

Niezwykła  
herbatka

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

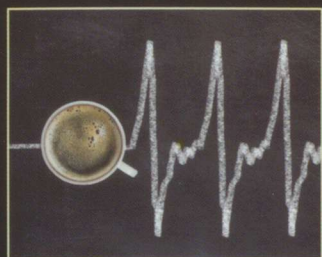
# Chemia

## w Szkole

Nr 4  
lipiec/sierpień 2015

317 (LXI) indeks 354562

CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)



### Alkaloidy

– związki znane i nieznane

### Obciążniki do kół

czyli ołowiane bezprawie

### Olimpiada chemiczna:

- zadania laboratoryjne
- laureaci 61. edycji
- kalendarz 62. Olimpiady
- wyniki 47. Olimpiady Międzynarodowej



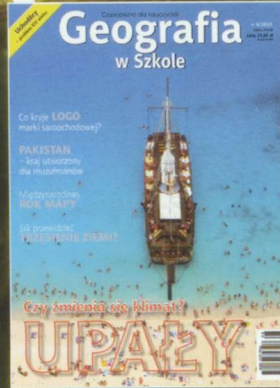
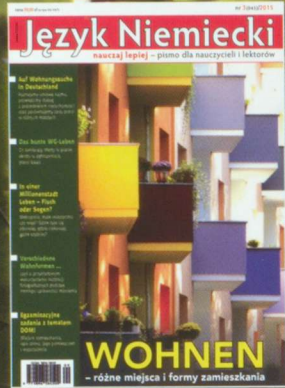
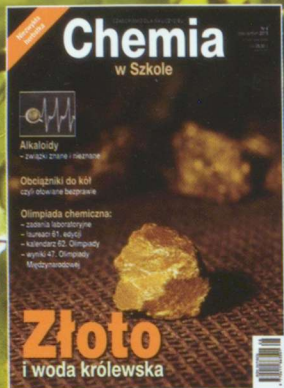
# Złoto

## i woda królewska

ISSN 0411-8634



9 770411 863501



**Nie pozwól się izolować!**  
**Zaprenumeruj nas!**

[www.aspress.com.pl/prenumerata-2015/](http://www.aspress.com.pl/prenumerata-2015/)



## Szanowni Państwo

Czasem tak się składa, że niemal jednocześnie otrzymujemy od różnych Autorów artykuły wykazujące wspólne motywy. Tym razem będzie nim: HERBATA. Pani dr Joanna Kurek opisuje zawarte w niej (a także w kawie i kakao) alkaloidy, ale wspomina również o mniej znanej kolchicynie, występującej w roślinie – zimowicie jesiennym. Zupełnie inne oblicze herbaty jako źródła chemiluminescencji pokazuje p. mgr Marek Ples, wyjaśniając zarazem mechanizm procesów leżących u podstaw „świecącej herbatki”. Rzadko poruszana na naszych łamach tematyka napięcia powierzchniowego stanie się bardziej przystępna dzięki pomysłowym eksperymentom, opisanym przez p. mgr Iwonę Orlińską. Do wykorzystania na lekcji polecamy również zbiór zadań testowych autorstwa p. dr Małgorzaty Czaj, a z pozycji książkowych – najnowszą propozycję spółki autorskiej – K. M. Pazdry i A. Roli-Noworyty.

Zupełnie innego kalibru jest natomiast artykuł o ołowiu (a raczej – przeciwko niemu, na przykładzie ołowianych obciążników do kół). Niestrudzony w swej proekologicznej postawie, po bezlitosnym rozprawieniu się z rzęcią we wcześniejszych artykułach, zespół prof. P. Saneckiego tym razem opisuje utrzymujące się w naszym kraju zagrożenie ołowiem ze strony przemysłu motoryzacyjnego, na tle stosownych regulacji obowiązujących w innych krajach.

I wreszcie – złoto, aby wyjaśnić motyw naszej okładki. Któż z nas nie słyszał o wodzie królewskiej, zdolnej rozтворzyć złoto, ale czy znamy dokładnie mechanizm jej działania? Pan mgr inż. Leszek Ruchomski, snując przy okazji opowieść o samym złocie, opisuje ten proces szczegółowo, m.in. wyjaśniając przy okazji zastosowanie odwróconej wody królewskiej w kryminalistyce ...

Jak zawsze o tej porze roku, publikujemy zadania i końcowe sprawozdanie z Krajowej Olimpiady Chemicznej. Znajdą też Państwo w tym numerze sprawozdanie z 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Baku, z której nasi zawodnicy wrócili z czterema medalami: jednym złotym, dwoma srebrnymi i jednym brązowym, zapisując w ten sposób kolejny znaczący sukces na kartach historii naszego udziału w IChO. Na lotnisku przywitali powracającą drużynę dziennikarze radiowi, a potem także w internecie i w prasie drukowanej można było znaleźć kilka doniesień o naszych medalistach. To cieszy, bo na nadmiar informacji na ten temat nigdy nie można było narzekać. Pomyślałem sobie nawet, że może wspomną o tym telewizyjne kanały informacyjne i poświęcimy sporo czasu na ich oglądanie, lecz może nie miałem szczęścia. Za to zobaczyłem migawkę z Festiwalu Baniek Mydlnych. Trzeba jednak przyznać, że owe bańki rozmiarów były naprawdę imponujących...

Życzę Państwu miłej lektury.



**40 Obciążniki do kół, czyli ołowiane bezprawie** • Przemysław T. Sanecki, Piotr M. Skitał, Rafał I. Rawski, Łukasz A. Głowczyński

### Nauka i technika

**4 Ciekawostki** • Marek Orlik

**45 Królewska mieszanina** • Leszek Ruchomski

### Metodyka i praktyka szkolna

**6 Całkiem niezwykła herbatka** • Marek Ples

**10 Alkaloidy – związki znane i nieznane** • Joanna Kurek

**17 Recenzja książki wydawnictwa**

Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro • Iwona Paleska

**20 Propozycja zadań testowych dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych z zakresu: azotowce, tlenowce, fluorowce** • Małgorzata Czaja

**35 Doświadczalne badanie roli napięcia powierzchniowego cieczy** • Iwona Orlińska

### Konkursy i olimpiady chemiczne

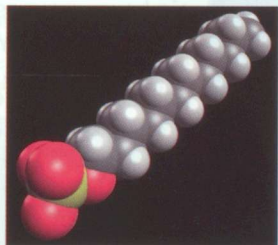
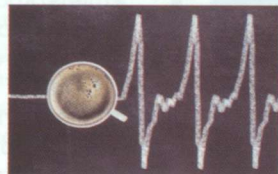
**22 61. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap III**  
• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

**27 Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z 61. Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2014/2015**

**30 Sprawozdanie z 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik



## Spis treści



CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI  
**Chemia**  
w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce: Fotolia

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) Adres redakcji ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 Wydawca Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com Prenumerata Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2015/, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01 Reklama Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com Skład i tiamina Vega design Druk i oprawa Pabianickie Zakłady Graficzne SA, 95-200 Pabianice, ul. P. Skargi 40/42

Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów, zastrzega sobie prawo formalnych zmian w treści artykułów i nie odpowiada za treść płatnych reklam.

## Nanodiamenty w... utylizacji odpadów

Przywykliśmy uważać diamenty za trwałą (choć tylko kinetycznie, nie termodynamicznie, w naszych warunkach) odmianę alotropową węgla, która z trudem poddaje się przemianom chemicznym, ale dzięki swym właściwościom fizycznym, w tym – niezwykle dużej twardości – znajduje różne zastosowania, m. in. przy produkcji materiałów ściernych. Okazuje się jednak, że możliwe są zaskakujące zastosowania diamentów, a dokładniej – nanodiamentów do utylizacji niebezpiecznych substancji. Wynalazek ten jest dziełem naukowców z Politechniki Gdańskiej, pracujących na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki pod kierunkiem dr. hab. Roberta Bogdanowicza [1, 2].

Zasadniczy pomysł nowej metody odwołuje się do znanych wcześniej utylizacyjnych technik elektrolitycznych prowadzonych z udziałem elektrod grafitowych, które jednak ulegały szybkiemu zużyciu, a przebiegająca jednocześnie (i niepotrzebnie) elektroliza wody, na ogół obecnej w zanieczyszczeniach, prowadziła do powstawania zbędnych w tym

przypadku produktów – tlenu i wodoru, przy jednoczesnym większym zużyciu prądu.

Zastąpienie grafitu stałą nierdzewną i materiałem nanodiamentowym domieszkowanym borem uczyniło elektrody bardziej trwałymi i odpornymi na adsorpcję produktów elektrolizy, blokującą jej dalszy przebieg. Ponadto elektroliza wody nie następuje na elektrodach diamentowych w takim samym stopniu, jak na grafitowych. Skonstruowany przez naukowców z Politechniki



Gdańskiej zestaw wielkości walizki pozwala na wydajne wykorzystanie wielu antybiotyków, fenoli, pestycydów, a także niszczenie bakterii, prowadząc w istocie mineralizację substancji organicznych.

Metoda ta stanowi stosunkowo tanie, alternatywne rozwiązanie dla małych zespołów badawczych, które nie musiałyby już korzystać z płatnych usług wyspecjalizowanych firm i jako taka została zgłoszona do opatentowania w krajach Unii Europejskiej. Dodajmy przy tej okazji, co stanowi zapewne samo w sobie nowość dla Czytelników „Chemii w Szkole”, że elektrody diamentowe, uzyskujące przewodnictwo dzięki domieszkowaniu borem, są dobrze znanym w elektrochemii materiałem elektrodowym o bardzo użytecznej charakterystyce, pozwalającej na wiele praktycznych zastosowań [3].

- [1] <http://wiadomosci.wp.pl/kat,1019379,title,Przenosny-utylizator-niebezpiecznych-odpadow-z-nanodiamentami,wid,17707866,wiadomosc.html>
- [2] <http://galaxy.eti.pg.gda.pl/katedry/kmoe/pracownicy/Robert.Bogdanowicz/diamdop/diamdop.html>
- [3] [http://www.ccl-diamond.com/HTML/Products\\_Electrodes.html](http://www.ccl-diamond.com/HTML/Products_Electrodes.html)

## Kawa szkodzi, pomaga, nie szkodzi, szkodzi...

Do niekończącego się medialnego serialu na temat (nie)szkodliwości kawy dołączyły się ostatnio wyniki najnowszych badań w tej dziedzinie, opublikowane w różnych prestiżowych czasopismach: *International Journal of Epidemiology*, *Circulation: Heart Failure*, *Clinical Gastroenterology and Hepatology* i innych [1].

Tym razem wnioski są bardziej wyważone niż zazwyczaj i mogą sprowadzać się do ogólnego sformułowania, iż picie kawy przynosi więcej korzyści niż szkody. Konkretnie, do jej pozytywnych działań, pod warunkiem picia umiarkowanych ilości, tzn. nie więcej niż 3 filiżanek dziennie, zalicza się: zmniejszenie ryzyka niewydolności serca, poprawę wytrzymałości (ważną, np. przed treningiem) oraz obniżenie (aż o 40 %) ryzyka zachorowania na najbardziej rozpowszechnioną formę raka wątroby – nowotwór wątrobowokomórkowy.

Zarazem nie wykazano podejrzanego wcześniej wpływu kawy na rozwój cukrzycy typu drugiego czy otyłości. Wydaje się, że w naszym kraju, w którym podstawowym napojem jest raczej czarna herbata, kawę w naturalny sposób proponujemy sobie w ilościach optymalnych dla naszego zdrowia.



- [1] <http://kobieta.onet.pl/zdrowie/zycie-i-zdrowie/kawa-pomaga-zdrowiu-czy-szkodzi-najnowsze-badania-przynosza-odpowiedz/ye1cel>

## Witamina B<sub>3</sub> z kosmosu na Ziemię

Niedobór witaminy B<sub>3</sub> może u ludzi prowadzić do licznych chorób, zmęczenia, depresji. Na szczęście możemy ją uzupełniać spożywając jej naturalne źródła, którymi są, m.in. łosoś, owoce awokado czy orzechy. Naukowcy wskazują, że może istnieć jeszcze jedno źródło witamin – kosmos.

Wyniki badań laboratoryjnych naukowców z NASA potwierdzają teorię, że witamina B<sub>3</sub> mogła zostać przeniesiona z kosmosu na Ziemię przez meteoryty i komety. Wcześniej ujawniono, że witamina B<sub>3</sub> była obecna w bogatych w węgiel meteorytach, w stężeniach sięgających od około 30 do 600 cząstek na miliard. W ramach przeprowadzonych doświadczeń wykazano, że witamina B<sub>3</sub> może powstawać z pirydyny, w suchym lodzie, w warunkach symulujących środowisko panujące w przestrzeni kosmicznej.

Ostatnio naukowcy z NASA posunęli się w nowych doświadczeniach krok dalej, dodając do mieszaniny reakcyjnej lód z wody, w ilościach odpowiadających szacowanym dla międzygwiazdowych form lodu i komet. Odkryto, iż witamina B<sub>3</sub> powstawała także w obecności wody, dla różnych jej, zmienianej o maksymalnie rząd wielkości, zawartości.



Zdaniem autorki badań, Karen Smith z Centrum Lotów Kosmicznych NASA im. Goddarda w Greenbelt (Maryland), uzyskane wyniki sugerują, że ważne związki organiczne w meteorytach mogły powstać w fazie lodu złożonego z prostych cząsteczek, obecnego w przestrzeni kosmicznej. Tego typu procesy chemiczne mogą występować także w kometach, które zawierają duże ilości wody i suchego lodu. Przeprowadzone doświadczenia pokazują zatem, w jaki sposób witamina B<sub>3</sub> i inne złożone związki organiczne mogły powstać w przestrzeni kosmicznej. W konsekwencji prawdopodobne staje się to, że uderzenia meteorytów i komet mogły wnieść swój kosmiczny wkład do źródeł witaminy B<sub>3</sub> na dawnej Ziemi.

Źródło: [http://cordis.europa.eu/news/home\\_en.html](http://cordis.europa.eu/news/home_en.html)

## Niebezpieczne antybiotyki i syrop klonowy

Pamiętam, że w czasach mojego dzieciństwa wielką popularnością w medycynie cieszyły się antybiotyki, które chętnie przepisywano, także dzieciom, na różne schorzenia o podłożu bakteryjnym, nie zdając sobie zapewne wtedy sprawy ze szkodliwych działań ubocznych. Dziś wiemy, że antybiotyki należy przyjmować tylko w uzasadnionych przypadkach infekcji bakteryjnych, ponieważ ich niekorzystne działanie, m.in. na wątrobę może utrzymywać się nawet przez długie miesiące.

Problem wydaje się dziś nawet poważniejszy niż do niedawna sądzono. Najnowsze badania sugerują, że antybiotyki mogą zaburzać naturalny rozwój dzieci, poza tym, że sprzyjają rozwojowi u nich otyłości i tzw. młodzieńczego idiopatycznego zapalenia stawów. W prowadzonych ostatnio w USA badaniach [1] bledne, jak zawsze, myszy doświadczalne zostały poddane krótkim „kuracjom” antybiotykowym: za pomocą doskonale znanej u nas amoksycyliny oraz (stosowanej raczej w praktyce weterynaryjnej) tylozyny i za pomocą obu antybiotyków jednocześnie, przy dawkach dobranych tak, aby były równoważne typowym, przyjmowanym przez dziecko w ciągu pierwszych dwóch lat życia.

Oba antybiotyki powodowały przyrost masy ciała i wzrost długości kości oraz poważnie naruszały mikroflorę jelitową i liczbę aktywnych genów związanych z funkcjami metabolicznymi, dowodząc, że zastrzeżenia wobec ich stosowania u dzieci nie są bezpodstawne. Problem polega jednak na tym, że antybiotyk musi być stosowany w odpowiednio dużych dawkach i przez dostatecznie długi czas, aby terapia była skuteczna, więc pewne działania uboczne są nieuchronne.

Na szczęście inne badania [2] dowodzą, że w pewnych przypadkach można będzie zapewne zmniejszyć dawki antybiotyków przy zachowaniu ich oczekiwanego działania terapeutycznego. Zaskakujące okazało się wyjątkowe pod tym względem działanie ekstraktu z syropu klonowego, zawierającego związki fenolowe. Przyjmowany oddzielnie ekstrakt nie wykazuje działania antibakteryjnego, ale podawany razem z antybiotykami wywołuje efekt synergetycznego wzmożenia efektu bakteriostatycznego, np. w odniesieniu do E. coli. Jeśli te wstępne obserwacje potwierdzą się w badaniach na ludziach, ekstrakt z syropu klonowego będzie mógł być dodawany jako suplement do kapsułek z antybiotykami, których dawka będzie wtedy odpowiednio zmniejszona.

[1] [nt.interia.pl/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-antybiotyki-zaburzajaz-rozwoj-naturalny-dzieci,nld,1849583](http://nt.interia.pl/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-antybiotyki-zaburzajaz-rozwoj-naturalny-dzieci,nld,1849583)

[2] [http://nt.interia.pl/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-syrop-klonowy-usprawnia-dzialanie-antybiotkow,nld,1719549?parametr=embed\\_tyt\\_zdj\\_lead](http://nt.interia.pl/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-syrop-klonowy-usprawnia-dzialanie-antybiotkow,nld,1719549?parametr=embed_tyt_zdj_lead)



# Całkiem niezwykła herbatka

Chemiluminescencja z udziałem polifenoli zawartych w zielonej herbacie

Marek Ples

**H**erbata nazywamy zwykle napój, którego głównym składnikiem jest napar przyrządzany z liści i pąków grupy roślin należących do rodzaju *Camellia*, w szczególności herbaty chińskiej *Camellia sinensis*. Rośliny te uprawiane są w licznych krajach strefy zwrotnikowej.

Początki herbaty giną w pomroce dziejów. Najczęściej przytaczaną legendą jest ta mówiąca o mitycznym chińskim cesarzu Shennongu, który już w 2737 roku p.n.e. miał przypadkowo uzyskać pierwszy napar z liści herbaty. Jednak dopiero X wiek p.n.e. przynosi pierwsze wiarygodne zapiski na ten temat.

Do Europy herbata trafiła dopiero w początkowych latach XVII wieku, kiedy przywieźli ją tu ze swoich wypraw Holendrzy. Z biegiem czasu napój ten stał się jednym z najpopularniejszych, chociaż początkowo, ze względu na wysoką cenę, smakiem herbaty mogli się cieszyć jedynie najbardziej zamożni.

Myślę, że nie będzie przesadą, jeśli stwierdzę, że herbata i wszystko, co z nią związane, bardzo silnie wrosła w naszą kulturę. Temat ten wykorzystał choćby Lewis Carroll w swojej najsłynniejszej książce:

– Nalej sobie więcej herbaty – rzekł z wielką powagą Szarak.

– Jeszcze w ogóle nie piłam – odparła Alicja urażona tą propozycją. – Trudno więc, abym nalała sobie więcej.

– Chciałaś powiedzieć, że trudno, abyś nalała sobie mniej – wtrącił się Kapelusznik. – Przecież znacznie łatwiej jest nalać sobie więcej niż nic.

Lewis Carroll: Alicja w Krainie Czarów, rozdział VII, tłum. Antoni Marianowicz (Warszawa: Nasza Księgarnia, 1988)

Problem odmierzania ilości cieczy mniejszej niż nic jest niewątpliwie interesujący, ale pozostawmy go Alicji i Kapelusznikowi. My natomiast zastanówmy się nad inną kwestią, która tylko pozornie wydaje się absurdalna: czy herbata może świecić? Okazuje się, że tak – i nie trzeba do tego żadnej magii, a jedynie nieco wiedzy i chęci do eksperymentowania [1].

## Wykonanie

By przeprowadzić opisywane doświadczenie musimy zaopatrzyć się w potrzebne substancje. Jak szanowny Czytelnik zapewne się domyśla, pierwszą z nich będzie herbata. Ważne jest, by była

to herbata zielona. W doświadczeniu wykorzystano herbatę *sencha* (Fot.1). Gatunek herbaty nie jest krytyczny – można wykorzystać inną herbatę zieloną, nawet ekspresową.



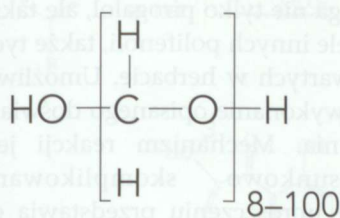
Fot.1 – Zielona herbata sencha wykorzystana w doświadczeniu

Poza herbatą będziemy potrzebowali także następujących odczynników:

- paraformaldehydu  $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,
- węglanu sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- nadtlenu wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%.

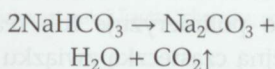
Paraformaldehyd jest polimerem z grupy polieterów. Związek ten jest homopolimerem, to znaczy składa się z powtarzających się podstawowych jednostek jednego rodzaju, czyli tzw. merów. Paraformaldehyd posłuży nam w doświadczeniu jako donor aldehydu mrówkowego  $\text{HCHO}$ . Do doświadczenia nadaje się związek, którego cząsteczki mają dłu-

gość  $n=8-100$  merów (Rys.1). Substancja ma zwykle postać białego proszku.



Rys.1 – Wzór strukturalny paraformaldehydu

W razie braku węglańku sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  związek ten można łatwo otrzymać w wyniku rozkładu termicznego wodorowęglanu sodu  $\text{NaHCO}_3$  (łatwo dostępnego w handlu spożywczym jako „soda oczyszczona”) według równania reakcji:



Reakcja ta zachodzi w temperaturze powyżej  $60^\circ\text{C}$ , wystarczy więc wyprażyć wyłożony cienką warstwą wodorowęglan, by otrzymać tak potrzebny nam węgiel sodu.

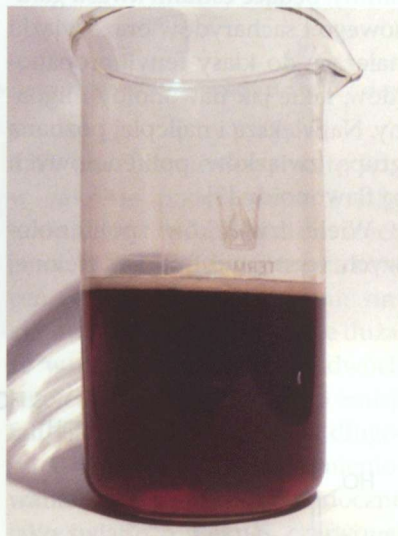
Nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  o stężeniu 3% można kupić w aptece jako wodę utlenioną stosowaną przy dezynfekcji skałceń.

Należy pamiętać, że w czasie doświadczenia może dochodzić do uwalniania się pewnych ilości formaldehydu, który jest toksyczny. Węgiel sodu działa drażniąco na oczy. Nadtlenek wodoru w stężeniu 3% jest nieszkodliwy, natomiast 30% jest silnie żrący – w kontakcie ze skórą powstają białe, odbarwione plamy, a przy dłuższej ekspozycji może dochodzić do zmian martwiczych. Należy zachować normalne przy pracy z chemikaliami środki ostrożności.

Pierwszą czynnością, którą musimy wykonać jest przygotowanie wywaru herbacianego. Odważamy więc 1,8-2 g herbaty i przenosimy ją do 200  $\text{cm}^3$  wody o temperaturze około  $90^\circ\text{C}$ . W przypadku wykorzystania her-

baty ekspresowej wystarczy jedna torebka. Płyn powinien być mieszany w ciągu następnych trzech minut. Po tym czasie klarowny płyn o barwie zielonkawo-żółtej powinien zostać odsączony.

W 40  $\text{cm}^3$  powstałego wyciągu herbacianego trzeba rozpuścić 1,6 g paraformaldehydu i 4 g węglańku sodu. Paraformaldehyd dosyć opornie rozpuszcza się w wodzie, ale dodatek węglańku sodu i mieszanie wyraźnie przyspiesza ten proces. Mimo wszystko całkowite rozpuszczenie obu substancji wymaga nieco czasu. W tym czasie roztwór ciemnieje i nabiera barwy brązowej (Fot.2).

