a méně pravidelná, střídají se vněm jednotky glukózy napojené β(1→3) a β(1→4) přibližně v poměru 1:2. Nebohatším zdrojem v našich podmínkách jsou lišejníky rodu pukléřka (*Cetraria* sp.), které se vyskytují i v České republice, rostou dosti hojně na lesní půdě. Lišejník *Cetraria islandica* lze koupit i v lékárně jako léčivou „rostlinu" (tzv. „lišejník islandský").

Lišejník pukléřka (Cetraria sp.).

Lichenan se izoluje z pukléřky stejným způsobem jako inulin z výše uvedených rostlin, roztok je ovšem viskóznější, a proto nelze odvar z lišejníku filtrovat přes papír, ale jen přes gázu. Lichenan se ethanolem nesráží jako prášek, ale jako vatovitá vlákna.

Hydroxyskupiny sacharidů lze různě modifikovat a řada těchto derivátů našla velké technické uplatnění. Příkladem jsou estery celulózy, například tzv. „nitrocelulóza“, která je esterem celulózy a kyseliny dusičné:

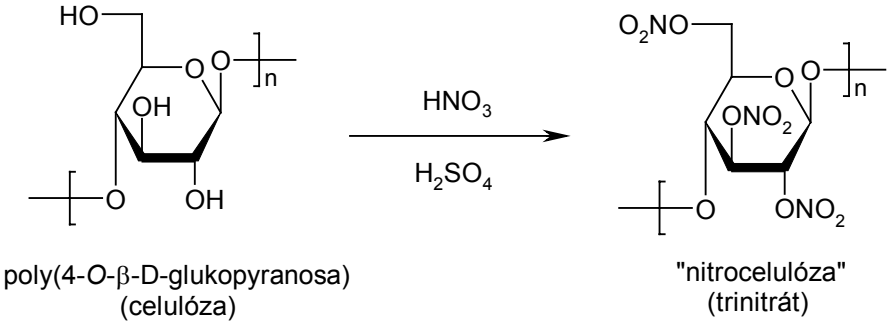


Schéma esterifikace celulózy kyselinou dusičnou.

Podle toho, kolik průměrně hydroxyskupin na jednu glukózovou jednotku je modifikováno na ester kyseliny dusičné, se používá „dinitrát“ celulózy na nitrolaky a „trinitrát“ na bezdýmné střelné prachy, raketová paliva aj. Estery kyseliny dusičné obecně velmi rychle hoří až explodují, zejména v uzavřeném prostoru. Kromě „nitrocelulózy“ se řada esterů kyseliny dusičné užívá v pyrotechnice, například pentaerythrit tetranitrát („pentrit“) a propan-1,2,3-triol trinitrát („nitroglycerin“) jako průmyslové trhaviny.

Vzplanutí nitrocelulózy.

Připravíme si nitrocelulózu. Ochlaďte 30 ml koncentrované (65 %) kyseliny dusičné (pozor, žíravina!) ve 250 ml kádince ponořené v lázni z vody a ledu. Do ní dejte nastříhaný filtrační papír (celulóza – cca z 20 x 10 cm listu) a zamíchejte teploměrem. Ihned začněte pomalu

po malých částech přidávat koncentrovanou kyselinu sírovou (celkem 60 ml, pozor, žíravina!) tak, aby teplota nepřestoupila 35 °C. Pokud směs zežloutne a začne se vyvíjet rezavě zbarvený plyn (oxidy dusíku) nebo se směs přehřeje nad 40 °C, překlopte směs v kádince IHNED do lázně z vody a ledu ve které stojí! Po přidání kyseliny sírové nechte směs stát ještě 25 minut v chladící lázni. Pak směs nalijte do cca 400 ml vody a několikrát dekantujte (tj. přilijte promývací kapalinu, nechejte sedimentovat, odlijte promývací kapalinu a znovu nařeďte promývací kapalinou) nejprve vodou, pak nasyceným vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného („jedlé sody") a nakonec znovu vodou. Pevnou nitrocelulózu nakonec odfiltrujte a vysušte.

Nitrocelulóza je, narozdíl od celulózy rozpustná v acetonu na viskózní roztok, který lze použít jako voděodolný nátěr (nitrolak). Nyní si ale předvedeme jinou její vlastnost. Na nehořlanou podložku dejte útržek pevné nitrocelulózy a hořící špejlí ho zapalte. Nitrocelulóza prudce vzplane a během několika desetin sekundy shoří. Nitrocelulózu nezapalujte v uzavřené nádobě nebo ve větším množství – riziko výbuchu!

Copyright: Mgr. Martin Hrubý, Ph.D.
Praha 2006