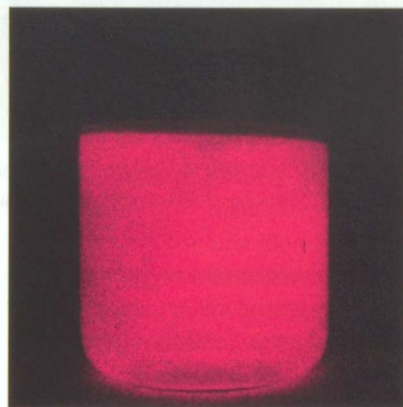


Fot.2 – Wyciąg zielonej herbaty z dodatkiem paraformaldehydu i węglańku sodu.

Płyn należy ochłodzić do temperatury pokojowej. Odczyn roztworu powinien być zasadowy – najlepsze warunki dla zajścia opisywanej reakcji występują dla pH równego 11. Należy sprawdzić to za pomocą papierka wskaźnikowego lub w inny sposób i w razie konieczności skorygować nieco ilość dodanego węglańku.

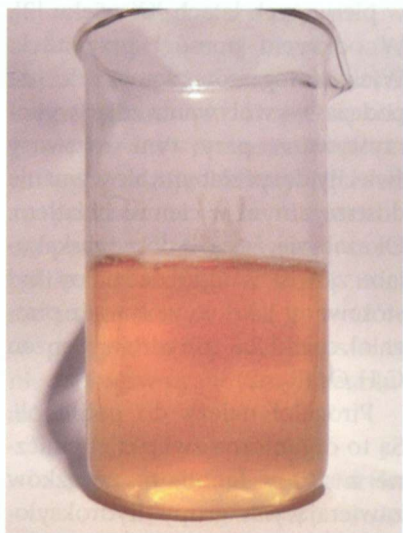
W tym momencie pomieszczenie trzeba zaciemnić i po chwili potrzebnej na przyzwyczajenie oczu do ciemności dodać do roztworu 40  $\text{cm}^3$  3% nadtlenu wodoru. Można też wykorzystać  $\text{H}_2\text{O}_2$  o stężeniu 30%, czyli perhydrol.

Wtedy wystarczy użyć jedynie 1-2  $\text{cm}^3$  utleniacza. Po chwili roztwór zaczyna świecić niezbyt silnym, ale wyraźnie widocznym blaskiem o barwie czerwonej (Fot.3).



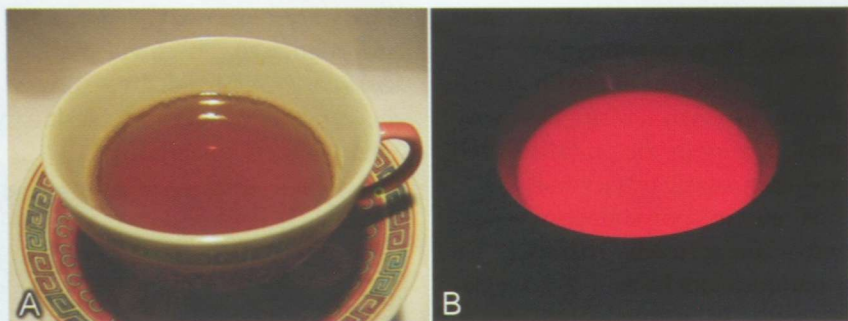
Fot.3 – Chemiluminescencja roztworu (ISO 400, 3s)

Emisja światła trwa kilka, kilkanaście sekund. W tym samym czasie roztwór także się pieni – powstają pewne ilości gazów. Po zakończeniu reakcji roztwór przyjmuje barwę żółtą (Fot.4).



Fot.4 – Roztwór po reakcji

Dla większego, powiedziałbym nawet – teatralnego efektu roztwór można przygotować w naczyniu może mniej odpowiednim z punktu widzenia chemika, natomiast bardziej pasującym do przedmiotu doświadczenia, tj. w filiżance (Fot.5). Naczynie po skończonej pracy trzeba oczywiście bardzo dokładnie i przynajmniej kilkakrotnie umyć.



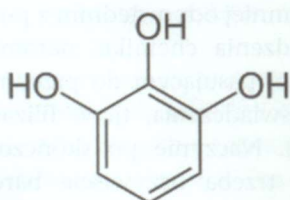
Fot.5 – Roztwór reakcyjny w filiżance; A – wyciąg zielonej herbaty z dodatkiem paraformaldehydu i węglanu sodu; B – chemiluminescencja roztworu po dodaniu nadtlenu wodoru (ISO 400, 3s)

Doświadczenie zwykle wywiera duże wrażenie na widzach z racji zaskakującego efektu chemiluminescencji. Zmiany barwy roztworu także są czynnikiem rodzącym zainteresowanie zachodzącymi w układzie procesami.

### Wyjaśnienie

O typie reakcji, która zachodzi w opisywanym doświadczeniu donieśli Trautz i Schorigin już w pierwszych latach XX wieku [2]. W odkryciu pomógł przypadek. Wielu fotografów zauważyło, że podczas wywoływania zdjęć wykorzystywane przy tym roztwory świeciły dosyć słabym, ale wyraźnie dostrzegalnym w ciemni światłem. Okazało się, że za to dosyć zaskakujące zjawisko odpowiedzialny był stosowany jako wywoływacz pirogalol, czyli 1,2,3-trihydroksybenzen  $C_6H_6O_3$  (Rys.2)

Pirogalol należy do polifenoli. Są to organiczne związki chemiczne z grupy fenoli, tj. związków zawierających grupy hydroksylowe, związane bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniu aromatycznym. Polifenole zawierają



Rys.2 – Wzór strukturalny pirogalolu

przynajmniej dwie grupy hydroksylowe.

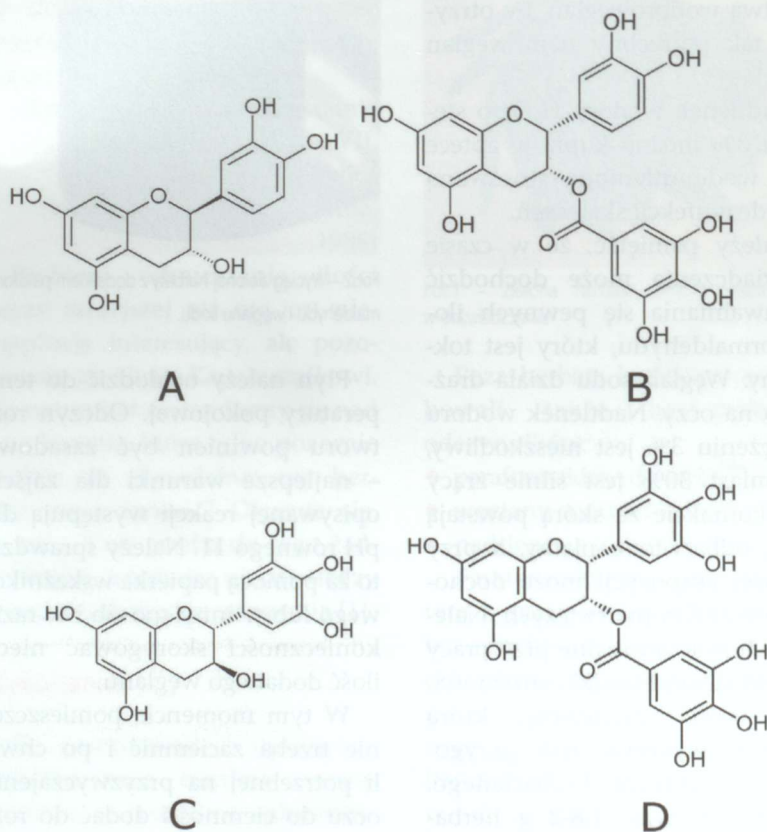
Substancje te występują naturalnie w roślinach. Polifenole dzielą się na podatne na hydrolizę taniny, będące estrami kwasu galusowego i sacharydów oraz związki należące do klasy fenylopropanoidów, takie jak flawonoidy i lignany. Największą i najlepiej poznaną grupą związków polifenolowych są flawonoidy [3].

Wiele związków polifenolowych występuje także w zielonej

herbacie. Na Rys.3 przedstawiono wzory tylko niektórych z nich [4].

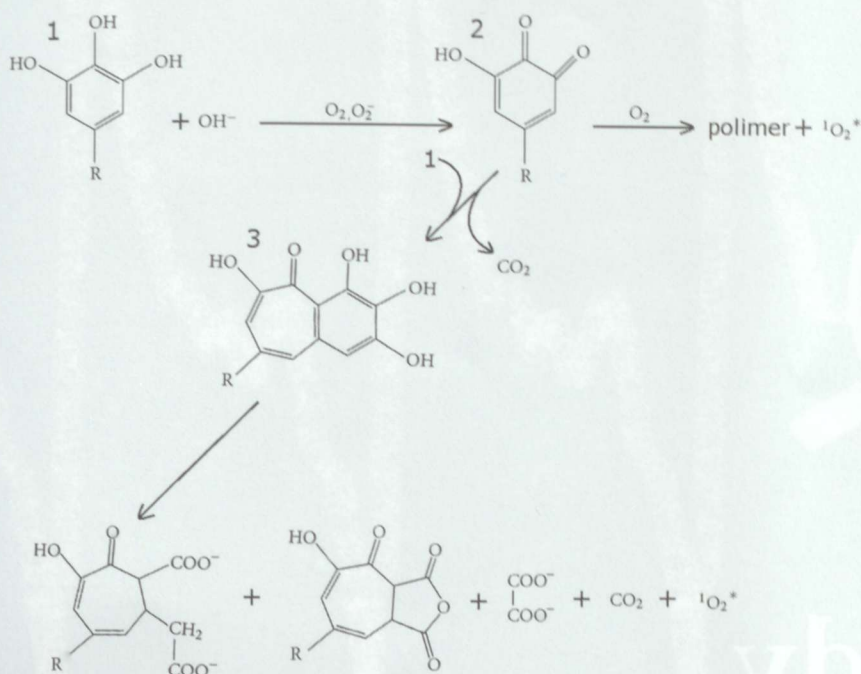
Reakcji Trautza-Schorigina ulega nie tylko pirogalol, ale także wiele innych polifenoli, także tych zawartych w herbacie. Umożliwia to wykonanie opisanego doświadczenia. Mechanizm reakcji jest stosunkowo skomplikowany i w uproszczeniu przedstawia go schemat widoczny na Rys.4 [5].

Polifenol 1, którym może być np. pirogalol ( $R=H$ ) lub inny związek polifenolowy, jak choćby kwas galusowy ( $R = COOH$ ), w alkalicznych warunkach, w obecności aldehydu mrówkowego zostaje utleniony do odpowiedniego ortochinonu 2. Dalej reakcja może bieć dwoma odmiennymi szlakami: ortochinon w obecności tlenu szybko polimeryzuje lub reaguje z kolejną cząsteczką związku wyjściowego. W przypadku pirogalolu powstaje wtedy purpurogalina 3, która w warunkach reakcji ulega rozkładowi.



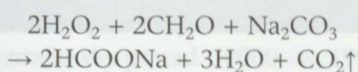
Rys.3 – Związki polifenolowe występujące w herbacie; A – epikatechina, B – galusan epikatechiny, C – epigalokatechina, D – galusan epigalokatechiny





Rys.4 – Schemat reakcji Trautza-Schorigina; opis w tekście, gwiazdką oznaczono stan wzbudzony tlenu singletowego

Za wydzielanie się dwutlenku węgla może odpowiadać także biegnąca równolegle reakcja zachodząca według poniższego równania [1]:



Wyjaśnienie to może być jednak niepełne, ponieważ istnieją doniesienia, że powstająca mieszanina gazów, obok dwutlenku węgla i aldehydu mrówkowego, zawiera także wodór [6].

Z naszego punktu widzenia najważniejsze jest to, że jednym z produktów obu szlaków reakcji jest tlen singletowy  $^1\text{O}_2$ .

Stanem podstawowym tlenu  $\text{O}_2$  jest stan trypletowy  $^3\text{O}_2$  o dwóch niesparowanych elektronach (rodnik). Jest to więc sytuacja dosyć nietypowa. Tlen singletowy  $^1\text{O}_2$ , jako występujący w stanie o wyższej energii jest nietrwały i może ulegać spontanicznemu przekształceniu do tlenu trypletowego  $^3\text{O}_2$ . Różnica energii, równa 94,3 kJ/mol musi więc zostać oddana do środowiska. Tutaj dzieje się to na sposób emisji promieniowania elektromagnetycznego o długości fali  $\lambda =$

1270 nm. Promieniowanie to leży w zakresie podczerwieni i jako takie nie jest widzialne dla naszych oczu. W czasie doświadczenia koncentracja powstającego tlenu singletowego jest jednak na tyle duża, że w momentach zderzeń dwóch jego cząsteczek dochodzi do emisji fali elektromagnetycznej o długości  $\lambda = 634$  nm. Takie promieniowanie jest już doskonale widoczne jako światło o pięknej, czerwonej barwie, co właśnie obserwujemy w doświadczeniu [7].

Oczywiście istnieją także inne metody otrzymywania tlenu w stanie singletowym. Najczęściej polecaną w literaturze, przynajmniej jeśli chodzi o działania pokazowe, jest przepuszczanie gazowego

chloru przez schłodzony, alkaliczny roztwór 30% nadtlenu wodoru [8]. Sposób ten jest jednak dosyć problematyczny z racji wykorzystania silnie toksycznego gazu, a także żrącego roztworu nadtlenu. Jak się wydaje, wygodniejszą metodą jest wykorzystanie dichloroizocyjanuranu sodu, co pozwala na uniknięcie stosowania wolnego chloru [9].

Opisana w niniejszej pracy metoda uzyskiwania tlenu singletowego i jego chemiluminescencji nie wymaga stosowania silnie toksycznych substancji ani stężonego nadtlenu wodoru. Zastosowanie łatwych do zdobycia i bezpiecznych surowców (herbata, apteczna woda utleniona) predestynuje ten sposób do zastosowania w praktyce szkolnej czy uczelnianej, a także na wszelkiego rodzaju pokazach naukowych.

Myślę, że czytelnikowi należy się tutaj wyjaśnienie, dlaczego w doświadczeniu nie można wykorzystać czarnej herbaty jako najczęściej spożywanej w naszym kręgu kulturowym. Dzieje się tak, ponieważ w procesie produkcji tego rodzaju herbaty jej liście są poddawane m.in. fermentacji, podczas której zawarte w niej polifenole ulegają w dużej mierze utlenieniu. Z tych powodów w przypadku jej wykorzystania nie zaobserwowalibyśmy chemiluminescencji.

mgr Marek Ples  
marek.ples@o2.pl  
www.weirdscience.eu

#### Literatura:

- [1] Panzarasa G., Sparnacci K., *Glowing Teacup Demonstration: Trautz-Schorigin Reaction of Natural Polyphenols*, Journal of Chemical Education, 2012, 89, str. 1297–1300,
- [2] Trautz M., *Über neue Lumineszenzerscheinungen*, Zeitschrift für wissenschaftliche photographie, photophysik und photochemie, 1904, 2, str. 217–223,
- [3] Quideau S. P., Deffieux D., Douat-Casassus C. L., Pouységou L., *Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis*, Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (3),
- [4] Łuczaj W., *Metody oznaczania polifenoli (katechin oraz teafawin) występujących w herbatach*, Gazeta Farmaceutyczna, 2008, 5,
- [5] Nicholaos P. Evmiridis, Athanasios G. Vlessidis, and Nicholas C. Thanasoulas, *Chemical Analysis through CL-Detection Assisted by Periodate Oxidation*, Bioinorganic Chemistry and Applications, 2007,
- [6] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, 1997, Wydawnictwo Adamantan, str. 28-29,
- [7] Laingl M., *The Three Forms of Molecular Oxygen*, Journal of Chemical Education, 1989, 66 (6), str. 453-455,
- [8] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, 2001, Wydawnictwo Adamantan, str. 161-163
- [9] Ples M., *Światło z retorty*, Chemia w Szkole, Agencja AS Józef Szewczyk, 2014, 5, str. 33-34



# Alkaloidy

## – związki znane i nieznane

Do końca 1957 roku poznano 2233 alkaloidy, wyizolowane z 3761 roślin, 20 lat później znanych było już ich ponad 5000, a w 2010 roku naliczono ich ponad 20000.

Joanna Kurek

Związki chemiczne występujące w otaczającym nas świecie dzielimy przede wszystkim na organiczne i nieorganiczne. Związki organiczne w naszych organizmach, jak i organizmach roślin i zwierząt, są różnorodne i pełnią określone funkcje. Wiedza na ich temat jest coraz większa, a jednocześnie wciąż pogłębiana. Myśląc o związkach organicznych najczęściej twierdzimy, że są nimi: tłuszcze, białka, węglowodany, alkohole, aldehydy i ketony, kwasy karboksylowe, estry, aminy, amidy czy polimery. Poza tymi „powszechnymi” w przyrodzie związkami występują też inne, o znacznie bardziej skomplikowanej budowie czy funkcjach/zastosowaniach. Zaliczamy do nich: chlorofile, karotenoidy, antocyjany, flawonoidy,

steroidy, terpenoidy, feromony czy też **alkaloidy**.

Nazwa „alkaloidy” wywodzi się z arabskiego *al-kali*, tzn. potaż i od greckiego *edios*, tzn. postać, czyli oznacza „przybiera postać zasady”. Nazwa ta obejmuje dużą grupę związków organicznych o charakterze bardziej lub mniej zasadowym, głównie pochodzenia roślinnego, rzadziej zwierzęcego lub syntetycznego, zawierających atom lub atomy azotu, zazwyczaj w pierścieniach heterocyklicznych (w pierścieniu/pierścieniach występują atomy inne niż tylko atomy węgla, przede wszystkim atom/atomy azotu oraz, np. tlenu). Atom azotu jest zwykle pochodzenia aminokwasowego. Związki zawierające grupy funkcyjne z atomem tlenu w swej strukturze są na ogół ciałami stałymi, natomiast związki nieposiadające w strukturze cząsteczek atomu tlenu często są płynne i lotne.

Alkaloidy wykazują często silne działanie fizjologiczne o szerokim spektrum: od stymulującego, poprzez narkotyczne, do toksycznego. Zaliczane są one do tzw. produktów wtórnej przemiany materii u roślin. Definicja ta jest oparta na poglądzie Hegnauera z 1964 r, która nie jest w pełni doskonała, gdyż alkaloidy znaleziono także u zwierząt, np. u salamandry. Alkaloidy pochodzenia roślinnego produkowane są jedynie przez pewne rośliny mawkowate, motylkowate, strączkowe, jaskrowate, marzanowate, psiankowate oraz przez niektóre rośliny niższe, takie jak widłaki, skrzypy oraz grzyby. Alkaloidy są często neurotoksynami, dlatego nie występują tak często w ciele zwierząt.

Jedna roślina może zawierać od kilku do kilkudziesięciu różnych alkaloidów, które zazwyczaj są ze sobą spokrewnione, zarówno pod względem chemicznym, jak

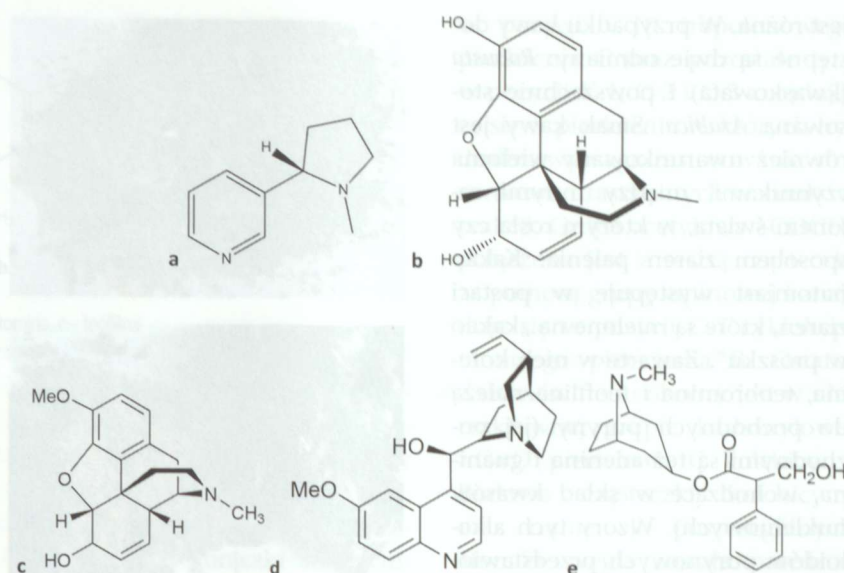
i fizjologicznym. Zawartość alkaloidów w roślinie waha się w bardzo szerokich granicach: od ilości śladowych do 10% wagi wysuszonych części roślinnych. Zawartość ta nie jest stała, zależy ona od różnych czynników, m. in. od okresu rozwojowego rośliny, pory roku, dnia, rejonu, klimatu, stopnia dojrzałości, gatunku rośliny, warunków zewnętrznych.

Alkaloidy mogą występować we wszystkich częściach rośliny, ale tworzą się przeważnie w asymilujących częściach roślin i transportowane są do innych części, w których są magazynowane. Najczęściej występują w liściach, owocach, nasionach, niekiedy w kwiatach, korzeniach czy bulwach, natomiast w drzewach mogą występować w korze.

Do końca 1957 roku poznano 2233 alkaloidy, wyizolowane z 3761 roślin, a 20 lat później znanych było już ich ponad 5000, występujących w ponad 7000 gatunkach roślin. W roku 1989 roku liczba poznanych alkaloidów wzrosła do ponad 10000, w 1995 roku do ok. 15000, a w 2010 roku naliczono ich ponad 20000.

W związku z tak dużą liczbą alkaloidów istnieje kilka sposobów ich klasyfikacji. Jednym z nich jest ich podział ze względu na umiejscowienie atomu azotu w strukturze cząsteczki. Wyróżnić więc można:

- **alkaloidy właściwe** – mają atom azotu w pierścieniu heterocyklicznym, a ich prekursorami są aminokwasy i aminy biogenne (np. papaweryna).
- **protoalkaloidy** – mają atom azotu w łańcuchu bocznym, ich prekursorami są także aminokwasy i aminy biogenne (np. efedryna)
- **pseudoalkaloidy** – mają atom azotu w łańcuchu bocznym, ich prekursorami nie są aminokwasy i aminy biogenne, lecz inne rodzaje związków; należy do nich np. **kolchicyna**, która



Rys.1. Wzory strukturalne alkaloidów: a) nikotyny, b) morfiny, c) kodeiny, d) chininy, e) atropiny

zostanie omówiona w końcowej części tego opracowania.

Alkaloidy właściwe klasyfikuje się z kolei ze względu na pochodzenie biogenetyczne, czyli według aminokwasów, które są ich prekursorami, albo dokonuje się ich podziału ze względu na występujący w ich strukturze rodzaj pierścienia heterocyklicznego, zawierającego atom azotu, np.:

- alkaloidy pirydynowe, np. nikotyna (Rys. 1. a),
- alkaloidy izochinolinowe, np. morfina, kodeina (Rys. 1. b, c),
- alkaloidy chinolinowe, np. chinina (Rys. 1. d),
- alkaloidy purynowe, np. kofeina, teobromina, teofilina (Rys. 2.).

Często nazwy alkaloidów wywodzą się od nazwy roślin, z których zostały wyizolowane (np. atropina (Rys. 1. e) z *Atropa belladonna* – wilcza jagoda), albo od nazwy leku, w skład którego wchodzi (np. ergotamina, od „Ergot” lek Azteków), lub od ich działania fizjologicznego (np. morfina od Morfeusza – boga snów), czy też od nazwiska odkrywcy (np. pelletieryna od Pelletiera).

Działanie fizjologiczne kodeiny polega na obniżaniu wrażliwości ośrodka oddechowego i hamowaniu kaszlu, wykazuje też właściwo-

ści uspokajające. Kodeina ma działanie przeciwbólowe, jednak nie wywołuje euforii, tak jak morfina, a jej dłuższe stosowanie może uzależniać. Atropina rozkurcza mięśnie gładkie oskrzeli, przewodu pokarmowego, dróg moczowych i rozszerza źrenice. W leczeniu atropina stosowana jest w postaci siarczanu. Chinina to znany środek przeciwmalaryczny, przeciwgorączkowy i przeciwbólowy, stosowany w leczeniu w postaci soli, wykazuje także słabe właściwości antyarytmiczne. Obecnie dodawana jest do napojów typu toników. Nikotyna jest alkaloidem występującym w liściach i korzeniach tytoniu, w czystej postaci jest cieczą rozpuszczalną w wodzie, bardzo trującą i stosowaną jako składnik środków owadobójczych.

### Teobromina, kofeina i teofilina

Do popularnych środków spożywczych zawierających alkaloidy: teobrominę, kofeinę i teofilinę należą: kawa, herbata i kakao. Rozróżniamy kilka rodzajów herbaty: czarną, zieloną, czerwoną, żółtą i białą, co uzależnione jest od sposobu zbioru jej liści i dalszej obróbki. Zawartość kofeiny w poszczególnych gatunkach herbaty

jest różna. W przypadku kawy dostępne są dwie odmiany: *Robusta* (kwaskowata) i powszechnie stosowana *Arabica*. Smak kawy jest również uwarunkowany wieloma czynnikami, między innymi rejonem świata, w którym rośla czy sposobem ziaren palenia. Kakao natomiast występuje w postaci ziaren, które są mielone na „kakao w proszku”. Zawarte w nich kofeina, teobromina i teofilina należą do pochodnych puryny (jej pochodnymi są też adenina i guanina, wchodzące w skład kwasów nukleinowych). Wzory tych alkaloidów purynowych przedstawiono na Rys. 2.

Zawartość kofeiny w różnych surowcach przedstawia się następująco: ok. 1% kofeiny zawierają ziarna kawy, do ok. 5% – liście herbaty oraz ok. 3% – orzeszki cola. Po raz pierwszy kofeina została wyodrębniona w 1820 roku z ziaren kawy. Kofeina jest substancją krystaliczną o temperaturze topnienia 236°C (z sublimacją), wykazuje właściwości słabo zasadowe. Obecnie pozyskiwanie kofeiny polega na dekofeinizacji kawy, czyli ekstrakcji kofeiny z kawy (proces odbywa się za pomocą CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym i dlatego nazywa się ekstrakcją w stanie nadkrytycznym: SFE – *Supercritical Fluid Extraction*).

Teobromina występuje głównie w ziarnach kakao, gdzie jej zawartość może wynosić nawet 1,8%. Jest związkiem krystalicznym o bardzo wysokiej, jak na związek organiczny, temperaturze topnienia 351°C.

Teofilina jest obecna w liściach herbaty wraz z kofeiną. Jest także związkiem krystalicznym, o temperaturze topnienia 268°C.

### Działanie i zastosowanie

Kofeina i teofilina należą do grupy związków określanych jako analeptyki, tzn. środki cucące. Znajdują zastosowanie w przy-



Fot.1. Liście herbaty, ziarna kawy i ziarna kakao

padku zapaści oraz pobudzania aktywności ośrodkowego układu nerwowego, a także ośrodka oddechowego i naczyniowo-ruchowego. Właściwości analeptyczne tych trzech pochodnych puryny: kofeiny, teobrominy i teofiliny są tym słabsze, im mniejsza jest ich rozpuszczalność w wodzie: kofeina rozpuszcza się w wodzie w stosunku 1:80, teofilina 1:180, a teobromina 1:3300 i ta ostatnia praktycznie nie wykazuje właściwości analeptycznych. Działanie tych dwóch pierwszych alkaloidów jest szybkie, ale krótkotrwałe, przy czym w dawkach leczniczych są one mało toksyczne i łatwo ulegają metabolizmowi. Kofeina jest metabolizowana w wątrobie do trzech produktów: paraksantyny, teobrominy i teofiliny.

Nadmierne spożywanie kofeiny określane jest mianem kofeinizmu, pomimo że związek ten nie wywołuje żadnego uzależnienia. Jej działanie polega na wzmaganiu

koncentracji, spostrzegawczości, pamięci, przyspieszaniu procesów myślowych, rozszerzaniu naczyń krwionośnych opon mózgowych (co często powoduje łagodzenie, a nawet uśmierzenie bólu głowy), poprawianiu przemiany materii, wzmaganiu diurezy (działaniu moczopędnym) oraz zwiększaniu wydzielania soku żołądkowego. W przypadku niektórych osób obserwuje się po spożyciu kofeiny także podniesienie ciśnienia krwi. Kofeina może również powodować dolegliwości żołądkowo-jelitowe.

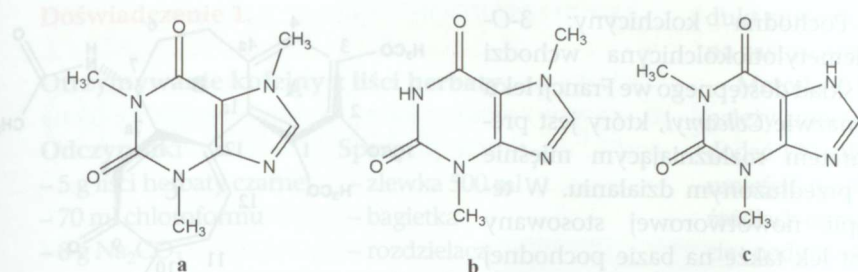
Z przewodu pokarmowego kofeina wchłania się bardzo szybko i narusza barierę krew-mózg. Przedawkowanie kofeiny objawia się nadmiernym poceniem się, zwiększoną nerwowością, rozkojarzeniem, niepokojem, goniwą myśli, bezsennością, a czasem drgawkami, przy czym jest to charakterystyczne głównie dla osób uczulonych na kofeinę. Przewlekłe zatrucie kofeiną powoduje natomiast owrzodzenie żołądka. Uznaje się, że 10 g kofeiny jest dawką śmiertelną.

Teobromina wykazuje właściwości silnie moczopędne i w tym celu stosowana jest w połączeniu z kofeiną. Ponadto działa pomocniczo w leczeniu stanów zapalnych górnych dróg oddechowych.

Teofilina, podobnie jak teobromina, jest silnym środkiem moczopędnym, a ponadto rozkurcza oskrzela, rozszerza naczynia wieńcowe i nerkowe, ale ośrodkowy układ nerwowy pobudza słabiej niż kofeina. Łatwo wchłania się z przewodu pokarmowego i przenika też barierę łożyska. Stosowana jest też w leczeniu astmy oskrzelowej, ale już coraz rzadziej, gdyż środki wziewne wykazują podobne działanie.

### Kolchicyna i zimowit jesienny

Poza alkaloidami ogólnie dostępnymi w naszej diecie, w ota-



Rys 2. Wzory alkaloidów purynowych: a – kofeina, b – teobromina, c – teofilina

czającej nas przyrodzie występują także inne alkaloidy. Wspomnijmy tu o jednym z nich – kolchicynie. Dość często spotykaną na polskich terenach górskich rośliną jest obficie kwitnący jesienią, głównie we wrześniu, zimowit jesienny (*Colchicum autumnale*). Mało kto wie jednak, że roślina ta zawiera alkaloidy, w tym głównie (-)-kolchicynę – lek, ale zarazem silną truciznę. Obecność kolchicyny i związków pokrewnych stwierdzono we wszystkich częściach tej rośliny. Budowę bulw, liści i kwiatów zimowita jesiennego przedstawia Fot. 2.

W suchych nasionach zimowitu jesiennego zawartość kolchicyny waha się pomiędzy 0,2- 0,6%, pojedynczy kwiat zawiera około 12 mg kolchicyny, a w bulwach jej stężenie wynosi 0,1-0,8%. Kolchicyna i jej liczne pochodne została także wykryta jako główny alkaloid w roślinach z gatunku *Gloriosa suberba*, rosnących na wyspie Cejlon, a także w Europie i Afryce.

Do przypadkowych i dotyczących na ogół dzieci zatruć dochodzi późną jesienią, gdy roślina kwitnie i spowodowane są spożyciem kwiatów (podobnych do krokusa) lub na wiosnę, gdy roślina owocuje i wtedy dochodzi do spożywania liści bądź kolorowych nasion. Zatrucia charakteryzują się uczuciem pieczenia w jamie ustnej, zaburzeniami połykania, bólami brzucha, wymiotami i biegunką. Dawka 0,8 mg/kg kolchicyny praktycznie zawsze powoduje śmierć, natomiast ilość mniejsza niż 0,5 mg/kg wywołuje poważne, ale zazwy-

czaj odwracalne zatrucie. Najczęściej stosowane dawki niepowodujące niekorzystnych objawów to 0,05-0,06 mg dwa razy dziennie, co ma miejsce w przypadku leczenia rodzinnej gorączki śródziemnomorskiej (FMF).

Z chemicznego punktu widzenia kolchicyna jest trójcyklicznym alkaloidem tropolonowym o wzorze sumarycznym  $C_{22}H_{25}NO_6$ , związkiem zaliczanym jednak do pseudoalkaloidów ze względu na brak heterocyklicznego atomu azotu w cząsteczce. Zawiera ona w swojej strukturze cztery grupy metoksyłowe  $-OCH_3$ , zlokalizowane w pierścieniu A i C: jedną łatwo hydrolizującą grupę metoksyłową

w pozycji C-10 tropolonowego pierścienia C oraz pozostałe trzy w pozycji C-1, C-2 i C-3 znajdujące się w pierścieniu A, których hydroliza wymaga zastosowania stosunkowo drastycznych warunków reakcji. Grupa acetylowa  $-COCH_3$  połączona jest z resztą cząsteczki za pomocą grupy aminowej i znajduje się w pozycji C-7 cykloheptanowego pierścienia B. Ostatni z atomów tlenu obecny jest w nieaktywnej grupie karbonylowej  $>C=O$  pierścienia C kolchicyny. Budowa cząsteczki kolchicyny oraz numeracja poszczególnych atomów węgla została przedstawiona na Rysunku 3.

Kolchicyna była znana i stosowana już w starożytności. W V wieku n.e. zielarze z Imperium Bizantyjskiego odkryli skuteczność kolchicyny w leczeniu reumatyzmu, a Arabowie zaczęli stosować ją do leczenia dny moczanowej (artretyzmu, podagry). Po raz pierwszy alkaloid ten został wyizolowany w czystej postaci dopiero w 1820 roku przez Pelletiera i Caventou. Jednak ze względu na jej



Fot. 2. Zimowit jesienny *Colchicum autumnale* – różne stadia rozwoju rośliny: a) bulwy, b) liście (na wiosnę) i c) kwiaty (na jesieni)

silną toksyczość i pojawiające się przypadki zgonów przejściowo zaniechano jej użycia, aby powrócić do niego w połowie siedemnastego wieku.

Kolchicyna nadal używana jest do leczenia dny, ponieważ hamuje wytrącanie kryształków kwasu moczowego, działa także przeciwzapalnie. Mechanizm jej działania związany jest z jej wewnątrzkomórkową interakcją z tubuliną, gdyż dochodzi wtedy do zablokowania wielu procesów związanych z przemieszczaniem ziarnistości wewnątrzkomórkowych.

W latach trzydziestych XX wieku odnotowano także, że kolchicyna hamuje podziały komórkowe i dlatego była rozważana jako potencjalny czynnik chemotoksyczny dla pacjentów z nowotworami. Kolchicynę stosowano też w takich schorzeniach, jak zespół Behceta, zespół Swetta, sklerodermia, amyloidoza i marskość wątroby. Zostały także podjęte badania nad wprowadzeniem kolchicyny do leczenia umiarkowanej astmy (CIMA), ze względu na jej działanie przeciwzapalne.

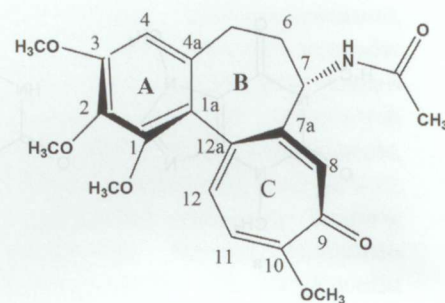
Prowadzone są też poszukiwania nowych pochodnych kolchicyny, mające na celu znalezienie związków o wyższym indeksie terapeutycznym (wysokiej aktywności przeciwzapalnej i antymitycznej), ale pozbawionych toksycznego działania kolchicyny.

Pochodna kolchicyny: 3-O-demetylotiokolchicyna wchodzi w skład dostępnego we Francji leku o nazwie *Colcamyl*, który jest preparatem rozluźniającym mięśnie o przedłużonym działaniu. W terapii nowotworowej stosowany jest lek także na bazie pochodnej kolchicyny – *N*-deacetylo-*N*-metylokolchicyny o nazwie *Colcemid*.

Sprzężony układ kobalamina (witamina B<sub>12</sub>) – kolchicyna jest prolekiem w terapii nowotworowej raka mózgu i piersi. Odznacza się dobrym indeksem terapeutycznym, a także połączenie to zmniejsza niekorzystne efekty wywoływane przez samą kolchicynę. Innym połączeniem powodującym zahamowanie podziałów komórek nowotworowych są różnie modyfikowane dendrymery glikopeptydowe sprzężone z kolchicyną. Połączenie glikopeptydowe zapewnia optymalną rozpuszczalność leku w wodzie.

### Metody wykrywania alkaloidów

Istnieje wiele różnych sposobów na to, aby wykryć obecność alkaloidów w ekstraktach z danego surowca pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. Zazwyczaj stosuje się charakterystyczne reakcje strąceniowe lub reakcje barwne. Dobór sposobu identyfikacji uzależniony jest rodzaju alkaloidu (budowy jego cząsteczki i właściwości



Rysunek 3. Budowa cząsteczki kolchicyny i numeracja poszczególnych atomów węgla

chemicznych). Do prób strąceniowych należą przede wszystkim następujące reakcje: z odczynnikiem Dragendorffa (roztworem jodobizmutanu potasu) oraz odczynnikiem Mayera (roztworem jodku rtęciowo-potasowego), a także z roztworem kwasu pikrynowego i roztworem kwasu krzemowowolframowego.

Do wykrywania alkaloidów purynowych stosuje się natomiast etanolowy bądź metanolowy roztwór jodu w jodku potasu (1,2 g I<sub>2</sub>, 2 g KI, w 100 ml alkoholu). Do prób barwnych należą reakcje z odczynnikami zawierającymi stężony kwas siarkowy(VI) lub azotowy(V). W chromatografii cienkowarstwowej, w przypadku wykrycia badanego związku jako alkaloidu, w zależności od zastosowanego odczynnika identyfikującego, uzyskuje się „plamki” o jednakowej bądź różnej barwie (Doświadczenie 2. i Doświadczenie 3.)

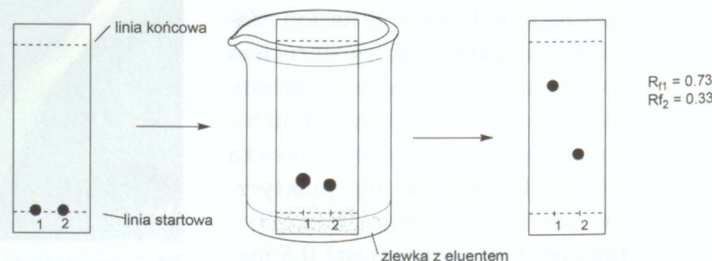
### Informacje dodatkowe: Współczynnik R<sub>f</sub>

Współczynnik R<sub>f</sub> jest parametrem w analizie cienkowarstwowej TLC (*Thin Layer Chromatography*) określającym położenie „plamek” w charakterystyczny sposób (wysokości od linii startowej) przy zastosowaniu określonego eluentu (rozpuszczalnika bądź mieszaniny rozpuszczalników). Sposób wyznaczenia tego współczynnika obrazuje poniższy rysunek i wzór służący do jego obliczania.

$$R_f = \frac{\text{odległość od linii startowej do środka plamki [cm]}}{\text{odległość od linii startowej do linii końcowej [cm]}}$$

Zgodnie z definicją, wartość współczynnika R<sub>f</sub> jest zawsze mniejsza od 1.

Np.



**Doświadczenie 1.**

**Otrzymywanie kofeiny z liści herbaty**

**Odczynniki**

- 5 g liści herbaty czarnej
- 70 ml chloroformu
- 8 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- woda destylowana

**Sprzęt**

- zlewka 500 ml
- bagietka
- rozdzielacz
- kolba okrągłodenna 250 ml
- chłodnica
- czasza grzejna
- pipeta Pasteura

**Metoda 1:** 5 g liści czarnej herbaty i 8 g węglanu sodu należy umieścić w kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę i źródło ciepła (czaszą grzejną) i dodać 120 ml wody destylowanej. W trakcie podgrzewania węgiel sodu spowoduje pienienie roztworu, więc należy ogrzewać ostrożnie. Roztwór należy doprowadzić do delikatnego wrzenia i utrzymywać je przez około 20 minut, po czym ochłodzić. Odsączyć liście i roztwór przelać do rozdzielacza. Ekstrahować dwukrotnie (ruchem obrotowym, nie wstrząsać) porcjami chloroformu, po czym chloroformowe ekstrakty połączyć i pozostawić do odparowania, najlepiej pod dygestorium lub w bezpiecznym przewiewnym miejscu. Otrzymuje się lekko zielonkawe ciało stałe – kofeinę (surowy produkt). W celu uzyskania czystej kofeiny można przeprowadzić krystalizację z etanolu. Zarówno pro-

dukt surowy, jak i po ewentualnej krystalizacji, można zastosować do przeprowadzenia doświadczenia 2.

**Metoda 2:** 5 g liści czarnej herbaty i 8 g węglanu sodu należy umieścić w dużej zlewce o pojemności 500 ml, dodać 120 ml wody destylowanej. Zlewkę z mieszaniną umieścić na płytce grzejnej (nie wolno umieszczać przy źródłach ognia) i delikatnie ogrzewać do wrzenia. W trakcie podgrzewania węgiel sodu spowoduje pienienie roztworu, więc należy ogrzewać ostrożnie. Roztwór należy doprowadzić do delikatnego wrzenia i utrzymywać w tym stanie przez około 20 minut, po czym ochłodzić. Odsączyć liście, a otrzymany roztwór umieścić w mniejszej zlewce, dodać chloroform i mieszać bagietką, przy czym warstwa chloroformowa z częścią kofeiny znajduje się w dolnej warstwie układu chloroform-woda (ekstrakt herbaciany). W celu wydzielenia dolnego chloroformowego ekstraktu można użyć pipety Pasteura zaopatrzonej w smoczek i zanurzając ją poniżej górnej warstwy wodnej ekstrakt delikatnie zassać. Czynność tę wykonać kilkakrotnie zlewając kolejne porcje ekstraktu do drugiej zlewki, aż do momentu prawie całkowitego usunięcia warstwy chloroformowej. Następnie dodać drugą porcję chloroformu i wykonać te same czynności. Ekstrakty chloroformowe połączyć i pozostawić do odparowania najlepiej pod dygestorium lub bezpiecznym przewiewnym miejscu. Otrzymuje się lekko zielonkawe ciało stałe – kofeinę (surowy produkt). W celu uzyskania czystej kofeiny można przeprowadzić krystalizację z etanolu. Zarówno produkt surowy, jak i po ewentualnej krystalizacji można zastosować do przeprowadzenia doświadczenia 2.

**Doświadczenie 2.**

**Chromatografia cienkowarstwowa (TLC) alkaloidów purynowych: kofeiny i teobrominy**

**A. Analiza teobrominy i kofeiny za pomocą etanolowego roztworu jodu z jodkiem potasu**

**Odczynniki**

- I<sub>2</sub>
- etanol
- KI
- chloroform
- metanol
- heksan
- 25% kwas solny
- etanol

**Sprzęt:**

- płytki TLC (żel krzemionkowy)
- zlewka
- szalka Petriego (do nakrycia zlewki)

Przygotowanie alkoholowego roztworu I<sub>2</sub> w KI:  
1,2 g jodu i 2,0 g jodku potasu rozpuszcza się w 100 ml etanolu.

Na płytkę TLC na linii startowej nanieść punktowo, za pomocą kapilary, roztwór teobrominy i kofeiny albo

mieszaninę tych dwóch alkaloidów. Aby móc porównywać współczynniki R<sub>f</sub>, można przygotować 3 płytki i rozwijać w 3 różnych eluentach:

1. Eluent: chloroform-metanol (9:1, v/v)
2. Eluent: chloroform-heksan (9,5:0,5 v/v)
3. Eluent: metanol (10)

Chromatogram należy rozwijać w komorze (zlewka z eluentem przykryta szalką Petriego, zapobiegającą odparowywaniu lotnych rozpuszczalników w trakcie rozwijania płytki TLC, co mogłoby mieć wpływ na końcowy wynik analizy). Następnie, gdy płytka zostanie rozwinięta do końca, należy ją wyjąć z komory, wysuszyć na powietrzu lub w strumieniu ciepłego powietrza z suszarki, po czym zanurzyć w przygotowanym odczynniku do wykrywania alkaloidów purynowych. Po wysuszeniu płytki – najpierw pomiędzy płatkami ligniny/chusteczki, a następnie w ciepłym strumieniu powietrza suszarki – zanurzyć ją w mieszaninie 25% kwasu solnego i etanolu w stosunku 1:1 (v/v). Plamka identyfikująca teobrominę wybarwia się na kolor szaroniebieski, a plamka od kofeiny na kolor ciemnobrunatny.

**B. Analiza teobrominy i kofeiny za pomocą odczynnika Dragendorffa**

**Odczynniki: Sprzęt:**

- chloroform – płytki TLC (żel krzemionkowy)
- metanol – zlewka
- heksan – szalka Petriego (do nakrycia zlewki)

1. Eluent: chloroform – metanol (9,5:0,5, v/v);
2. Eluent: chloroform – heksan (9,5:0,5, v/v).
3. Eluent: metanol

Przygotowanie odczynnika Dragendorffa:

**Roztwór A**

850 mg  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  lub  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$  rozpuszcza się w 10 ml lodowatego kwasu octowego i dodaje 40 ml wody destylowanej.

**Roztwór B**

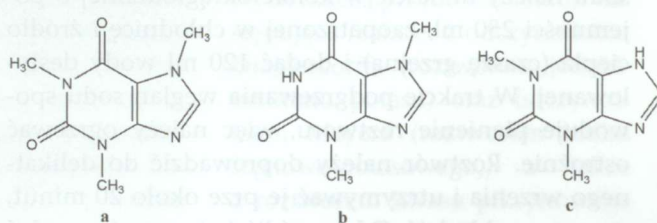
8 g jodku potasu rozpuszcza się w 20 ml wody destylowanej. Przygotowany roztwór A miesza się z roztworem B, otrzymując w ten sposób stężony odczynnik Dragendorffa. W celu otrzymania rozcieńczonego odczynnika Dragendorffa, używanego do wywoływania chromatogramów, roztwór podstawowy rozcieńcza się lodowatym kwasem octowym i wodą destylowaną w stosunku:



Płytkę przygotowuje się tak jak w części A. Osuszoną płytkę zanurza się w odczynniku Dragendorffa, uzyskując plamy o zabarwieniu pomarańczowym.

**Zadanie 1.**

W podanych niżej związkach organicznych – alkaloidach zaznacz wszystkie grupy funkcyjne oraz nazwij poszczególne układy cykliczne w podanych niżej wzorach: a) kofeiny, b) teobrominy i c) teofiliny oraz określ rzędowość poszczególnych atomów azotu.



Dr Joanna Kurek  
Wydział Chemii, Uniwersytet  
im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] Kołodziejczyk A., Naturalne związki organiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
- [2] Sundov Z., Nincevic Z., Definis-Gojanovic M., Glavina-Durdov M., Jukic I., Hulina N., Tonkic A., Forensic Science Internat., 2005, 149, 253
- [3] Milne S.T., Meek P.D., Am. J. Emerg. Med., 1998, 16, 6, 603
- [4] Miras A., Kintz P., Achache P., Fanton L., Malicier D., 1995, Fifth Cross Channel Conference on Forensic Medicine, Deadly voluntary colchicine poisoning
- [5] Kulkarni G. Swarupa, Warbritton A., Bucci T.J., Mehendale H.M., Toxicology, 1997, 120, 79
- [6] Caraco Y., Putterman C., Rahsminov R., Benchetrit E., J. Reumatol., 1992, 19, 494
- [7] Jorizzo J.L., Hudson R.D., Schmalstieg F.C., J. Am. Acad. Dermatol., 1984, 10, 205
- [8] Bajawa R.P., Marwaha R.K., Garewal G., Rajagopalan M., Pediatr. Hematol. Oncol., 1993, 343
- [9] Uchida H. Ikari Y., Hashizume S., Dermatologica, 1990, 181, 224
- [10] Seńczuk W. red.: Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów Wydanie IV. Warszawa: Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2002.
- [11] Kelly S.J., Uri A.J., Freeland H.S., Woods E.J., Schuiman E.S., Peters S.P., Fish J.E., Chest Journal, 1995, 107, 985
- [12] Meyers S., Janowitz H.D., Gumaste V.V., Gastroenterology, 1988, 94, 1503
- [13] Ben-wChetrit E., Levy M., Semin Arthritis Rheum., 1998, 28: 48
- [14] Ben-Chetrit E., Bergmann S., Schaner M., Sood R., accepted for publication in Rheumatology, 2005
- [15] Kane G.C., Peters S.P., Fish J.E., Clinical Pulmonary Medicine, 1994,1, 69
- [16] Imazio M., Bobbio M., Cecchi E., Circulation, 2005, 112, 2012
- [17] Ringel I., Jaffe D., Boye O., Bossi A., J. Med. Chem 1991, 34, 3334
- [18] Fish J.E., Peters S.P., Chambers C.V., McGedy S.G., Epstein K.R., Boushey H.A., Cherniack R.M., Chinchilli V.M., Drazen J.M., Fahy J.V., Hurd S.S., Israel E., Lazarus S.C., Lemanske R.F., Martin R.F., Mauger E.A., Sorkness C., Szeffler S.J., American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1997, 156, 1165
- [19] Herman I.C., Yeh, Chrzanowska M., Bossi A., FEBS, 1988, 229, 1, 82
- [20] Alfandari S., Beuscart C., Delaport E., Infection, 1994, 22, 365
- [21] Downing K.H., Ann. Rev. Cell Develop. Biol., 2000, 16, 89-111
- [22] Ravelli R.B.G., Gigant B., Curmi P.A., Jourdain I., Lachkar S., Sobel A., Knossow M., Nature, 2004, 428(6979), 198
- [23] Eigsti O.J., Dustin P., Colchicine in Agriculture, Medicine, Biology and Chemistry. 1955, Iowa State College Press: Ames, Iowa rozdz. 1
- [24] Woodbury D.M., Fingl E., The pharmacological Basis of Therapeutics, 1975, 5th ed., Goodman L.S., Gilman A., Eds. Macmillan; New York, rozdz. 17
- [25] Tateishi T., Soucek P., Caparo Y., Guengerich P., Wood A.J.J., Biochem. Pharmacol., 1997, 53, 111
- [26] Levy M., Spino M., Read S.E., Pharmacotherapy, 1991, 1221
- [27] Quinn F.R., Beisler J.A., J. Med. Chem., 1981, 24, 251
- [28] Kurek J., Przybył A., Chrzanowska M., Chemia produktów naturalnych, 2010, Wielkopolska Biblioteka Cyfrowa, identyfikator publikacji: oai:www.wbc.poznan.pl:171524
- [29] Jasiewicz B., Kowalczyk I., Kurek J., Chemia sądowa, 2012, www.staff.amu.edu.pl/, Wielkopolska Biblioteka Cyfrowa: identyfikator publikacji: oai:www.wbc.poznan.pl:232947



# Recenzja książki wydawnictwa Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro

Iwona Paleska

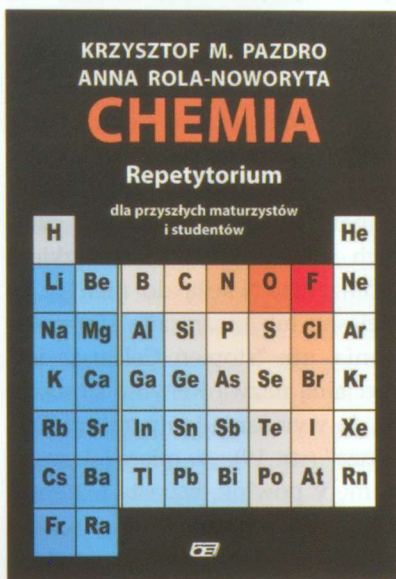
Ostatnio ukazała się, nakładem wydawnictwa Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro, książka o tytule: *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*. Jej autorami są Krzysztof M. Pazdro, znany wydawca i autor wielu książek o tematyce chemicznej – podręczników szkolnych, ćwiczeń, poradników dla nauczycieli oraz innych opracowań popularyzujących chemię oraz Anna Rola-Noworyta.

Recenzowana książka, licząca 490 stron, adresowana jest do uczniów szkół ponadgimnazjalnych, przygotowujących się do egzaminu maturalnego z chemii oraz, tak jak głosi tytuł, przyszłych studentów. Jej zawartość składa się z czterech części, omawiających zagadnienia z zakresu:

1. chemii ogólnej
2. chemii nieorganicznej
3. chemii organicznej
4. czynności laboratoryjnych

Tematyka części pierwszej, podzielona na pięć rozdziałów, dotyczy następujących zagadnień: *Budowa materii, Stechiometria, Mieszanki, Reakcje chemiczne oraz Chemia roztworów wodnych*. Rozdziały te poprzedza obszerny wstęp (rozdział 0), przypominający ważne terminy poznane w gimnazjum.

Tematyka części drugiej została podzielona na kolejnych pięć rozdziałów, w których opisuje występowanie substancji nieorganicznych w przyrodzie, omawia związki nieorganiczne (w tym tlenki, wodorki, wodorotlenki, oksokwasy oraz sole), charakteryzuje pierwiastki w blokach konfiguracyjnych tablicy Mendelejewa, przedstawia reakcje pierwiastków



oraz zestawia wykorzystanie i otrzymywanie użytecznych substancji nieorganicznych.

W kolejnej części, w czterech rozdziałach, autorzy przedstawiają: *specyficzny charakter związków organicznych, otrzymywanie i właściwości węglowodorów oraz ich jednofunkcyjnych i wielofunkcyjnych pochodnych*.

Ostatnia część omawia *zasady bezpieczeństwa i higieny pracy w laboratorium chemicznym*, a następnie *różne rodzaje czynności laboratoryjnych, sporządzanie i rozdzielanie mieszanin oraz pomiary wielkości fizykochemicznych*.

Jak widać z zestawionych powyżej tytułów rozdziałów, książka *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów* to obszerny wybór zagadnień, lecz autorzy przedstawili tematykę obowiązującą na egzaminach maturalnych z chemii w sposób uporządkowany i wyczerpujący. Niektóre z prezentowanych treści są rozbudowane tak, aby mogli z niej skorzystać nie tylko uczniowie szkół ponadgimnazjalnych

przygotowujący się do egzaminu maturalnego, ale również ci, którzy chcieliby studiować nauki przyrodnicze w szkole wyższej. Zamysłem autorów był z pewnością taki dobór i pogrupowanie zagadnień w poszczególnych rozdziałach, aby stanowiły one wewnętrznie integralne, spójne części, ale aby jednocześnie ukazywały wzajemne związki przyczynowo – skutkowe, ilustrowały i tłumaczyły problemy chemiczne na tle innych nauk przyrodniczych, a ponadto zachęcały ucznia do wyszukiwania i stosowania informacji, zamieszczonych w postaci licznych tabel, wykresów i rysunków. Tak jak piszą autorzy we wstępie, „to *Repetytorium* jest dla tych, którzy pragną zdobyć minimum trwałej i rzetelnej wiedzy z chemii, koniecznej do studiowania na kierunkach przyrodniczych, lecz nie dla entuzjastów metody ZZZ (Zakuć Zdać Zapomnieć)”.

Książka ta, aby uatrakcyjnić przekaz informacji i ułatwić zapamiętanie treści obfituje w różnego rodzaju ciekawostki, np. szczegółowo omawia pochodzenie przedrostków stosowanych w jednostkach układu SI (str. 17), zawiera wiele nowych interesujących treści, dodanych w stosunku do wydanej wcześniej podobnej książki tego wydawnictwa, np. fragmenty dotyczące właściwości promieniowania jonizującego, radiolizy, utrwalania radiacyjnego żywności oraz dozymetrii promieniowania jonizującego. Dzięki niej czytelnik zapoznaje się z różnorodnym bogatym słownictwem chemicznym, np. poznaje i potrafi rozróżnić wielkości ekstensywne i intensywne (str. 177).

Na szczególne podkreślenie zasługuje elegancka forma edytorska książki – w tym bardzo czytelne rysunki i wykresy. Wyjątkowo praktyczne jest tu także zamieszczenie układów okresowych oraz innych potrzebnych tablic, jako integralnej części podręcznika. Książkę tę cechuje także precyzja i dbałość o szczegóły, czego przykładem jest chociażby bardzo dokładny opis zamieszczanych tabel (np. tabela 0.2 na str. 43 – opis poszczególnych wierszy i kolumn).

Cennym fragmentem książki jest także rozdział omawiający nomenklaturę związków nieorganicznych, zalecaną przez Polskie Towarzystwo Chemiczne od 1998 roku.

Język, którym posługują się autorzy jest przystępny, zrozumiały i elegancki. Książkę tę czyta się z przyjemnością. Wiele w niej zdań typu „co to jest?, najpierw czym nie jest” (rozdział dotyczący hybrydyzacji orbitali atomowych na str. 170). Autorzy często stawiają najpierw pytanie, aby czytelnik mógł zastanowić się i zrozumieć, na czym polega omawiany problem, a następnie sami podają właściwą odpowiedź (np. str. 101). W jej treści wielokrotnie nie brakuje autorskich pomysłów, np. prezentowana na str. 167 – metoda liganda zastępczego to wkład autorski K.M. Pazdry do metody VSEPR.

Tak jak głosi wstęp do książki, „nie można nauczyć się chemii bez rozwiązywania zadań”. Dlatego też autorzy proponują, aby w celu lepszego przyswojenia i utrwalenia wiedzy po każdym przeczytany rozdziale książki wykonać zadania (podane są ich numery) ze *Zbioru zadań z chemii do liceów i techników* – tych samych autorów.

Na końcu książki zamieszczony jest szczegółowy spis treści i skrowidz polsko-angielski, które ułatwiają czytelnikowi wyszukiwanie określonych zagadnień.

Podsumowując tę część recenzji, można stwierdzić, że opiniowana

książka, na tle innych pozycji poświęconych tej samej tematyce, prezentuje się dobrze, jest rzetelnym i opartym na najnowszych danych źródłem informacji, która w sposób logiczny i usystematyzowany prezentuje omawiane treści. Do *Repetitorium* dołączono też płytę z filmową wersją przykładowych doświadczeń, co sprawia, że nauka chemii staje się ciekawsza i bardziej zapadająca w pamięć.

W opracowaniu tym istnieją jednak pewne nieścisłości, których wskazanie jest obowiązkiem recenzenta. Należą do nich m.in. niejasne lub niezręczne sformułowania, np: „stopień Celsjusza jest specjalną nazwą Kelwina stosowaną do wyrażania temperatury Celsjusza” (str. 19), „w miarę jak rosną numery powłok, wzrasta też energia należących do nich elektronów [ściślej – bezwzględna wartość energii], ponieważ energię elektronu wokółjądrowego przyjmuje się za ujemną i rosnącą do zera w momencie jonizacji” (str. 86), „w cząsteczce HCl wartość ładunku cząsteczkowego [powinno być – cząsteczkowego] na chlorze [raczej – atomie chloru] wynosi...” (str. 131). Termin: „zmiana objętości podczas mieszania, tzw. kontrakcja objętości” (str. 197) też budzi zastrzeżenia, bo kontrakcja oznacza zmniejszenie objętości, a podczas mieszania dwóch cieczy może przecież wystąpić również zjawisko jej zwiększenia. Wśród dalszych niezręczności wymieniałabym sformułowanie: „Jednym z typowych przykładów układu jednorodnego, składającego się zwykle z czterech cieczy, jest reakcja, której kierunek „w prawo” nazywa się estryfikacją” (str. 223), „elektrolit słaby, bo jest to kwas (mowa o jonie  $\text{HCO}_3^-$ ), elektrolity słabe, bo to są wodorotlenki metali bloku p (mowa o jonach  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  oraz  $\text{AlOH}^{2+}$ )” (str. 240), „obecność kwasu lub zasady w wodnym roztworze *nadaje mu cechę* zwaną odczynem”. (str. 243), czy określenie, że „odczyn roztwo-

ru jest to cecha roztworu określająca albo *obecność* jonów  $\text{H}^+$  (odczyn kwaśny) lub jonów  $\text{OH}^-$  (odczyn zasadowy) (str. 49).

W rozdziale dotyczącym zagadnień elektrochemicznych brakuje mi rozróżnienia pomiędzy standardową i normalną elektrodą wodorową (str. 281), a ponadto definicja (wyidealizowanej, niemożliwej do zbudowania w praktyce) standardowej elektrody wodorowej jest nieściśła, powinna bowiem odnosić się do jednostkowych aktywności termodynamicznych. Podana wartość ciśnienia standardowego (1013 hPa) jest już nieaktualna, obecnie jest to 1000 hPa (1 bar), choć trzeba przyznać, że wiele danych w dostępnych zbiorach i podręcznikach odwołuje się jeszcze do dawnej definicji i dlatego dobrze jest znać obie. Sugerowałabym również, aby zmienić fizycznie błędne określenie: „stężenie faz metalicznych i stężenie gazów przyjmuje się za równe 1” (str. 285) określeniem wynikającym z pojęcia aktywności, tym bardziej, że podręcznik ten ma służyć również, jak głosi tytuł książki, przyszłym studentom.

Ponadto ujednoliciłabym sposób nazywania związków organicznych, a położenie grupy karbonylowej w ketonach zaznaczałabym w końcówce nazwy, np. „pentan-3-on” i in. (tabela 11.12 (str. 400)).

Poniżej przytaczam jeszcze niektóre z moich zastrzeżeń merytoryczno-terminologicznych.

Nieprawdą jest, że proces destylacji polega na kolejnym oddestylowywaniu *czystych* składników mieszaniny, jak to sugeruje sformułowanie: „Ogrzewanie ciekłej, wieloskładnikowej mieszaniny powoduje, że pierwszy wrze składnik o najniższej temperaturze wrzenia. Jego para przedostaje się do chłodnicy i ulega skropleniu. Po oddestylowaniu jednego składnika i dalszym ogrzewaniu mieszaniny, jej temperatura podnosi się aż do osiągnięcia temperatury wrzenia następnego składnika” (str. 201).

Zgodnie z prawem Raoult'a możemy powiedzieć, że w ogólnym przypadku para jest jedynie bardziej bogata w lotniejszy składnik, ale nie jest czystym składnikiem (chyba, że nie jest to mieszanina lub tylko jeden ze składników jest lotny, lub poddajemy procesowi destylacji mieszaninę azeotropową).

Pewnym uproszczeniem są też sformułowania, że „proces parowania zachodzi w każdej temperaturze (str. 44); wystarczy spojrzeć na diagram fazowy substancji – a jeśli temperatura jest niższa od temperatury topnienia?

Podobnie ryzykowne jest sformułowanie, że „niektóre z wymienionych czynników wpływają na szybkość *każdej* reakcji (np. temperatura) (str. 209)”, ponieważ istnieją reakcje o znikomej zależności szybkości od temperatury, co formalnie odpowiada zerowej energii aktywacji. Zastrzeżenia budzą też nieścisłe sformułowania: „do czynników przyspieszających korozję chemiczną, czyli *przesuwających równowagę w prawo*”, „do czynników opóźniających korozję chemiczną, czyli *przesuwających równowagę w lewo*” (str. 294) oraz że „wszyst-

kie aminokwasy, otrzymane przez hydrolizę białek są optycznie czynne (str. 443)” (a co z glicyną?).

Dobrze byłoby w następnym wydaniu książki wprowadzić również pojęcie punktu, izoelektrycznego, co umożliwiłoby wytłumaczenie występowania aminokwasu w postaci kationu i anionu, w zależności od pH roztworu (str. 441), a w definicji stopnia dysocjacji użyć określenia: liczba moli soli – *rozpuszczonych*, a nie *wprowadzonych*, co umożliwiłoby tłumaczenie procesu dysocjacji soli trudno rozpuszczalnych np. na str. 238, lub „sól, jak każda sól jest mocnym elektrolitem” (str. 252).

Podane na str. 433 i 434 oddziaływanie wyizolowanych z cząsteczek słabych kwasów organicznych jonów  $H^+$  z  $OH^-$  czy  $O^{2-}$  mogą sprawić wrażenie nieco abstrakcyjnych w konfrontacji ze słabo kwasowymi właściwościami kwasu octowego i mrówkowego. W szczególności podany na str. 434 schemat oddziaływania jonów  $O^{2-}$  z  $H^+$  warto opatrzyć komentarzem, że analogiczna reakcja  $O^{2-}$  zachodzi też z wodą i jest przyczyną, dla której każdy tlenek rozpuszczalny w wodzie, czyli uwalniający

do niej jony  $O^{2-}$  musi wytworzyć roztwór wodorotlenku.

W obecnym wydaniu brakowało mi też reakcji identyfikacji niektórych, omawianych w szkole ponadgimnazjalnej, związków organicznych, np. reakcji wykrywającej skrobię. Proponowałabym dodać również informacje nt. jej hydrolizy. Dobrze by było także, gdyby zakres prezentowanych doświadczeń załączonych na płycie DVD był szerszy. Takie jeszcze większe uatrakcyjnienie książki sprawiłoby, że sięgnęłoby po nią większe grono odbiorców-uczniów, przyszłych studentów, a może również ich nauczycieli.

Powyższe uwagi nie umniejszają jednak bardzo dużej wartości pracy.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że książka zawiera wyjątkowo obszerny i wartościowy materiał i może stanowić cenną pozycją literaturową zarówno dla uczniów przygotowujących się do egzaminów maturalnych, przyszłych studentów jak i ich nauczycieli.

dr Iwona Paleska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

#### I. PRENUMERATĘ NA 2015 ROK MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2015* na stronie [www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl) i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- **e-mail:** [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com) ■ **faksem:** 22 641 02 01 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

#### Cena prenumeraty Chemii w Szkole w 2015 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00 zł	150,00 zł	75,00 zł

#### II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

1. **Zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie [www.prenumerata.ruch.com.pl](http://www.prenumerata.ruch.com.pl).** Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: [prenumerata@ruch.com.pl](mailto:prenumerata@ruch.com.pl) lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21  
[prenumerata.warszawa@garmondpress.pl](mailto:prenumerata.warszawa@garmondpress.pl).

3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. W Informacje: [www.kolporter.com.pl](http://www.kolporter.com.pl).
  4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: [www.poczta-polska.pl](http://www.poczta-polska.pl). Infolinia w godz. 8.00–22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).
- III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE** z lat 2013 i 2014 dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com).

Zamów prenumeratę przez Internet  
[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)

# Propozycja zadań testowych dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych z zakresu: azotowce, tlenowce, fluorowce

Małgorzata Czaja

- W reakcji substancji X z amoniakiem tworzy się jon  $\text{NH}_4^+$ . Ustal typ substancji X.
  - kwas, b) utleniacz, c) zasada, d) reduktor
- Amoniak bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Wskaż, co jest główną przyczyną tej właściwości.
  - Amoniak reaguje z wodą tworząc jon  $\text{NH}_4^+$  i jon  $\text{OH}^-$ .
  - Cząsteczki amoniaku tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami wody.
  - Cząsteczki amoniaku są bardzo małe, dzięki czemu mogą one zajmować pustą przestrzeń między cząsteczkami wody.
  - Amoniak tworzy jony kompleksowe z cząsteczkami wody.
- Azot i fosfor znajdują się w tej samej grupie układu okresowego. Znany jest związek  $\text{PCl}_5$ , ale chemikom nie udało się otrzymać związku o wzorze  $\text{NCl}_5$ . Wskaż, co jest najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego faktu.
  - Kowalencyjne wiązania w cząsteczce  $\text{N}_2$  są zbyt mocne.
  - Wokół jednego małego atomu azotu nie ma miejsca dla pięciu dużych atomów chloru.
  - Kowalencyjne wiązania między atomami azotu i chloru są bardzo słabe.
  - Atom azotu ma tylko cztery orbitale w zewnętrznej powłoce.
- Wilgotne powietrze ma mniejszą gęstość niż suche powietrze. Wskaż najlepsze wytłumaczenie tego faktu.
  - Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  jest polarna, a cząsteczki  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$  nie są polarne.
  - Woda ma wyższą temperaturę wrzenia niż  $\text{N}_2$  lub  $\text{O}_2$ .
  - Woda ma mniejszą masę molową niż  $\text{N}_2$  lub  $\text{O}_2$ .
  - Woda ma większą pojemność cieplną niż  $\text{N}_2$  lub  $\text{O}_2$ .
- Gazowy tlen można otrzymać w wyniku rozkładu wszystkich niżej podanych substancji z wyjątkiem:
  - tlenku wapnia, b) nadtlenu wodoru, c) manganianu(VII) potasu, d) tlenku rtęci(II)
- Wskaż, gazowy produkt, który powstaje w wyniku reakcji rozcieńczonego kwasu azotowego(V) z metalicznym srebrem przy braku powietrza.
  - $\text{H}_2$ , b)  $\text{O}_2$ , c)  $\text{NO}$ , d)  $\text{NH}_3$
- Ustal liczbę gazów spośród niżej podanych, które charakteryzują się zarówno specyficznym zapachem, jak i barwą:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ .
  - jeden, b) dwa, c) trzy, d) cztery
- Wskaż, która dwutomowa cząsteczka charakteryzuje się najbardziej polarnym wiązaniem.
  - H-Cl, b) H-F, c) H-Br, d) H-I
- Po zmieszaniu stałego KOH ze stałym  $\text{NH}_4\text{Cl}$  powstaje gaz. Wskaż jaki to gaz.
  - HCl, b)  $\text{NH}_3$ , c)  $\text{Cl}_2$ , d)  $\text{H}_2$
- Jaka jest łączna liczba elektronów na orbitalach typu p w atomie fosforu w stanie podstawowym
  - 3, b) 5, c) 9, d) 15
- Wskaż, który gaz nie może być zbierany nad wodą z powodu jego doskonałej rozpuszczalności w wodzie.
  - HCl, b)  $\text{NO}$ , c)  $\text{H}_2$ , d)  $\text{O}_2$
- Woda królewska, która może być stosowana do roztwarzania złota, jest mieszaniną dwóch kwasów w stosunku objętościowym 3:1. Wskaż nazwy tych kwasów.
  - kwas solny i kwas azotowy(V)
  - kwas solny i kwas siarkowy(IV)
  - kwas fluorowodorowy i kwas azotowy(V)
  - kwas chlorowy(V) i kwas siarkowy(IV)
- Wskaż, w jakich warunkach rozpuszczalność tlenu w wodzie jest największa.
 

Ciśnienie	Temperatura
a) wysokie	wysoka
b) wysokie	niska
c) niskie	wysoka
d) niskie	niska
- Wskaż zdanie fałszywe.
  - W porównaniu z większością pierwiastków azot jest mało reaktywny, ponieważ potrzebna jest duża ilość energii, aby zerwać silne kowalencyjne wiązanie potrójne w  $\text{N}_2$ .
  - Ciekły amoniak bardzo dobrze przewodzi prąd elektryczny.
  - Azot otrzymuje się z powietrza przez frakcjonowaną destylację ciekłego powietrza.
  - Azotany(V) obecne w żywności mogą być trujące dla ludzi, ponieważ utleniają żelazo(II) w hemoglobinie.
- Wskaż prawdziwą informację o tlenkach azotu.
  - stanowią cenny nawóz mineralny

- b) są jednymi z groźniejszych składników skażających atmosferę  
 c) wykorzystuje się je jako katalizatory w wielu procesach przemysłowych  
 d) są ważnym elementem obiegu azotu
16. Zbadano przewodnictwo prądu elektrycznego 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu amoniaku i 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego. Następnie do 50 cm<sup>3</sup> roztworu amoniaku dodano 50 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu kwasu octowego i dokładnie wymieszano. Ustal, jakie będzie przewodnictwo prądu elektrycznego po wymieszaniu.  
 a) nie ulegnie zmianie, b) wzrośnie, c) zmniejszy się, d) nie przewodzi prądu elektrycznego
17. W kryształach chlorku wapnia, jony wapnia i jony chlorkowe uzyskują konfigurację elektronową:  
 a) wodoru, b) helu, c) neonu, d) argonu
18. Wskaż pierwiastek, który jest najsilniejszym utleniaczem wśród wszystkich pierwiastków.  
 a) tlen, b) chlor, c) azot, d) fluor
19. W atmosferze ziemskiej w warunkach normalnych azot i tlen reagują niezmiernie wolno. Wskaż stwierdzenie, które najlepiej wyjaśnia ten fakt.  
 a) bardzo mało cząsteczek tlenu i azotu ma wystarczająco wysoką energię  
 b) stężenie tlenu w atmosferze jest znacznie mniejsze od stężenia azotu  
 c) cząsteczki atmosferycznego tlenu i azotu nie zderzają się w powietrzu  
 d) ruch powietrza atmosferycznego uniemożliwia przebieg reakcji
20. Wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastków 17 grupy maleje:  
 a) elektroujemność, b) temperatura wrzenia, c) łatwość utleniania X<sub>(aq)</sub> do X<sub>2(aq)</sub>, d) reaktywność
21. Ustal, która z poniższych reakcji jest prawdziwa.  
 I. Cl<sub>2(aq)</sub> + 2I<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> → I<sub>2(aq)</sub> + 2Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>  
 II. Br<sub>2(aq)</sub> + 2Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> → Cl<sub>2(aq)</sub> + 2Br<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>  
 a) tylko I, b) tylko II, c) I i II, d) ani I, ani II
22. Pewien pierwiastek ma konfigurację elektronową 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>. Wskaż, jaką konfigurację elektronową powinien mieć pierwiastek o podobnych właściwościach chemicznych.  
 a) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>, b) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, c) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>,  
 d) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>3s<sup>1</sup>
23. Neon i fluorowodór mają bardzo podobną masę molową, jednak temperatura wrzenia fluorowodoru jest o około 200°C wyższa. Powodem tego jest:  
 a) pomiędzy cząsteczkami fluorowodoru występują silne wiązania wodorowe  
 b) fluorowodór tworzy cząsteczki, a neon występuje w formie atomowej  
 c) dwa atomy w HF<sub>(g)</sub> są połączone wiązaniem kowalencyjnym o wysokiej energii
- d) lokalne zapoczątkowanie wrzenia fluorowodoru powoduje nagłe i intensywne wrzenie w całej objętości cieczy
24. Dane są 1 mol/dm<sup>3</sup> roztwory kwasów HClO<sub>(aq)</sub> i HF<sub>(aq)</sub>. Stała dysocjacji kwasu chlorowego(I) wynosi 4,0·10<sup>-8</sup>, a stała dysocjacji kwasu fluorowodorowego wynosi 6,7·10<sup>-4</sup>. Wybierz prawidłowy wniosek.  
 a) Mocniejszym kwasem jest HClO<sub>(aq)</sub>, a wyższe pH ma roztwór HF<sub>(aq)</sub>.  
 b) Mocniejszym kwasem jest HF<sub>(aq)</sub>, a wyższe pH ma roztwór HClO<sub>(aq)</sub>.  
 c) Mocniejszym kwasem jest HClO<sub>(aq)</sub>, a wyższe pH ma roztwór HClO<sub>(aq)</sub>.  
 d) Mocniejszym kwasem jest HF<sub>(aq)</sub> a wyższe pH ma roztwór HF<sub>(aq)</sub>.
25. Ciekłego fluoru nie można przechowywać w zbiornikach:  
 a) szklanych, b) plastikowych, c) stalowych, d) miedzianych
26. Każdy atom w cząsteczce chloru ma:  
 a) trzy wolne pary elektronowe i jedną wspólną parę elektronową  
 b) dwie wolne pary elektronowe i dwie wspólne pary elektronów  
 c) jedną wolną parę elektronową i trzy wspólne pary elektronów  
 d) trzy wolne pary elektronowe i trzy wspólne pary elektronowe
27. Po wprowadzeniu chloru do wody:  
 a) chlor utlenia wodę do tlenu  
 b) następuje wyłącznie fizyczny proces rozpuszczania chloru w wodzie  
 c) tworzy się kwas chlorowodorowy i kwas chlorowy(I)  
 d) chlor praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie i z nią nie reaguje.
28. Określ liczbę par elektronowych tworzących wiązania w SF<sub>6</sub>.  
 a) 2, b) 4, c) 6, d) 8

Odpowiedzi do zadań.

1. a	11. a	21. a
2. b	12. a	22. c
3. d	13. b	23. a
4. c	14. b	24. b
5. a	15. b	25. a
6. c	16. b	26. a
7. b	17. d	27. c
8. b	18. d	28. c
9. b	19. a	
10. c	20. a	

# 61. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III



## Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

### Zadania laboratoryjne

#### Zadanie 1. Utlenianie alkoholi wielowodorotlenowych kwasem heksaoksojodowym(VII)

Kwas heksaoksojodowy(VII) (nadjodowy  $H_5IO_6$ ) jest używany do utlenienia alkoholi wielowodorotlenowych (reakcja Malaprade'a). **Reakcja zachodzi w roztworze niezakwaszonym innymi kwasami, bez obecności jonów jodkowych, przy czym kwas nadjodowy, dodany w odpowiednim nadmiarze, redukuje się do kwasu trioksojodowego(V).** Alkohole wielowodorotlenowe są utleniane do odpowiednich prostych związków z oksydatywnym rozerwaniem wiązań C–C. Stechiometria reakcji odpowiada udziałowi jednej cząsteczki kwasu na jedno wiązanie węgiel-węgiel w cząsteczce alkoholu z grupami OH przy atomach tworzących to wiązanie. Wydajność reakcji osiąga 100% po 10 minutach.

W kolbie miarowej o pojemności  $200\text{ cm}^3$ , opisanej literą **A** i numerem startowym, znajduje się wodny roztwór próbki zawierającej glicerynę i glikol etylenowy. Zawartość procentowa wodoru  $p$  w mieszaninie alkoholi, odpowiednia dla numeru startowego, podana jest w arkuszu odpowiedzi.

Dysponujesz roztworem kwasu nadjodowego o stężeniu ok.  $0,02\text{ mol/dm}^3$  (w butelce opisanej numerem startowym znajduje się ok.  $150\text{ cm}^3$  tego kwasu) i roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu podanym na butelce. Wyposażenie stanowiska stanowią: biureta, pipety jednomiarowe o pojemności  $20$  i  $25\text{ cm}^3$ , 2 kolby stożkowe ze szlifem, zlewki o pojemności  $100$  i  $250\text{ cm}^3$ , lejek do biurety, cylinder miarowy, tryskawka z wodą destylowaną.

Na stanowisku zbiorczym znajduje się 10% roztwór jodku potasu, kwas siarkowy(VI) o stężeniu  $1\text{ mol/dm}^3$  oraz roztwór kleiku skrobiowego. Butelki z roztworami są zaopatrzone w odpowiednie pipety.

#### Polecenia:

a) Na podstawie podanego przepisu wykonawczego i danych w treści zadania, zaproponuj metodę oznaczenia liczby moli ( $n$ ) kwasu heksaoksojodowego

(VII), który przereagował z gliceryną i glikolem etylenowym w próbce. Podaj równania zachodzących reakcji (łącznie z równaniami półokowymi).

b) Podaj wyznaczone, dokładne stężenie molowe roztworu kwasu nadjodowego.

c) Wyprowadź ogólny wzór na ilość glikolu etylenowego i gliceryny w próbce w zależności od liczby moli kwasu heksaoksojodowego(VII)  $n$ , który z nimi przereagował, oraz procentowej zawartości wodoru  $p$  w próbce.

d) Podaj liczby moli i masy glikolu etylenowego i gliceryny w próbce A.

#### Przepis wykonawczy oznaczenia kwasu nadjodowego

Do kolby stożkowej ze szlifem odmierz  $20,00\text{ cm}^3$  roztworu kwasu nadjodowego. Dodaj  $5\text{ cm}^3$  kwasu siarkowego(VI) i  $10\text{ cm}^3$  roztworu jodku potasu. Zamknij kolbę korkiem i odstaw na 5 minut. Otwórz kolbę, spuść korek wodą z tryskawki do kolby i szybko miareczkuj brunatny roztwór jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu do osiągnięcia barwy jasnożółtej. Dodaj ok.  $100\text{ cm}^3$  wody,  $1\text{ cm}^3$  roztworu skrobi i miareczkuj do zaniku granatowo-brunatnego zabarwienia. Zapisz wynik miareczkowania. Oznaczenie powtórz.

**Uwaga! Liczba moli kwasu nadjodowego w  $20\text{ cm}^3$  roztworu tego kwasu jest wystarczająca do utlenienia alkoholi zawartych w  $25\text{ cm}^3$  badanego roztworu.**

#### Zadanie 2. Identyfikacja kwasów na podstawie ich stężenia i wartości pH

Wskaźniki alkacymetryczne to słabe kwasy i sprzężone z nimi zasady, które w wodzie dysocjują zgodnie z równaniem:



Spektrofotometryczna metoda wyznaczania stałych protonowania wskaźników alkacymetrycznych sprowadza się do wyznaczenia stosunku stężeń formy

protonowanej i formy obojętnej w roztworze o określonym pH. Korzysta się przy tym ze wzoru:

$$\log K = \log \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{L}]} + \text{pH}$$

gdzie  $\text{HL}^+$  to forma protonowana (kwasowa), a L forma obojętne (zasadowa).

Błękit tymolowy jest wskaźnikiem o dwóch zakresach zmiany barwy. Na rysunku, dołączonym do arkusza odpowiedzi, są zamieszczone widma roztworów wskaźnika o podanych wartościach pH.

Znając stałe protonowania wskaźnika można sporządzić dokładną skalę pH w zakresie:

$$\text{pH} = \log K - \log \frac{[\text{HL}^+]}{[\text{L}]} = \log K \pm 0,9$$

W tym celu, do jednej z dwóch probówek wprowadza się znaną ilość wskaźnika w formie protonowanej, do drugiej znaną ilość wskaźnika w formie obojętnej. Dokładną skalę pH uzyskuje się wprowadzając do probówki **pierwszej** jedną kroplę wskaźnika,  $0,5 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego i wodę (forma protonowana wskaźnika), do **drugiej** dziewięć kropli wskaźnika,  $0,5 \text{ cm}^3$  buforu octanowego i wodę (forma obojętne wskaźnika). Patrząc przez obydwie probówki pod światło porównuje się ich łączną barwę z barwą probówki **zawierającą badany kwas z taką ilością wskaźnika, jaka jest obecna łącznie w obydwu probówkach skali pH**. W następnym kroku zwiększa się liczbę kropli wskaźnika w probówce **z kwasem siarkowym**, a zmniejsza w probówce **z buforem octanowym**. Należy tak dobrać stężenie wskaźnika w probówkach **skali pH**, by ich łączna barwa była taka sama jak barwa badanej próbki (łączna liczba kropli wskaźnika musi wynosić 10).

Do wyznaczenia stężenia kwasów można wykorzystać mieszaninę jodanu(V) potasu i jodku potasu w reakcji synproporcjonacji (z dwóch indywidualnie o różnych stopniach utlenienia powstaje związek o jednym stopniu utlenienia) z udziałem jonów wodorowych.

W probówkach 1–6 znajdują się wodne roztwory następujących kwasów: azotowego(V), trichlorooctowego, chlorooctowego, mrówkowego, octowego i borowego. Stężenia kwasów są różne, w zakresie  $0,01\text{--}0,2 \text{ mol/dm}^3$ . Kwasy wymienione są zgodnie z malejącą mocą.

Dysponujesz roztworem błękitu tymolowego, pipetkami polietylenowymi, 12 probówkami, tryskawką z wodą destylowaną. Możesz korzystać z roztworów przygotowanych do zadania 1.

#### Polecenia:

a) Wyprowadź wzór na stałą protonowania z pomiarów spektrofotometrycznych. Korzystając z danych przedstawionych na wykresie wyznacz wartości stałej protonowania błękitu tymolowego; podaj ich wartość średnią.

b) Napisz w formie jonowej równania reakcji zachodzących podczas wyznaczania stężenia kwasu zgodnie z przepisem wykonawczym.

c) Wyznacz wartości pH roztworów kwasów oraz ich stężenia, korzystając z przepisów wykonawczych. Dokonaj identyfikacji kwasów posługując się dokładną skalą wartości pH oraz ich stężeniami.

d) Podaj, dla których kwasów można wyznaczyć stałe dysocjacji i wyznacz ich wartości.

#### Wyznaczenie pH roztworów badanych kwasów

Do 6 probówek odmierza się po ok.  $4 \text{ cm}^3$  roztworów badanych kwasów. Dodaje się po 10 kropli roztworu błękitu tymolowego. Barwę uzyskanych roztworów porównuje się z roztworami skali pH.

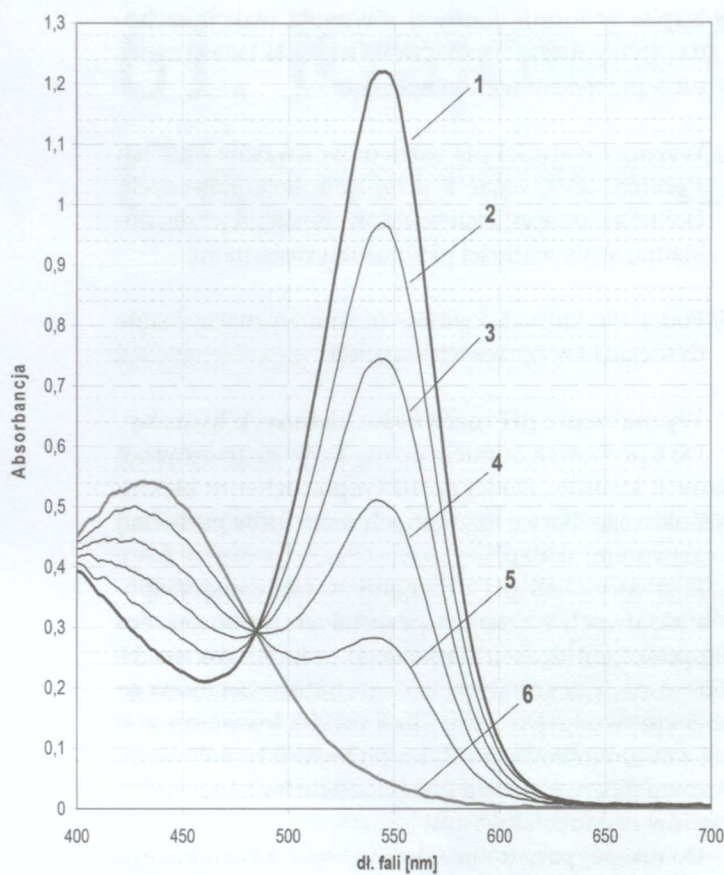
Roztwory skali pH przygotowuje się następującym sposobem: do dwóch z czterech pozostałych probówek dodaje się po  $0,5 \text{ cm}^3$  kwasu siarkowego i ok.  $3,5 \text{ cm}^3$  wody, a do dwóch pozostałych  $0,5 \text{ cm}^3$  buforu octanowego i  $3,5 \text{ cm}^3$  wody. Do jednej probówki z kwasem i jednej z buforem dodaje się po 10 kropli błękitu tymolowego. Porównuje się barwę otrzymanych roztworów z barwą roztworów badanych kwasów.

Do drugiej pary dodaje się 9 kropli błękitu tymolowego do probówki z kwasem, 1 kroplę do probówki z buforem. Patrząc przez obydwie probówki pod światło porównuje się łączną barwę roztworów z barwą roztworów w probówkach z badanymi kwasami. Następnie przygotowuje się parę probówek i do probówki z kwasem siarkowym(VI) dodaje się 8 kropli błękitu tymolowego, a do probówki z buforem 2 krople wskaźnika. W następnym kroku zwiększa się liczbę kropli wskaźnika w probówce **z buforem**, a zmniejsza w probówce **z kwasem siarkowym**. Zanotuje się stężenie wskaźnika (liczbę kropli dodanego błękitu tymolowego) w probówkach **z buforem i kwasem siarkowym**, kiedy ich łączna barwa jest taka sama jak barwa badanej próbki (łączna liczba kropli wskaźnika musi wynosić 10).

#### Wyznaczenie stężenia kwasów

Przygotuje się 5-krotnie rozcieńczony roztwór mianowany tiosiarczanu sodu (użyje się do tego celu cylindra miarowego). Pobierze się do kolby stożkowej porcję kwasu heksaoksojodowego(VII), dodaje się ok.  $0,5 \text{ g}$  jodku potasu. Miareczkuje się brunatny roztwór w kolbie dodając biurety roztwór tiosiarczanu sodu do zmiany zabarwienia roztworu na jasnożółty. Dodaje się ok.  $1 \text{ cm}^3$  kleiku skrobiowego i miareczkuje się rozcieńczonym roztworem tiosiarczanu sodu dodając roztwór kroplami z pipetki polietylenowej do trwałego (ok. 2 minut) zaniku zabarwienia.

W celu określenia stężenia kwasu pobierze się do probówki  $2 \text{ cm}^3$  uzyskanego wyżej roztworu, dodaje się



1 - pH ~ 0,5; 2 - pH 1,4; 3 - pH 1,8; 4 - pH 2,2; 5 - pH 2,6; 6 - pH ~ 5

Widma absorpcji roztworów błękitu tymolowego w środowisku kwaśnym

po 5 kropli badanych kwasów. Miareczkuj rozcieńczonym roztworem tiosiarczanu do trwałego odbarwienia, notując liczbę kropli użytego roztworu.

**Uwaga! Przyjmij, że 1 kropla wodnego roztworu to 0,05 cm<sup>3</sup>.**

**Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!**

**Uwaga! Używaj roztworów bardzo oszczędnie. Dolewki nie są możliwe!**

Wypełnij kartę odpowiedzi czytelnie, wpisując rozwiązania wyłącznie we wskazanych miejscach. Tekst poza wyznaczonym miejscem i trudny do odczytania nie będzie sprawdzany!

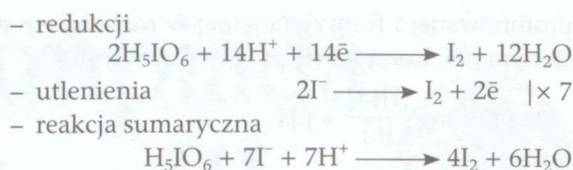
### Rozwiązania zadań laboratoryjnych

#### Zadanie 1

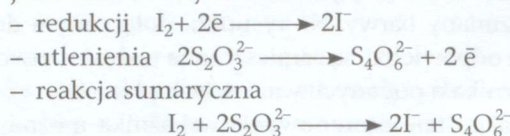
a) Równania reakcji zachodzących w trakcie oznaczania liczby moli H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, tok analizy

Podczas nastawiania miana H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> zachodzą reakcje:

- związane z wydzieleniem jodu z kwasu heksaoksojodowego(VII) po dodaniu KI i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,



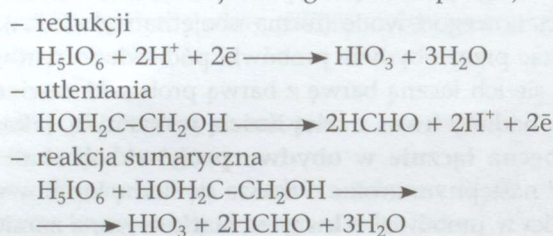
- związane z odmiareczkowaniem wydzielonego jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu



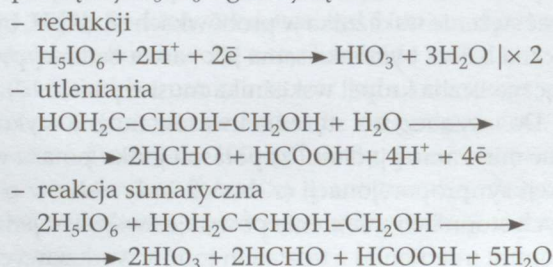
Liczba milimoli H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, n<sub>0</sub>, po uwzględnieniu stechiometrii reakcji wynosi:

$n_0 = n_{\text{tios}}/8 = V_0 \cdot c_{\text{tios}}/8$ , gdzie V<sub>0</sub> to średnia objętość roztworu tiosiarczanu zużytego w miareczkowaniu. Podczas oznaczania alkoholi wielowodorotlenowych należy odmierzyć 25,00 cm<sup>3</sup> roztworu próbki, dodać 20,00 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu nadjodowego i pozostawić na 10 minut. Zachodzą reakcje:

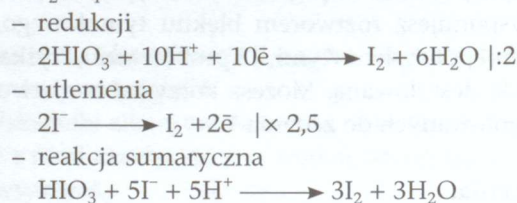
- pomiędzy H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> a glikolem etylenowym (tylko 20 cm<sup>3</sup> kwasu nadjodowego i 25 cm<sup>3</sup> próbki)



- pomiędzy H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> a gliceryną



Następnie zgodnie z przepisem dodać KI i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i zostawić na 5 minut. Zachodzą reakcje związane z wydzieleniem jodu z kwasu trioksojodowego(V), KI i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Z przedstawionych równań widać, że 1 mol kwasu heksaoksojodowego(VII) generuje 4 mole jodu, zaś 1 mol kwasu trioksojodowego(V) generuje 3 mole jodu. Chcąc obliczyć liczbę moli n kwasu hek-



saoksojodowego(VII), która przereagowała z glikolem etylenowym i gliceryną, należy porównać wyniki miareczkowania próby odczynnikowej,  $V_0$ , (sam kwas nadjodowy, bez alkoholi) i próby z alkoholami wielowodorotlenowymi,  $V_1$ .

$$n = (V_0 - V_1) \cdot c_{\text{tios}}/2,$$

a w całej próbce  $n_c = 4 \cdot (V_0 - V_1) \cdot c_{\text{tios}}$  po uwzględnieniu, że do oznaczania pobrano  $25 \text{ cm}^3$  roztworu próbki z kolby o pojemności  $200 \text{ cm}^3$ .

Stężenie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <b>0,0956 mol/dm<sup>3</sup></b>	Rodzaj oznaczenia	Objętości titranta, $\text{cm}^3$
	Oznaczanie stężenia kwasu nadjodowego	$V_0 = 32,50; 32,55$
Zawartość wodoru w mieszaninie <b><math>p = 9,11\%</math></b>	Oznaczanie liczby moli kwasu nadjodowego $n$ , która przereagowała z alkoholami	$V_1 = 23,80; 23,70$ i 23,65

**b) Oznaczanie stężenia kwasu nadjodowego**

Stężenie  $\text{H}_5\text{IO}_6$  wynosi

$$c_{\text{kw}} [\text{mol/dm}^3] = V_0 [\text{cm}^3] \cdot c_{\text{tios}} [\text{mol/dm}^3] / (8 \cdot 20 [\text{cm}^3]).$$

$$c_{\text{kw}} = 0,01943 \text{ mol/dm}^3$$

**c) Wyprowadzenie wzoru ogólnego**

$n$  – liczba milimoli  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , która przereagowała z glikolem etylenowym i gliceryną

$n_1$  – liczba milimoli glikolu etylenowego w próbce

$n_2$  – liczba milimoli gliceryny w próbce

$M_1$  – masa molowa glikolu etylenowego

$M_2$  – masa molowa gliceryny

$M_H$  – masa molowa wodoru

$$n_1 + 2 \cdot n_2 = n \Rightarrow n_1 = n - 2n_2$$

Zawartość procentowa  $p$  wodoru w mieszaninie to:

$$p = \frac{(n_1 \cdot 6 \cdot M_H + n_2 \cdot 8 \cdot M_H) \cdot 100\%}{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}$$

$$p \cdot (n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2) = (n_1 \cdot 6 \cdot M_H + n_2 \cdot 8 \cdot M_H) \cdot 100\%$$

$$p \cdot (n - 2 \cdot n_2) \cdot M_1 + p \cdot n_2 \cdot M_2 =$$

$$= [(n - 2 \cdot n_2) \cdot 6 \cdot M_H + n_2 \cdot 8 \cdot M_H] \cdot 100\%$$

$$p \cdot n_2 \cdot (M_2 - 2 \cdot M_1) + p \cdot n \cdot M_1 =$$

$$= 6 \cdot n \cdot M_H \cdot 100 - 4 \cdot n_2 \cdot M_H \cdot 100$$

$$n_2 \cdot [p \cdot (M_2 - 2 \cdot M_1) + 400 \cdot M_H] = n \cdot (600 \cdot M_H - p \cdot M_1)$$

$$n_2 = \frac{n \cdot (600 \cdot M_H - p \cdot M_1)}{p \cdot (M_2 - 2 \cdot M_1) + 400 \cdot M_H}$$

**d) Oznaczenie ilości glikolu etylenowego i gliceryny**

Liczba milimoli kwasu nadjodowego, która przereagowała z alkoholami,

$$n = (32,525 - 23,675) [\text{cm}^3] \cdot 0,0956 [\text{mmol/cm}^3] / 2 =$$

$$= 0,4230 \text{ mmol}$$

na całą próbkę potrzeba  $200/25 = 8$  razy więcej, tj. **3,384 mmol**

liczba milimoli gliceryny w mieszaninie

$$n_2 = 1,201 \text{ mmol, co oznacza } \mathbf{110,6 \text{ mg}}$$

liczba milimoli glikolu etylenowego w mieszaninie

$$n_1 = 0,987 \text{ mmol, co oznacza } \mathbf{60,9 \text{ mg}}$$

**Zadanie 2**

Przykładowe rozmieszczenie kwasów oraz ich stężenia

1. kwas azotowy(V),  $0,01 \text{ mol/dm}^3$
2. kwas chlorooctowy,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$
3. kwas octowy,  $0,2 \text{ mol/dm}^3$
4. kwas trichlorooctowy,  $0,05 \text{ mol/dm}^3$
5. kwas mrówkowy,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$
6. kwas borowy,  $0,1 \text{ mol/dm}^3$

**a) Wyprowadzenie wzoru na stałą protonowania wskaźników z pomiarów spektrofotometrycznych, wyznaczenie stałej dla błękitu tymolowego**

Forma protonowana  $\text{HL}^+$  i obojętna L wskaźnika mają różne barwy, więc należy dla widm przedstawionych na rysunku wybrać taką długość fali, by absorbancja dla jednej formy była maksymalna, a dla drugiej możliwie mała.

Widma barwnika, **uzyskane w środowisku kwaśnym**, charakteryzują się maksimum absorpcji formy  $\text{HL}$  dla długości fali 545 nm. Forma obojętna (zdeprotonowana) ma dla tej długości fali niewielką absorbancję. Stężenie wskaźnika w roztworze mocno kwaśnym (tylko forma  $\text{HL}^+$ ), zależne od absorbancji roztworu zgodnie z prawem Lamberta-Beera, można wyrazić równaniem:

$$c_k = \frac{A_k - A_b}{\epsilon_k \cdot l}$$

gdzie:  $c_k$  – stężenie wskaźnika,  $\text{mol/dm}^3$ ,  $A_k$  – absorbancja dla długości fali 545 nm dla środowiska silnie kwaśnego,  $A_b$  – absorbancja przy długości fali 545 nm dla środowiska buforu octanowego,  $\epsilon_k$  – molarowy współczynnik absorpcji formy sprotonowanej,  $l$  – grubość kuwety, cm

Dla roztworu, w którym występują obydwie formy  $\text{HL}^+$  i L, odpowiednie równania mają postać:

$$[\text{HL}] = \frac{A_x - A_b}{\epsilon_k \cdot l} = \frac{A_x - A_L}{\epsilon_k \cdot l}; \quad [\text{L}] = c_k - [\text{HL}];$$

$$[\text{L}] = \frac{A_k - A_x}{\epsilon_k \cdot l} = \frac{A_{\text{HL}} - A_x}{\epsilon_k \cdot l}$$

Wzór na logarytm stałej protonowania przyjmuje formę:

$$\log K = \log \frac{A_x - A_L}{A_{\text{HL}} \cdot A_x} + \text{pH}$$

gdzie:  $A_x$  – absorbancja roztworu, w którym występują obydwie formy,  $A_L$  – absorbancja roztworu w środowisku buforu octanowego,  $A_{\text{HL}}$  – absorban-

cja roztworu w środowisku silnie kwaśnym, wszystkie dla długości fali 545 nm.

Wyznaczenie logarytmu stałej protonowania. Z wykresu odczytano następujące wartości absorbancji:

pH	< 0,5	1,4	1,8	2,2	2,6	4,8
$A_{545}$	1,22	0,28	0,51	0,74	0,97	0,05
$\log[HL]/[L]$		-0,611	-0,189	0,158	0,566	
$\log K$		1,99	2,01	1,96	1,97	

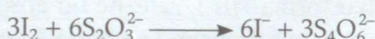
Wartość średnia  $\log K = 1,98$

**b) Równania reakcji zachodzące podczas wyznaczania stężenia kwasów**

Miareczkowanie  $H_5IO_6$  tiosiarczanem po dodaniu KI, otrzymanie mieszaniny: jodany(V) – jodki:



Miareczkowanie roztworem tiosiarczanu jodu wydzielonego z mieszaniny: jodany(V) – jodki z udziałem kwasu (jonów wodorowych):



Widać, że liczba moli tiosiarczanu odpowiada liczbie moli użytych jonów wodorowych, co może być podstawą jodometrycznej metody oznaczania stężenia kwasów.

**c) Wyznaczenie pH roztworów kwasów oraz ich stężeń. Identyfikacja kwasów.**

Wyniki wyznaczania pH identyfikowanych roztworów kwasów

Forma HL <sup>+</sup> , kwas siarkowy 0,25 mol/dm <sup>3</sup> , liczba kropli roztworu wskaźnika										
10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Forma L, bufor octanowy pH 4,8; liczba kropli roztworu wskaźnika										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\log[HL]/[L]$										
	0,95	0,60	0,37	0,18	0,00	-0,18	-0,37	-0,60	-0,95	
pH										
< 0,5	1,03	1,38	1,61	1,80	1,98	2,16	2,35	2,58	2,94	4,8
Numery probówek z kwasami o barwie zbliżonej do probówek skali pH										
	4	4			2		5	1,3	3	6

Występowanie numeru probówki z kwasem w dwóch pozycjach skali pH świadczy o pośredniej barwie, tym samym i o pośrednim pH, a więc 1,2 dla probówki 4 i 2,7 dla probówki 3.

Uzyskano następujące wyniki oznaczania stężenia kwasów. Przyjęto, że 1 kropla to 0,05 cm<sup>3</sup>.

Nr probówki	1	2	3	4	5	6
Krople tiosiarczanu 0,02 mol/dm <sup>3</sup>	1	13	24	10	16	1
Liczba mmoli tiosiarczanu	0,002	0,026	0,048	0,02	0,032	0,002
Stężenie kwasu, mol/dm <sup>3</sup>	0,008	0,104	0,192	0,08	0,128	0,008

Po uwzględnieniu stężenia i wartości pH można stwierdzić, że w kolejnych probówkach 1–6 znajdują się: kwas azotowy(V), kwas chlorooctowy, kwas octowy, kwas trichlorooctowy, kwas mrówkowy i kwas borowy.

**d) Wyznaczenie stałych dysocjacji kwasów**

Stała dysocjacji kwasu  $K_a$  wyraża się wzorem:

$$K_a = [H^+] \cdot [A^-]/[HA]$$

Zakładając, że stopień dysocjacji jest niewielki, można zastosować uproszczony wzór na zależność łączącą pH ze stałą dysocjacji  $K_a$  i stężeniem kwasu  $c_{HA}$ .

$$pH = \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c_{HA}$$

$$\text{a stąd } \log K_a = 2 \cdot pH + \log c_{HA}$$

Z danych uzyskanych wyżej wynika, że wartość  $K_a$  można wyznaczyć dla **kwasu octowego, mrówkowego i chlorooctowego**. Kwas azotowy(V) jest kwasem mocnym, kwas trichlorooctowy jest kwasem dość mocnym (nie można stosować uproszczonego wzoru na pH kwasu) a kwas borowy jest na tyle słabym kwasem, że jego pH jest poza skonstruowaną skalą pH.

Wyznaczone wartości logarytmów stałych dysocjacji wynoszą, odpowiednio: **4,80; 3,42 i 2,63** dla kwasu **octowego, mrówkowego i chlorooctowego**.

Zaproponowana metoda wyznaczenia stałych dysocjacji słabych kwasów obarczona jest błędami określenia pH (ok.  $\pm 0,10$ ) i stężenia (ok.  $\pm 0,02$  mol/dm<sup>3</sup>). Oznacza to błąd wyznaczania  $pK_a$  mieszczący się w granicach 10%.

*Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Janusz Zachara, zadanie 3 – Tomasz Kliś, zadanie 4 – Piotr Kwiatkowski, zadanie 5 – Jacek Jemielity, zadania laboratoryjne – Stanisław Kuś.*

# Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej

## z 61. Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2014/2015

W roku szkolnym 2014/2015 odbyła się 61. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do zawodów, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się po ubiegłorocznej uroczystości zakończenia 60. Olimpiady opublikowaniem folderu z zadaniami wstępnymi 61. Olimpiady, który w czerwcu 2014 r. został rozesłany do szkół i jednocześnie umieszczony w wersji elektronicznej na stronie internetowej Olimpiady: [www.olchem.edu.pl](http://www.olchem.edu.pl). Zainteresowani uczniowie mogli więc indywidualnie rozpocząć rozwiązywanie zadań jeszcze przed wakacjami, uzupełniając swoje wiadomości i rozwijając umiejętności na podstawie zalecanej literatury oraz korzystając z konsultacji nauczycieli i starszych kolegów.

Zgodnie z uchwałą Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego z czerwca 2014 r. od 1 września 2014 r. pracami Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej kieruje Prezydium w nowym składzie: prof. dr hab.

Marek Orlik – przewodniczący, prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik – wiceprzewodnicząca, dr hab. Ewa Poboży – sekretarz naukowy oraz mgr Wanda Szelağowska – kierownik organizacyjny.

Do 24 października 2014 r. wszyscy chętni musieli zarejestrować się na stronie internetowej Olimpiady i zarazem swojemu nauczycielowi przekazać rozwiązania zadań z części A (obowiązkowych – przygotowujących do I etapu zawodów). Nauczyciele, po sprawdzeniu prawidłowości rozwiązań, przesyłali je do odpowiednich Komitetów Okręgowych. Na podstawie potwierdzonych przez nauczycieli rozwiązanych zadań etapu wstępnego 950 uczniów z 265 szkół zostało zakwalifikowanych do etapu pierwszego (tabela 1).

Etap I odbył się 29 listopada 2014 r. w kilkunastu większych miastach Polski, pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych. Na podsta-

wie uzyskanych wyników Komitet Główny zakwalifikował do następnego etapu 350 zawodników ze 131 szkół (tabela 1).

Etap II odbył się 30 i 31 stycznia 2015 r. w 13 miejscowościach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych. Uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz 1 zadanie laboratoryjne. Do III etapu (finału) Komitet Główny zakwalifikował 92 uczniów z 45 szkół.

Finałowe zawody III etapu odbyły się 10 i 11 kwietnia 2015 r. w Warszawie. Zawody laboratoryjne przeprowadzone zostały w pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, a zawody teoretyczne – w salach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W części teoretycznej zawodnicy rozwiązywali 5 zadań, a w części laboratoryjnej – 2.

Po sprawdzeniu prac Komitet Główny wyłonił 32 laureatów (tabela 2), w tym 4 reprezentantów Polski na 47. Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną, która odbyła się w Baku (Azerbejdżan) w dniach 20 – 29 lipca 2015 r. Są to: Michał Gala, Karol Rząd, Damian Jędrzejowski i Michał Kopyt. Zawodnikiem rezerwowym jest Michał Kostrzanowski.

Wszystkie zadania (wraz z przykładowymi rozwiązaniami) z poszczególnych etapów są zamieszczone na naszej stronie internetowej <http://www.olchem.edu.pl>.

Laureaci, nauczyciele i dyrektorzy szkół zostali zaproszeni na uroczyste zakończenie Olimpiady, które odbyło się 20 czerwca 2015 r. w Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Uroczystość tę zaszczylicili swoją obecnością znakomici goście,

**Tabela 1.** Liczba szkół i zawodników w poszczególnych okręgach w 61. Olimpiadzie Chemicznej

	Okręg	I etap		II etap		III etap		Finaliści bez tytułu laureata	Laureaci
		szkoły	zawodnicy	szkoły	zawodnicy	szkoły	zawodnicy		
1	Białostocki	10	28	5	18	3	5	4	1
2	Gdański	23	52	11	22	3	4	3	1
3	Katowicki	23	59	8	14	2	4	3	1
4	Kielecki	15	38	7	14	0	0	0	0
5	Krakowski	19	86	13	37	2	7	5	2
6	Lubelski	22	50	12	17	8	8	7	1
7	Łódzki	15	75	8	33	4	11	8	3
8	Poznański	25	75	14	30	6	8	7	1
9	Rzeszowski	15	63	10	19	3	4	3	1
10	Szczeciński	15	88	6	32	2	11	5	6
11	Toruński	16	88	9	27	2	9	6	3
12	Warszawski	34	141	14	52	6	16	8	8
13	Wrocławski	33	107	14	35	4	5	1	4
	Razem	265	950	131	350	45	92	60	32

którzy wspierali Komitet Główny zarówno w pracy, jak i finansowo w nagradzaniu laureatów. Byli nimi przedstawiciele:

- Ministerstwa Edukacji Narodowej: p. mgr Beata Kosiec, naczelnik Wydziału Wspierania Szans Edukacyjnych,
- władz Warszawy: p. mgr Małgorzata Żuber-Zielicz, przewodnicząca Komisji Edukacji i Rodziny, radna m. st. Warszawy,
- Polskiej Akademii Nauk: prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak – wiceprezes PAN, prof. dr hab. Robert Hołyst – dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN, dr Piotr Lipkowski – zastępca dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN oraz prof. dr hab. Marek C. Chmielewski z IChO PAN, były wiceprezes PAN.
- Polskiego Towarzystwa Chemicznego: prof. dr hab. Michał Cyrański, reprezentujący Zarząd Główny PTCh oraz prof. dr hab. Adam Proń – przewodniczący Oddziału Warszawskiego PTCh,
- Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: dziekan, prof. dr hab. Paweł Kulesza oraz prodziekani – prof. dr hab. Zbigniew Stojek i dr hab. Andrzej Kudelski, a także prof. dr hab. Ewa Bulska – dyrektor Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego oraz prof. dr hab. Marek T. Krygowski, emerytowany profesor Wydziału, laureat pierwszych dwóch krajowych Olimpiad Chemicznych,
- Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych Uniwersytetu Warszawskiego, w osobie dyrektora, prof. dr hab. Andrzeja Twardowskiego, reprezentującego także Wydział Fizyki UW,
- Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w osobie dziekana, prof. dr hab. inż. Zbigniewa Brzózki oraz prodziekana: prof. dr hab. inż. Elżbiety

Malinowskiej i dr inż. Andrzeja Królikowskiego, a także dr hab. inż. Michała Fedoryńskiego, prof. PW,

- Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, w osobie reprezentującego władze Wydziału oraz Komitet Okręgowy Olimpiady Chemicznej w Poznaniu prof. dr hab. Lechosława Łomozika.

Obecni byli także działacze olimpijscy, członkowie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej i zespołu redagującego zadania konkursowe – wieloletnia sekretarz naukowa, dr Małgorzata Jelińska (Wydział Chemii UW) oraz nowi członkowie Komitetu Głównego: prof. dr hab. Józef Mieczkowski (Wydział Chemii UW, przewodniczący Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Warszawie), dr hab. inż. Janusz Zachara, prof. PW oraz dr Andrzej Żywociński z IChF PAN.

Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, prof. dr hab. Marek Orlik wręczył laureatom oraz ich nauczycielom (tabela 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej. Nagrodami tymi były: dla zwycięzcy i drugiego w kolejności zawodnika – laptopy Asus, a dla pozostałych zawodników – tablety firmy Samsung, kamery JVC, iPody shuffle firmy Apple oraz dyski zewnętrzne firmy Western Digital. Wszyscy laureaci otrzymali także książki podarowane przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i Wydawnictwo Naukowe PWN oraz pamiątkowe pamięci USB 8GB.

Tradycyjnie przyznane zostały też nagrody specjalne. Najlepsze wyniki finałowe nagrodzone zostały kamerami SONY, które otrzymali: Michał Gala – od Prezesa spółki Novichem, Damian Jędrzejowski – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW, a Karol Rząd – od Dziekana Wydziału Chemii UW. Dyrektor

Instytutu Chemii Fizycznej PAN, prof. dr hab. Robert Hołyst wręczył specjalne nagrody pieniężne za najlepiej rozwiązane zadania z chemii fizycznej: Michałowi Kostrzanowskiemu, Bartłomiejowi Banasiowi i Sebastianowi Kaczorowi, a za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej wicedyrektor IChO PAN, dr Piotr Lipkowski, wręczył takie nagrody Michałowi Kopytowi, Wojciechowi Jankowskiemu i Karolowi Rządowi.

Nagrodzony został także najmłodszy laureat, Wojciech Jankowski, uczeń trzeciej klasy Gimnazjum nr 24 w Gdyni, który otrzymał kamerę SONY od Dziekana Wydziału Chemii UAM.

Dzięki hojności sponsorów wartościowe upominki: ekskluzywne pióra Parkera z dedykacją, pamięci USB 8 GB oraz książki: „Akademicki zbiór zadań z chemii ogólnej” autorstwa K. M. Pazdry, A. Rola-Noworyty i „Laboratorium w szufladzie”, pióra A. Gumkowskiej otrzymali także nauczyciele laureatów. Specjalne podziękowania otrzymali także wspierający organizację zawodów niedawni laureaci Olimpiady, a obecnie studenci różnych uczelni.

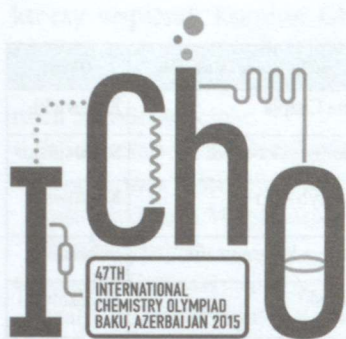
Zgodnie z miłą tradycją, członkom polskiej reprezentacji na Olimpiadę Międzynarodową flagę Polski, wraz z życzeniami powodzenia na zawodach w Baku, przekazał Wojciech Łyczek, złoty medalista ubiegłorocznej 46. IChO w Hanoi.

Wszyscy finaliści (uczestnicy III etapu) i laureaci otrzymali wystawione przez Komitet Główny zaświadczenia, które zwalniają z notą najwyższą z egzaminu maturalnego oraz są podstawą do skorzystania z odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych.

Po zakończeniu części oficjalnej wszyscy obecni zostali zaproszeni do Starej Biblioteki Wydziału Chemii UW na okolicznościowy poczęstunek.

Tabela 2. Lista Laureatów 61. Olimpiady Chemicznej 2014/15

	Nazwisko	Imię (Imiona)	Klasa	Nazwa szkoły	Miejscowość	Nauczyciele-opiekunowie laureatów	Okręg
1	Gala	Michał	2	I LO im.E. Dembowskiego	Gliwice	mgr Katarzyna Czapla	Katowicki
2	Rząd	Karol	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek	Szczeciński
3	Jędrzejowski	Damian Paweł	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski	Krakowski
4	Kostrzanowski	Michał	3	I LO im. Władysława Jagiełły	Krasnystaw	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk	Lubelski
5	Danowska	Magdalena	3	LXIV LO im. St. I. Witkiewicza	Warszawa	dr Piotr Krajewski	Warszawski
6	Kopyt	Michał	3	II LO im. K. Morawskiego	Przemyśl	mgr inż. Marian Sztaba	Rzeszowski
7	Zajkowska	Dominika	2	I LO im. Adama Mickiewicza	Białystok	dr Izabela Dobrzyńska	Białostocki
8	Pawlak	Mateusz	3	LO im. Stefana Żeromskiego	Opczno	Mgr Renata Sijer	Łódzki
9	Brzeškiewicz	Jakub Grzegorz	3	XIV LO im. St. Staszica	Warszawa	prof. dr hab. inż. Michał Fedoryński, mgr inż. Agnieszka Kuś	Warszawski
10	Skrzypczak	Tomasz	2	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	Wrocław	dr Ludmiła Szterenber, dr Jolanta Tarasiewicz	Wrocławski
11	Skolarczyk	Maciej Tomasz	3	III LO im. Marii Skłodowskiej-Curie	Opole	mgr Krystyna Chudzia, mgr Małgorzata Dorotnik-Kukielka	Wrocławski
12	Wróblewski	Karol	3	V LO im. ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk	Warszawski
13	Kaczor	Sebastian Łukasz	3	LO św. Marii Magdaleny	Poznań	Mikołaj Zgorzelak – student UAM	Poznański
14	Banaś	Bartłomiej	3	XIV LO im. St. Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś	Warszawski
15	Jankowski	Wojciech Jan	3G	Gimnazjum nr 24	Gdynia	mgr Justyna Raulin, mgr Danuta Sadaj	Gdański
16	Świerczyński	Mikołaj	2	I LO im. Mikołaja Kopernika	Łódź	dr Justyna Staluszka, mgr Maciej Sienkiewicz, dr hab. Robert Zakrzewski	Łódzki
17	Sawczak	Filip Tomasz	3	I LO im. Bolesława Krzywoustego	Głogów	mgr Joanna Hasal	Wrocławski
18	Makaro	Adam Ireneusz	2	I LO im. Mikołaja Kopernika	Łódź	dr Justyna Staluszka, mgr Maciej Sienkiewicz, dr hab. Robert Zakrzewski	Łódzki
19	Laks	Klaudia	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Joanna Hasal	Toruński
20	Rosik	Jakub Mariusz	3	XIII LO	Szczecin	dr inż. Małgorzata Kępińska-Żerko	Szczeciński
21	Giełdon	Julia Marta	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Anna Rygielska, dr Andrzej Wolan	Toruński
22	Klukowski	Adam	2	XIV LO im. St. Staszica	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, mgr inż. Agnieszka Kuś	Warszawski
23	Stopa	Łukasz Zygmunt	3	VIII LO im. Króla Władysława IV	Warszawa	mgr Małgorzata Chmurska, mgr Tomasz Boinski	Warszawski
24	Pychtin	Michał	1	XIII Liceum Ogólnokształcące	Szczecin	dr inż. Małgorzata Kępińska-Żerko	Szczeciński
25	Chmielewski	Grzegorz	3	XIV LO im. St. Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś, mgr inż. Tomasz Boinski	Warszawski
26	Gruchot	Wojciech	3	ZSiPO im. Emila Godlewskiego	Nysa	mgr Jadwiga Gruchot	Wrocławski
27	Żychowicz	Mikołaj	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski	Krakowski
28	Staniszewski	Krzysztof	2	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek, mgr Izabela Kielska	Szczeciński
29	Durka	Jakub	3	V LO im. ks. J. Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk	Warszawski
30	Ejsmont	Maciej Aleksander	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek	Szczeciński
31	Zbonikowski	Rafał	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Anna Rygielska, dr Andrzej Wolan	Toruński
32	Wantoch-Rekowski	Filip	2	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka-Bajek	Szczeciński



## „Life is a huge lab – Życie to ogromne laboratorium”

Sprawozdanie z 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Baku (Azerbejdżan) 20-29.07.2015 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

Głównym organizatorem tegorocznej 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO) był usytuowany w Baku oddział Państwowego Moskiewskiego Uniwersytetu im. Łomonosowa, co w praktyce oznaczało zapewnienie opieki merytorycznej (w tym – autorstwa zadań) przez zespół moskiewski, przy pozostawieniu kwestii organizacyjnych uniwersytetowi w Baku. Finansowanie IChO zapewnili: Ministerstwo Edukacji oraz Ministerstwo Młodzieży i Sportu Republiki Azerbejdżanu, Państwowe Przedsiębiorstwo Naftowe Republiki Azerbejdżanu (SOCAR) oraz Centrum Heydara Aliyeva.

47. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 20-29.07.2015 r. w Baku. Wzięło w niej udział 290 zawodników z 75 krajów: Arabii Saudyjskiej, Argentyny, Australii, Austrii, Azerbejdżanu, Belgii, Białorusi, Brazylii, Bułgarii, Chin, Chorwacji, Cypru, Czarnogóry, Czech, Danii, Estonii, Finlandii, Francji, Gruzji, Grecji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Indonezji, Iranu, Irlandii, Islandii, Izraela, Japonii, Kanady, Kazachstanu, Kirgistanu, Korei Płd., Kostaryki, Kuby, Liechtensteinu, Litwy, Łotwy, Macedonii (Fyrom), Malezji, Meksyku, Mołdawii, Mongolii, Niemiec, Nigerii, Norwegii, Nowej Zelandii, Omanu (po raz pierwszy), Pakistanu, Peru, Polski, Portugalii, Rosji, Rumunii, Salwadoru, Serbii, Singapuru, Słowacji, Słowenii, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, Syrii, Szwajcarii, Szwecji, Tadżykistanu, Tajlandii, Tajwanu, Turcji, Turkmenistanu, Ukrainy, Urugwaju, Uzbekistanu, Węgier, Wielkiej Brytanii, Wietnamu i Włoch. Obecni byli również obserwatorzy z 4 krajów: Egiptu, Filipin, Republiki Południowej Afryki i Liechtensteinu, w związku z zamiarem przystąpienia lub powrotu do uczestnictwa tych krajów w przyszłych olimpiadach międzynarodowych. Oznacza to, że liczba krajów uczestniczących w tegorocznej IChO była taka sama, jak w roku ubiegłym. Uwagę zwróciła nieobecność reprezentacji Armenii.

### Nasza reprezentacja

Skład polskiej reprezentacji na IChO został wyłoniony przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zgodnie z algorytmem obejmującym wyniki obecnej i poprzednich krajowych Olimpiad, z uwzględnieniem ewentualnych osiągnięć na poprzednich IChO. Polską reprezentację tworzyli następujący zawodnicy:

1. **Michał Gala** – z II klasy I LO im. E. Dembowskiego w Gliwicach (nauczyciel: mgr Katarzyna Czapła), zwycięzca 61. Krajowej Olimpiady Chemicznej
2. **Karol Jakub Rząd** – z III klasy LO II LO im. Mieszka I w Szczecinie (nauczyciel: mgr Teresa Kołogreczka-Bajek), laureat 2. miejsca w 61., 4. miejsca w 60. i wyróżniony (36. miejsce) w 59. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej, zdobywca srebrnego medalu na 46. Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej w Hanoi
3. **Damian Paweł Jędrzejowski** – z III klasy V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie (nauczyciel: dr Wojciech Przybylski), laureat 3. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej.
4. **Michał Kopyt** – z III klasy II LO im. K. Morawskiego w Przemyślu (nauczyciel: mgr inż. Marian Sztaba), laureat 6. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie Chemicznej i 19. miejsca w 59. Krajowej Olimpiadzie.

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej powierzył funkcję opiekunów naszej reprezentacji (i zarazem – członków Międzynarodowego Jury) dwóm pracownikom naukowym Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: **prof. dr. hab. Markowi Orlikowi** (przewodniczącemu KG Olimpiady Chemicznej) i **prof. dr. hab. Aleksandrze Misickiej-Kęsik** (wiceprzewodniczącej KG).

Dla wyjeżdżającej do Azerbejdżanu grupy i jednego zawodnika rezerwowego – **Michała Kostrzanowskiego** z III klasy I LO im. Władysława Jagiełły w Krasnymstawie (laureata 4. miejsca w 61. Krajowej Olimpiadzie), Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zorganizował, jak co roku, obóz przygotowawczy w dniach: 22.06 – 3.07 br., w trakcie którego przero-

Tematyka zadań **laboratoryjnych** była następująca:

<b>Zadanie 1</b> (chemia organiczna):	Selektywne bromowanie katalityczne
<b>Zadanie 2</b> (chemia analityczna):	Analiza składu roztworu soli chromu i wanadu
<b>Zadanie 3</b> (chemia fizyczna):	Kinetyczna metoda oznaczania leku - diklofenaku

Tematyka zadań **teoretycznych** była następująca:

<b>Zadanie 1</b> (chemia fizyczna i technologia):	Nowe i stare czynniki chłodnicze – charakterystyka termodynamiczna
<b>Zadanie 2</b> (chemia fizyczna):	Sprężone reakcje chemiczne – aspekty kinetyczne i termodynamiczne
<b>Zadanie 3</b> (chemia ogólna i nieorganiczna):	Równowagi tworzenia kompleksów z dwoma centrami wiążącymi – konkurencja i kooperacja
<b>Zadanie 4</b> (chemia nieorganiczna)	Diagnoza składu i struktury połączenia siarki z fosforem
<b>Zadanie 5</b> (chemia analityczna):	Oznaczanie glukozy i fruktozy w soku owocowym
<b>Zadanie 6:</b> (chemia organiczna):	Otrzymywanie składników zapachowych chleba z piperidyny
<b>Zadanie 7</b> (chemia organiczna):	Struktura i synteza peletieryny – alkaloidu z owoców granatu
<b>Zadanie 8</b> (chemia organiczna i chemia środowiska):	Metody utylizacji płam ropy

bione zostały wszystkie przysłane przez organizatorów IChO zadania teoretyczne i laboratoryjne oraz przedyskutowane wybrane zagadnienia dodatkowe. Zaangażowani w to byli pracownicy naukowcy Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w większości – autorzy zadań na zawody Krajowej Olimpiady.

Zawody Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej odbywały się w Baku, na terenie lokalnego oddziału

Państwowego Moskiewskiego Instytutu im. Łomonosowa (część laboratoryjna – 23 lipca i część teoretyczna – 25 lipca). Jak zwykle, zawodnicy otrzymali teksty zadań przetłumaczone wcześniej przez opiekunów na swoje języki narodowe, po ustaleniu ostatecznych treści zadań przez Międzynarodowe Jury (opiekunów wszystkich ekip narodowych). Na czas dyskusji i tłumaczenia zadań (21–25 lipca) członkowie Międzynarodowego Jury zostali przewiezieni do położonego



Fot. 1. Polscy medalści 47. IChO. Od lewej: Damian Paweł Jędrzejowski (brązowy medal), Karol Jakub Rząd (srebrny medal), Michał Kopyt (złoty medal), Michał Łukasz Gala (srebrny medal).



Fot. 2. Panorama Baku z widokiem na nowoczesne wieżowce w kształcie płomieni.



Fot. 3. Staromiejska część Baku

ok. 220 km od Baku kompleksu hotelowego w podkaukaskiej miejscowości Gabala.

### Motyw i specyfika tegorocznej IChO

Motywnym przewodnim tegorocznej IChO było hasło: *Life is a huge lab* („Życie to ogromne laboratorium”). Organizatorzy tegorocznej IChO przewidzieli 3 zadania laboratoryjne i 8 zadań teoretycznych.

Samo zestawienie tematów zadań nie ujawnia nowatorskiego charakteru obecnej IChO, szczególnie w odniesieniu do sposobu wykonywania zadań laboratoryjnych. Wymagały one bowiem posługiwania się bardziej niż zwykle zaawansowanym sprzętem, w tym – samodzielnego zestawienia aparatury do destylacji pod obniżonym ciśnieniem, pomiarów spektrofotometrycznych w warunkach termostatycznych i opracowywania danych eksperymentalnych z użyciem arkusza kalkulacyjnego Excel.

### Zwycięzcy IChO

Zgodnie z Regulaminem IChO, złote medale Międzynarodowe Jury przyznaje 8-12% zawodników, srebrne: 18-22 % i brązowe: 28-32 % zawodników. Ze względu na oceniany przez Międzynarodowe Jury jako bardzo wysoki stopień trudności zadań, w tym roku przyznano stosunkowo dużo, bo 35 medali złotych, ponadto 63 srebrne i 91 brązowych oraz 10 wyróżnień (dla osób pozostających tuż za pułką medalową).

Niewątpliwymi zwycięzcami tegorocznej IChO są zawodnicy chińscy, którzy zajęli cztery pierwsze miejsca w klasyfikacji indywidualnej. Najlepsi nasz

zawodnik, także zdobywca złotego medalu, zajął miejsce 11.

Oto zestawienie wyników naszych zawodników (fot. 1):

1. **Michał Kopyt** – **złoty** medal (11. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Karol Jakub Rząd** – **srebrny** medal (39. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Michał Łukasz Gala** – **srebrny** medal (58. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Damian Paweł Jędrzejowski** – **brązowy** medal (147. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

Wyniki te oznaczają, iż przyjęta przez Komitet Główny strategia przygotowywania zawodników na IChO poprzez zapewnienie odpowiedniego poziomu zadań na Krajowej Olimpiadzie jest zasadniczo słuszna, choć oczywiście wskazane jest wzmoczenie starań dla podwyższania kwalifikacji przyszłych zawodników, aby wyniki takie jak powyższe lub lepsze zdarzały się częściej. Trzeba zarazem zdawać sobie sprawę z rosnącej, ze względu na stale narastającą liczbę krajów uczestniczących w IChO, konkurencji, przy tradycyjnie wysokim poziomie zawodników z krajów azjatyckich, takich jak Chiny, Korea Płd., Tajwan, czy Singapur.

Warto też zwrócić uwagę na rosnącą liczbę zawodników azjatyckiego pochodzenia reprezentujących takie kraje, jak USA, Kanadę, Australię, Nową Zelandię, a ostatnio nawet niektóre kraje europejskie. Istnieje przekonanie, że sukcesy tych zawodników są wynikiem przede wszystkim ich pracowitości i cierpliwości – cech kulturowanych i konsekwentnie egzekwowa-



nych w procesie wychowawczym przez ich konserwatywne rodziny. Bez tej konstatacji i bez zrozumienia tego zasadniczego, a dającego do myślenia nad kondycją naszej cywilizacji, związku przyczynowo-skutkowego, prowadzenie rozważań o roli samych tylko programów szkolnych i poziomu zadań konkursowych w sukcesach olimpijskich może prowadzić do zaledwie uproszczonych wniosków.

O dojrzałości zwycięzcy tegorocznej IChO, Chińczyka Yifu Ouyanga, może świadczyć jego, skierowana do audytorium po otrzymaniu złotego medalu, emanująca skromnością wypowiedź: „jestem przekonany, że jeden egzamin to nie jest pełny egzamin i że część życia to nie jest całe życie”, nagrodzona owacją na stojąco.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej zwycięzcami, obok Chin, są: Korea Płd. i Tajwan, których drużyny zdobyły również 4 złote medale. 2 złote medale i 2 srebrne zdobyły takie kraje, jak: Japonia, Indie i Rosja. 2 złote medale, 1 srebrny i 1 brązowy zdobyli zawodnicy z Rumunii. 1 złoty medal i 3 srebrne przypadły Singapurowi, Tajlandii, USA, Turcji oraz Republice Czeskiej. Polska, z 1 złotym, 2 srebrnymi i 1 brązowym medalem, znalazła się w następnej grupie, razem z Serbią, Iranem, Wietnamem, Kazachstanem i Słowacją.

Oprócz zawodów organizatorzy IChO zapewнили zawodnikom liczne atrakcje i wycieczki, w trakcie których pozostawali pod życzliwą opieką Tamilli Mammadovej, absolwentki filologii Uniwersytetu w Baku,

studiującej literaturę rosyjską i język polski jako drugi język obcy.

Również członkowie Międzynarodowego Jury, między zebraniem i pracą nad tłumaczeniem zadań, mieli możliwość poznać różne interesujące miejsca, jak np. teren wykopaliisk archeologicznych w pobliżu Gabali, choć najbardziej interesujące wydaje się malownicze Baku, z powodzeniem łączące nowoczesną i starożytną zabudowę (fot. 2 i 3), w której można dopatrzeć się działalności polskich architektów z przełomu XIX i XX wieku.

Więcej informacji o 47. IChO, włącznie z pełną listą nagrodzonych medalami zawodników i oficjalnym raportem organizatorów, zawartych jest na stronie internetowej:

<http://icho2015.msu.az/>

Ze względu na odwołanie przez organizatorów planowanej na rok 2016 olimpiady w Kazaniu (Rosja) powstał poważny problem z lokalizacją następnej IChO. Upoważniony przez Międzynarodowe Jury Komitet Sterujący przyjął propozycję Pakistanu, aby w 2016 r. Olimpiada odbyła się w Karaczi. Z oczywistych powodów udział w niej różnych krajów, w tym Polski, która rozważy stosowne rekomendacje naszego Ministerstwa Spraw Zagranicznych, będzie w najbliższych miesiącach przedmiotem intensywnych dyskusji, zanim zapadną ostateczne decyzje w tej sprawie.

## 62. Olimpiada Chemiczna odbędzie się w następujących terminach:

24 października 2015 r. – zakończenie etapu wstępnego i rejestracji internetowej.

30 października 2015 r. – ostateczny termin przesłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych.

28 listopada 2015 r. (sobota) godz. 11<sup>00</sup> – 16<sup>00</sup>: I etap w miejscach wyznaczonych przez Komitety Okręgowe.

29 stycznia 2016 r. (piątek) godz. 12<sup>00</sup> – 17<sup>00</sup>: część teoretyczna II etapu

30 stycznia 2016 r. (sobota) godz. 9<sup>00</sup> – 14<sup>00</sup>: część laboratoryjna II etapu

1 kwietnia 2016 r. (piątek) godz. 14<sup>00</sup> – 19<sup>00</sup>: część laboratoryjna finału

2 kwietnia 2015 r. (sobota) godz. 8<sup>30</sup> – 13<sup>30</sup>: część teoretyczna finału.

Lista sponsorów, którzy przyczynili się do wzbogacenia nagród LX Olimpiady Chemicznej:

1. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
  2. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
  3. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
  4. Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
  5. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza
- oraz firmy: PKN ORLEN, NOVICHEM, GRUPA AZOTY, SYNTHOS oraz Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro.



## Nanotechnologia i nowe elektrody do ogniw słonecznych

Fotogniwa słoneczne stanowią przedmiot intensywnych badań, służących poszukiwaniu alternatywnych źródeł energii. Jednym z problemów, które należy rozwiązać, aby stosowanie takich ogniw uczynić ekonomicznym, jest minimalizowanie ilości stosowanych w ich konstrukcji drogich materiałów elektrodowych, przy jednoczesnym zapewnieniu ich dostatecznego przewodnictwa elektrycznego i przezroczystości. Jednym z dobrze znanych, tradycyjnych rozwiązań jest napylenie na szklaną powierzchnię cienkiej, półprzewodzącej warstwy tlenku indu i cyny (ITO – *indium tin oxide*). Niestety zasoby indu w skorupie ziemskiej są ograniczone i zapewne ulegną wyczerpaniu w ciągu kilku najbliższych lat.

Inny pomysł polega na zastosowaniu siatki z naniesionych na powierzchni podłoża wstążek srebra,

pierwiastka jednak drogiego, a ponadto – w formie takich struktur o wymiarach już nanoskopowych – łatwo ulegającego utlenieniu. Ostatnio w niemieckim *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie* [1, 2] opracowano nowy wariant przezroczystej elektrody do fotogniw słonecznych, która z jednej strony nie wymaga związków indu, a z drugiej – minimalizuje ilość srebra niezbędną do jej konstrukcji.

Sposób postępowania, opracowany w zespole prof. S. Christiansena, polega na przygotowaniu losowo ułożonej sieci srebrnych nanodrutów, pokrytych tlenkiem cynku, domieszkowanym glinem. Przygotowanie takiej elektrody okazało się stosunkowo proste, czyli najtrudniejszym elementem postępowania był dobry pomysł.

W pierwszym etapie sporządza się zawiesinę nanodrutów srebrnych w etanolu, następnie przenosi

się ją na podłoże – krzemowe ogniwo słoneczne. W miarę odparowywania rozpuszczalnika nanodrutu srebrne samoorganizują się w sieć – przezroczystą, ale dostatecznie gęstą, aby przewodziła w sposób nieprzerwany prąd elektryczny.

W kolejnym etapie warstwa srebra pokryta została wspomnianym wyżej tlenkiem cynku, domieszkowanym glinem, przy czym tworzące się na powierzchni Ag kryształki tego półprzewodnika całkowicie „owijały” nanodrutu srebra. Właściwości elektryczne tak przygotowanej *kompozytowej* elektrody można zoptymalizować przez zmianę warunków eksperymentalnych, w tym – poprzez dobór odpowiedniego stężenia nanodrutów Ag w wyjściowej zawieszynie w etanolu, ponieważ od tego, m. in. zależy stopień wzajemnego połączenia tych drutów w sieci, zapewniający odpowiednie przewodnictwo elektryczne.

[1] <http://www.sciencedaily.com/releases/2015/07/150731103703.htm>

[2] M. Göbels et al., Encapsulation of silver nanowire networks by atomic layer deposition for indium-free transparent electrodes. *Nano Energy*, 16 (2015) 196

## Organiczne związki w kometach

Uzupełniając podaną na s. 5 informację o witaminie B<sub>3</sub>, która mogła przybyć na Ziemię z kosmosu przyniesiona przez meteoryty i komety, warto wspomnieć o najnowszym, nieco zaskakujących, a zarazem bardziej ogólnych informacjach na temat form występowania związków organicznych w kometach. Wnioski te wynikają z danych, przesłanych przez lądownik *Philae* [1], wysłany przez Europejską Agencję Kosmiczną dla zbadania jądra jednej z komet, określanej jako „Churi” [2]. Analiza taka pozwala sięgnąć badaczom w przeszłość, aż do początków tworzenia się Układu Słonecznego, ponieważ uważa się, że materiał komet nie uległ istotnym zmianom od czasu ich powstania.

Pierwszy kontakt z lądownika z jądrem komety pozwolił na wykrycie we wzburzonym wtedy pyłe szesnastu związków chemicznych należących do sześciu klas – alkoholi, związków karbonylowych, amin, nityli, amidów i izocyjanianów, przy czym cztery z nich: izocyjanian metylu, aceton, aldehyd propionowy i acetamid, mogące stanowić prekursorów cukrów, aminokwasów, zasad nukleinowych itp., zostały zidentyfikowane po raz pierwszy.

Obecność tych związków, stanowiących mieszaninę substratów, produktów głównych i ubocznych we wzajemnych ich przemianach, dowodzi, że jądro komety jest pewnego rodzaju chemicznym laboratorium, w którym takie reakcje zachodzą. Dalsza analiza wykazała,

że związki te nie pozostają na powierzchni jądra komety w postaci pojedynczych cząsteczek uwiecznionych w lodzie (jak wcześniej uważano!), lecz w postaci dużych ich ugrupowań.

Można więc sądzić, że jeśli doszło w przeszłości do zderzenia komety z Ziemią, materiał organiczny, z którego mogło następnie rozwinąć się życie, został naszej planecie przekazany od razu w postaci takiej „paczuszki” cząsteczek. Ponadto, wewnątrz jądra komety okazało się raczej jednorodne, w przeciwieństwie do jego powierzchni, na której w pewnych jej obszarach wykryto związki azotu, ale nie stwierdzono obecności siarki. Ile jeszcze tajemnic kryją komety?

[1] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Philae\\_\(lądownik\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/Philae_(lądownik))

[2] CNRS. „Organic molecules on comets: Philae's first results from Churi prove surprising.” *ScienceDaily*. *ScienceDaily*, 30 July 2015. <[www.sciencedaily.com/releases/2015/07/150730172518.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2015/07/150730172518.htm)>.

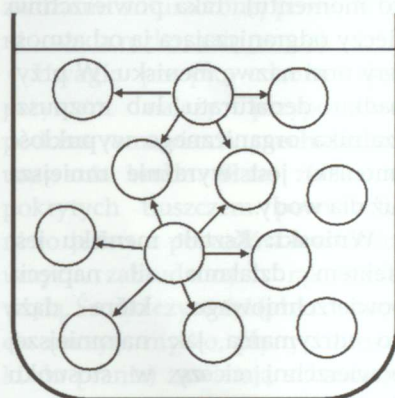
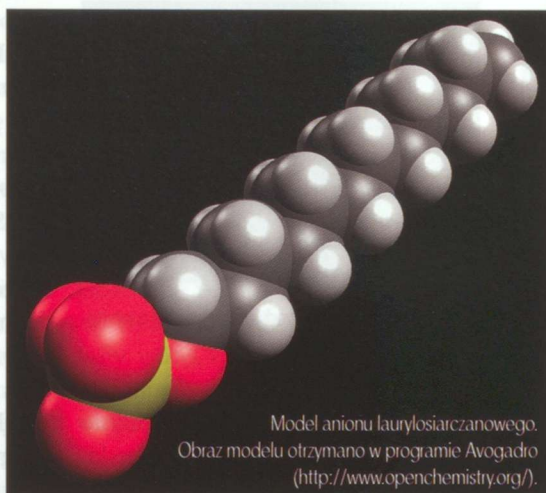
# Doświadczalne badanie roli napięcia powierzchniowego cieczy

Iwona Orlińska

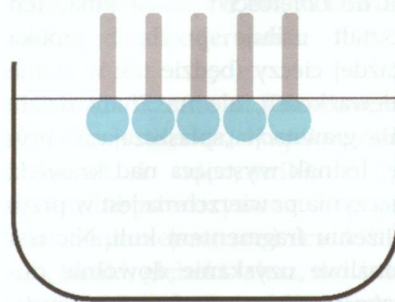
**E**ksperymenty z wykorzystaniem zjawiska napięcia powierzchniowego cieczy są próbami, które idealnie nadają się do samodzielnego przeprowadzenia przez uczniów w domu. Do ich wykonania potrzebne są tylko przedmioty i substancje obecne w kuchni, czyli niestwarzające zagrożeń (co nie zwalnia nas z obowiązku przypomnienia zasad BHP podczas eksperymentowania). Zapisy podstawy programowej dla zakresu podstawowego na IV etapie edukacyjnym (pierwsza klasa szkoły ponadgimnazjalnej) zakładają, że „uczeń zdobywa wiedzę chemiczną w sposób badawczy” oraz „bezpiecznie posługuje się sprzętem laboratoryjnym i odczynnikami chemicznymi; projektuje i przeprowadza doświadczenia chemiczne” (cele ogólne kształcenia) [1].

Zjawisko napięcia powierzchniowego jest niezbędne do zrozumienia zagadnień związanych z działem 2. podstawy, czyli chemią środków czystości (a ściślej mechanizmem usuwania brudu). Tłumaczy ono również wiele innych, pozornie niezwiązanych ze sobą faktów, np. zawilgocenie murów, kształt kropli cieczy czy poruszanie się niektórych owadów po powierzchni zbiorników wodnych.

Doświadczenia związane z badaniem napięcia powierzchniowego polecam swoim uczniom do wykonania podczas ferii zimowych. Oczywiście praca jest przeznaczona tylko dla ochotników, ale możliwość uzyskania dobrej oceny



Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami cieczy prowadzące do powstania napięcia powierzchniowego



Ustawienie anionów laurylosiarczanowych na powierzchni wody



„Głowa” i „ogon” anionu laurylosiarczanowego

skłania większość uczniów do wykonania eksperymentów. Ważną rzeczą jest takie rozłożenie materiału nauczania, aby po feriach rozpocząć omawianie chemii środków czystości (podstawa umożliwia dużą dowolność w realizacji działań, które nie są ściśle ze sobą powiązane). Na pierwszych zajęciach po feriach następuje pokaz wyników doświadczeń w formie prezentacji multimedialnych z wykonanymi podczas prób zdjęciami i filmami. Powszechna dostępność sprzętu do rejestracji obrazów (np. telefonów komórkowych) oraz duże doświadczenie młodzieży w tym zakresie sprawia, że praca nie przysparza uczniom trudności natury technicznej. Podczas prezentacji wyników zwracam uwagę na poprawność językową opisów oraz ciekawą aranżację eksperymentów.

Poniżej przedstawiam krótkie omówienie podstaw teoretycznych zjawiska napięcia powierzchniowego oraz kilka propozycji doświadczeń. Źródłem wiedzy dla ucznia będą w pierwszej kolejności podręczniki szkolne [2–7], z których kilka opisuje także eksperymenty. Zachęcam do skorzystania również z zasobów Internetu. Ze względu na to, że doświadczenia stanowią wstęp do omówienia mechanizmu mycia i prania, ich zakres obejmuje tylko zagadnienia ściśle związane z napięciem powierzchniowym cieczy.

## Teoria zjawiska w skrócie

Na molekuly cieczy działają siły przyciągania pochodzące od pozo-

stałych cząsteczek oraz otoczenia (naczynie, powietrze). W przypadku drobin znajdujących się w głębi cieczy siły te są zrównoważone, natomiast sytuacja powierzchniowych molekuł jest odmienna. Siły przyciągania pomiędzy cieczą i gazem są bardzo niewielkie i na drobiny powierzchniowe ma wpływ praktycznie tylko oddziaływanie z molekułami położonymi w głębszych warstwach. Wypadkowa siła działająca na powierzchniowe cząsteczki nie jest zatem zrównoważona, tak jak w głębi cieczy, lecz wciąga je do środka. W rezultacie powierzchnia cieczy usiłuje się skurczyć i zachowuje jak elastyczna błona. Zjawisko to jest przejawem istnienia napięcia powierzchniowego, czyli owej nieskompensowanej siły. Napięcie powierzchniowe definiuje się jako energię potrzebną do zwiększenia o jednostkę powierzchni cieczy. Zgodnie z tą definicją wartości napięcia powierzchniowego podaje się w dżulach na metr kwadratowy [ $J/m^2$ ] lub – równoważnie – w niutonach na metr [ $N/m$ ] (uwzględniając zależność  $J = N \cdot m$ ). Dla wody (będącej cieczą o dużej wartości napięcia powierzchniowego) jest to ok.  $0,072 N/m$ , w przypadku etanolu ok.  $0,022 N/m$ , a dla rtęci aż  $0,458 N/m$  (dane dla temperatury  $25^\circ C$ ) [8].

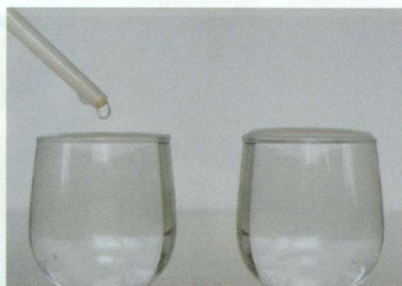
### Doświadczalne badanie zjawiska napięcia powierzchniowego cieczy

**Doświadczenie 1. Obserwacja menisku cieczy nad krawędzią naczynia.**

**Sprzęt i odczynniki:** małe naczynia szklane z równymi krawędziami (np. kieliszki, słoiczki), taca, zakraplacz lub zużyta jednorazowa strzykawka, woda, denaturat, rozpuszczalnik do farb.

**Przebieg doświadczenia:** do szklanego naczynia postawionego na tacy, np. kieliszka, nalewamy wody prawie do pełna. Następnie, przy pomocy zakraplacza, dodaje-

my wodę po kropli. Doświadczenie przerywamy, gdy woda zaczyna się wylewać. Powtarzamy próbę z inną cieczą, np. denaturatem (lub spirytusem salicylowym) oraz rozpuszczalnikiem do farb (lub zmywaczem do lakieru do paznokci).



Doświadczenie 1. Menisk wody nad krawędzią naczynia

**Obserwacje:** powierzchnia cieczy w naczyniu staje się wyraźnie wypukła, wystaje ponad krawędź, ale ciecz się nie wylewa (do pewnego momentu). Taka powierzchnia cieczy odgraniczająca ją od atmosfery nosi nazwę menisku. W przypadku denaturatu lub rozpuszczalnika organicznego wypukłość (menisk) jest wyraźnie mniejsza niż dla wody.

**Wnioski:** Kształt menisku jest efektem działania sił napięcia powierzchniowego, które dążą do utrzymania jak najmniejszej powierzchni cieczy w stosunku do jej objętości (wtedy energia powierzchniowa jest minimalna). Najkorzystniejszy stosunek powierzchni do objętości posiada kula. Ten kształt usiłuje przybrać próbka każdej cieczy (będzie tak w stanie nieważkości), ale na Ziemi działa siła grawitacji „spłaszczająca” bryłę. Jednak wystająca nad krawędź naczynia powierzchnia jest w przybliżeniu fragmentem kuli. Nie jest możliwe uzyskanie dowolnie dużego menisku, ponieważ po przekroczeniu pewnej masy cieczy siły napięcia powierzchniowego nie utrzymają jej już w dotychczasowym kształcie – przeważa grawitacja i ciecz się wylewa. Rozpuszczalniki niewodne mają mniejsze napięcie powierzchniowe niż woda,

czego efektem są mniejsze wypukłości nad krawędzią naczynia.

**Uwagi:** w przypadku użycia rozpuszczalników niewodnych próby należy wykonać szybko, aby uniknąć wdychania toksycznych oparów oraz pracować w dobrze wentylowanym pomieszczeniu.

**Doświadczenie 2. Badanie wpływu temperatury i substancji powierzchniowo czynnych na wielkość napięcia powierzchniowego wody.**

**Sprzęt i odczynniki:** małe naczynia szklane z równymi krawędziami, taca, zakraplacz, woda schłodzona w lodówce i ogrzana do wrzenia, zapałka lub wykałaczką, płyn do mycia naczyń.

**Przebieg doświadczenia:** analogicznie jak w doświadczeniu 1. do szklanego naczynia postawionego na tacy nalewamy wodę, a następnie uzupełniamy ją po kropli. Próbę wykonujemy z wodą schłodzoną w lodówce i ogrzaną do wrzenia (w dwóch naczyniach ustawionych obok siebie w celu porównania). Końcem zapałki zamoczoną w płynie do mycia naczyń dotykamy powierzchni cieczy w naczyniach.

**Obserwacje:** większą wypukłość obserwujemy dla wody o niższej temperaturze. Po dotknięciu powierzchni cieczy końcem zapałki woda wylewa się z naczynia.

**Wnioski:** napięcie powierzchniowe maleje wraz ze wzrostem temperatury: dla  $0^\circ C$  wynosi ok.  $0,076 N/m$ , dla  $100^\circ C$  ok.  $0,059 N/m$  [9]. Jest to powód, dla którego powierzchnia zimnej wody bardziej wystaje nad krawędzią naczynia niż w przypadku wrzątku. W skład płynu do mycia naczyń wchodzi środek powierzchniowo czynny, zmniejszające napięcie powierzchniowe (np. laurylosiarczan sodu  $C_{12}H_{25}O-SO_3Na$ ). Po ich wprowadzeniu do wody siły napięcia powierzchniowego nie mogą już utrzymać danej objętości cieczy w dotychczasowym kształcie i woda się wylewa.

**Uwagi:** możemy rozszerzyć zakres podawanych informacji o mechanizm zmniejszania napięcia powierzchniowego przez substancje zawarte w płynie do mycia naczyń (odwołamy się do niego przy omawianiu mechanizmu usuwania brudu i tworzeniu miceli). Anion wspomnianego laurylosiarczanu sodu (substancja dobrze zdysocjowana w wodzie) składa się z części hydrofilowej (z gr. „lubiącej wodę”), czyli ugrupowania  $-\text{OSO}_3^-$  oraz hydrofobowego (z gr. „bojącego się wody”) łańcucha węglowodorowego. Mówimy o „głowie” (polarna grupa siarczanowa) oraz „ogonie” (niepolarny łańcuch węglowodorowy). W wodzie aniony te mają tendencję do gromadzenia się na powierzchni (są wypychane z głębi cieczy ze względu na powodowanie zaburzeń struktury wiązań wodorowych rozpuszczalnika). Na powierzchni ustawiają się „głowami” w stronę wody (oddziaływanie pomiędzy polarną grupą siarczanową i równie polarnymi cząsteczkami  $\text{H}_2\text{O}$ ) oraz niepolarnymi „ogonami” w stronę niepolarnego powietrza. Dzięki przyciąganiu „ogonów” z cząsteczkami gazów atmosferycznych zmniejsza się nadmiarowa siła działająca na powierzchniowe cząsteczki cieczy, czego efektem jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Podobne doświadczenie opisano w [5].

**Doświadczenie 3. Obserwacja kształtu kropli wody na powierzchni hydrofilowej i hydrofobowej.**

**Sprzęt i odczynniki:** fragment szyby lub duży, płaski talerz, woda, zapałka, płyn do mycia naczyń, olej jadalny, ręcznik papierowy.

**Przebieg doświadczenia:** dokładnie myjemy fragment szyby. Po wyschnięciu pocieramy połowę tafli papierowym ręcznikiem, na który wcześniej nalano niewielką ilość oleju jadalnego. Nad taflą szkła strząsamy kilkanaście kropli wody. Dotykamy kropli zebranych

na zatłuszczonej części końcem zapałki wcześniej zanurzonej w płynie do mycia naczyń.

**Obserwacje:** woda na zatłuszczonej powierzchni zbiera się w postaci kropli. Na powierzchni nie pokrytej olejem krople rozlewają się szeroko. Po dotknięciu końcem zapałki kropli wody znajdujących się na powierzchni pokrytej olejem one również się rozlewają.

**Wnioski:** szkło wykazuje własności hydrofilowe, czyli przyciąga cząsteczki wody. Ciecz je zwilża, rozlewając się po całej powierzchni. Po naniesieniu warstwy oleju jadalnego powierzchnia szkła staje się hydrofobowa i odpycha molekuly wody. Ciecz nie może zwilżyć powierzchni i skupia się na niej w postaci kropli. Dodatek płynu do mycia naczyń obniża napięcie powierzchniowe wody i ułatwia zwilżanie zatłuszczonej powierzchni – woda rozlewa się po niej.

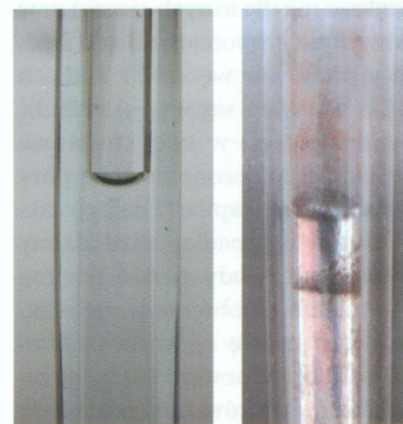
**Uwagi:** przeprowadzony eksperyment należy przypomnieć podczas omawiania mechanizmu usuwania brudu. Słabe zwilżanie pokrytych tłuszczem powierzchni to jeden z powodów trudności umycia zabrudzonych rąk samą wodą. Środki czystości (płyn do mycia naczyń, mydło, płyny i proszki do prania) zawierają substancje zmniejszające napięcie powierzchniowe wody. Ich obecność ułatwia zwilżanie tłustych powierzchni, dzięki czemu cząstki brudu łatwiej ulegają od nich oderwaniu.

**Doświadczenie 4. Obserwacja zjawiska wzniesienia kapilarnego.**

**Sprzęt i odczynniki:** rurki szklane lub z tworzywa sztucznego o jak najmniejszej średnicy, kieliszek, słoiki, głęboki talerz, denaturat, rozpuszczalnik do farb, bibuła, tkanina bawełniana, połowa cegły.

**Przebieg doświadczenia:** do kieliszka wlewamy wodę i umieszczamy rurkę pionowo tak, aby na długości kilku centymetrów była zanurzona w cieczy. Pozostawiamy całość przez pewien czas.

Powtarzamy próbę z rozpuszczalnikami niewodnymi. Do słoików wlewamy wodę i zanurzamy w cieczy koniec paska bibuły oraz fragmenty tkaniny. Ponownie pozostawiamy całość przez pewien czas. Wlewamy wodę na talerz i stawiamy w nim połowę cegły. Pozostawiamy ją do następnego dnia.



Doświadczenie 4. Wklęsły wypukły menisk rtęci menisk wody w kapilarze... w rurce barometru

**Obserwacje:** woda, denaturat i rozpuszczalnik do farb wznoszą się w rurce ponad poziom w naczyniu. W przypadku wody wzniesienie jest większe niż dla innych cieczy (przy tej samej średnicy rurki). Bibuła, tkanina oraz cegła nasiąkają wodą, która wznosi się w nich ponad linię zanurzenia przedmiotów.

**Wnioski:** zjawisko wzniesienia kapilarnego również można wytłumaczyć działaniem sił napięcia powierzchniowego. Woda zwilża szkło i „wspina się” po jego powierzchni. Jednocześnie rozciąga się powierzchnia cieczy, co prowadzi do wzrostu energii powierzchniowej. Niekorzystnemu energetycznie zjawisku przeciwdziałają siły napięcia powierzchniowego, które dążą do utrzymania jak najmniejszej powierzchni cieczy. Woda wznosi się zatem w rurce, zmniejszając w ten sposób swoją powierzchnię. Po pewnym czasie ciężar słupa cieczy w rurce równoważy siły napięcia powierzchniowego i wznoszenie ustaje. Menisk wody w rurce jest wklęsły, co jest

charakterystyczną cechą cieczy zwilżających szkło. W przypadku cieczy niezwilżających szkła kształt menisku jest odwrotny – wypukły (przykładem jest rtęć, np. w rurce barometru). Wysokość wzniesienia jest proporcjonalna do wielkości napięcia powierzchniowego (dlatego w przypadku wody było ono większe niż dla innych cieczy) oraz odwrotnie proporcjonalne do średnicy rurki (w węższych rurkach ciecz wzniesie się wyżej). Bibuła, tkanina i cegła w swej strukturze posiadają połączone ze sobą pory pełniące rolę kapilar. Dlatego także w ich przypadku stwierdzimy wzniesienie wody ponad poziom zanurzenia. Zaobserwowane efekty noszą nazwę zjawiska kapilarnego, które odpowiada m.in. za zawilgocenie murów, transport wody w glebie, nasiąkanie tkanin i papieru, a także za wznoszenie się wody w naczyniach roślin.

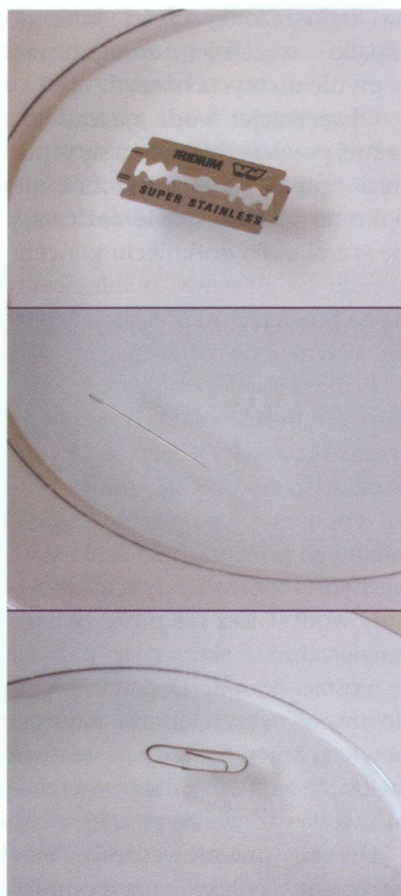
**Uwagi:** modyfikacja eksperymentu polega na użyciu rurek o różnej średnicy oraz czystej wody i wody z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego.

**Doświadczenie 5. Obserwacja utrzymywania się przedmiotów na powierzchni wody.**

**Sprzęt i odczynniki:** szklanka, woda, olej jadalny, żyletka, igła, spinacz biurowy, zapałka, płyn do mycia naczyń.

**Przebieg doświadczenia:** do szklanki nalewamy wody prawie do pełna. Przedmiot o niewielkich rozmiarach – żyletkę, igłę, spinacz – pocieramy palcami umoczonymi w oleju jadalnym i kładziemy na powierzchni wody (płaską stroną). Zapałką, której czubek został zmoczony w płynie do mycia naczyń, ostrożnie (aby nie spowodować falowania) dotykamy wody w pobliżu przedmiotu.

**Obserwacje:** przedmiot nie pływa po wodzie, lecz leży na jej powierzchni w zagłębieniu (wyraźnie widać to z boku). Powierzchnia wody sprawia wrażenie elastycznej



Doświadczenie 5. Przedmioty utrzymywane na powierzchni wody siłami napięcia powierzchniowego

błony uginającej się pod ciężarem spoczywającego na niej przedmiotu. Po dotknięciu wody końcem zapałki z płynem do mycia naczyń przedmiot tonie.

**Wnioski:** przedmiot potarty olejem jadalnym nie jest zwilżany przez wodę, co ułatwia eksperyment. Nacisk przedmiotu (iloraz jego ciężaru przez powierzchnię, na której spoczywa) nie wystarcza do pokonania sił napięcia powierzchniowego i przedmiot utrzymuje się na powierzchni (mimo, że jego ciężar właściwy jest większy niż  $1 \text{ g/cm}^3$ ). Na tej zasadzie niektóre owady, np. nartniki, poruszają się po tafli zbiornika wodnego. Dodatek płynu do mycia naczyń powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody i nacisk przedmiotu staje się większy niż siły utrzymujące go do tej pory na powierzchni – przedmiot tonie. Niepowodze-

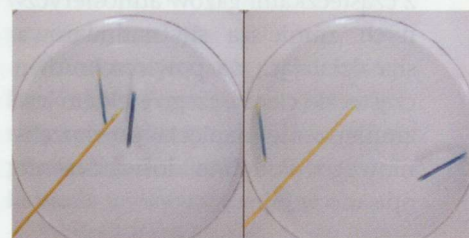
niem zakończy się również próba położenia przedmiotu ostrą krawędzią. W tym przypadku ciężar ciała przypada na zbyt małą powierzchnię i nacisk przewyższa siły napięcia powierzchniowego.

**Uwagi:** Podobne doświadczenia opisano w [3, 4].

**Doświadczenie 6. Obserwacja ruchu przedmiotów na powierzchni wody pod wpływem zmian sił napięcia powierzchniowego.**

**Sprzęt i odczynniki:** głębokie talerze, woda, zapałki, płyn do mycia naczyń, zmielona kawa (pieprz, cynamon).

**Przebieg doświadczenia:** do głębokiego talerza nalewamy wody. Na powierzchnię kładziemy zapałki bez łebków tak, aby pływały równolegle, w niewielkiej odległości od siebie. Końcem kolejnej zapałki, zamoczonej w płynie do mycia naczyń, dotykamy wody pomiędzy drewnienkami. Powierzchnię wody w drugim talerzu posypujemy zmieloną kawą. Dotykamy środka końcem zapałki zamoczonej w płynie do mycia naczyń.



Doświadczenie 6. Ruch zapałek pod wpływem zmian wartości napięcia powierzchniowego wody



Doświadczenie 6. Ruch drobin kawy pod wpływem zmian wartości napięcia powierzchniowego wody

**Obserwacje:** Po dotknięciu wody pływające zapałki natychmiast oddalają się od siebie. Rów-

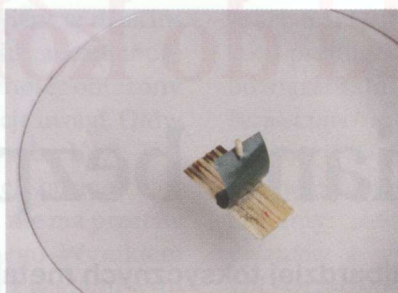
niez drobiny kawy odpyływiają od miejsca dotknięcia powierzchni wody.

**Wnioski:** środek powierzchniowo czynny zawarty w płynie do mycia naczyń obniża napięcie powierzchniowe wody w miejscu wprowadzenia. Ciecz może teraz zajmując większą powierzchnię i rozptyłwa się na boki. Zjawisko obserwujemy jako ruch zapalek oraz drobin kawy oddalających się od punktu dotknięcia wody zapalką.

**Uwagi:** za wyniki doświadczenia odpowiada efekt Marangoniego. Polega on na powstaniu siły działającej wzdłuż gradientu napięcia powierzchniowego. Jak można było zaobserwować, siła działa od miejsca wprowadzenia środka powierzchniowo czynnego, czyli od mniejszych do większych wartości napięcia powierzchniowego.

**Doświadczenie 7. *Tratwa z napędem fizykochemicznym.***

**Sprzęt i odczynniki:** zapalki, klej wodoodporny, duży talerz, woda, płyn do mycia naczyń.



Doświadczenie 7. Model tratwy poruszający się pod wpływem zmian wartości napięcia powierzchniowego wody

**Przebieg doświadczenia:** zapalki skleamy tak, aby powstał model tratwy. Do dużego talerza nalewamy wodę. Jeden z końców tratwy smarujemy płynem do mycia naczyń i kładziemy konstrukcję na powierzchni wody.

**Obserwacje:** tratwa energicznie porusza się po powierzchni wody w talerzu.

**Wnioski:** ruch tratwy jest skutkiem obniżenia napięcia powierzchniowego wody za modelem. Powoduje to przemieszczanie cieczy oraz tratwy (na podstawie zasady akcji i reakcji, czyli III zasady dynamiki Newtona).

**Uwagi:** za wynik próby również odpowiada efekt Marangoniego. Podobne doświadczenie opisano w [10].

Mam nadzieję, że przedstawione eksperymenty będą przydatne dla nauczycieli chemii. Doświadczenia zostały sprawdzone w praktyce przeze mnie i moich uczniów. Są one bezpieczne i łatwe do wykonania, a ponadto okazują się interesujące dla młodzieży. Samodzielnie przeprowadzone próby pozwalają lepiej zrozumieć i wyjaśnić otaczającą rzeczywistość. Pokazują również, że do eksperymentowania niepotrzebne jest profesjonalne laboratorium, a wiele ciekawych doświadczeń można wykonać w domu. Dzięki takim prostym eksperymentom wielu uczniów ma szansę zarazić się „chemicznym bakcylem”.

mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

#### Literatura:

- [1] Załącznik nr 4 do Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z dnia 23 grudnia 2008 r. w sprawie podstawy programowej wychowania przedszkolnego oraz kształcenia ogólnego w poszczególnych typach szkół (Dz.U. z 2009 r. nr 4; poz. 17), s. 150-152.
- [2] H. Gulińska, K. Kuśmierczyk, *Po prostu Chemia*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 2012, s. 182-183.
- [3] R. Hassa, A. Mrzigod, J. Mrzigod, *To jest chemia*, Nowa Era, Warszawa 2012, s. 79-80.
- [4] B. Kałuża, F. Kamińska, *Chemia dla szkół ponadgimnazjalnych*, „Żak” Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 2012, s. 32.
- [5] I. Maciejowska, A. Warchol, *Świat chemii*, ZamKor, Kraków 2012, s. 191.
- [6] A. Sikorski, *Chemia*, Wydawnictwo Pedagogiczne OPERON, Gdynia 2012, s. 45-47.
- [7] K.M. Pazdro, R. Szmigielski, *Chemia na co dzień*, Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro, Warszawa 2011, s. 102-103.
- [8] W. Mizerski, *Tablice chemiczne*, Grupa Wydawnicza Adamantan, Warszawa 2008, s. 108.
- [9] [http://en.wikipedia.org/wiki/Surface\\_tension#Data\\_table](http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension#Data_table)
- [10] J. Stobiński, *Chemia i życie*, Instytut Wydawniczy Nasza Księgarnia, Warszawa 1974, s. 56-57, 205-206.

## Chemia w Szkole – Archiwum

**e-wydania.** Informujemy, że dostępne są wszystkie wersje elektroniczne „Chemii w Szkole” od 2009 r. w postaci plików PDF. Są one identyczne, jak wersje drukowane i można je wydrukować we własnym zakresie.

**Wydania drukowane.** Dostępne są także wydania archiwalne drukowane z 2013, 2014 r. Ponieważ ich liczba jest ograniczona, a nakład niektórych się już wyczerpał, zainteresowanych prosimy o kontakt mailowy – [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com) w celu sprawdzenia ich dostępności.

Więcej na [www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)

# Obciążniki do kół, czyli ołowiane bezprawie

Ołów to przedstawiciel trójki najbardziej toksycznych metali (Hg, Cd, Pb).  
Jest niezniszczalny i nie podlega neutralizacji.



Przemysław T. Sanecki, Piotr M. Skitał,  
Rafał I. Rawski, Łukasz A. Głowczyński

**P**o USA i Kanadzie, w Polsce i UE właściwym aktem prawnym [1], od 1.01. 2004, benzynę ołowiową zastąpiono benzyną bezołowiową. Aktualnie stosowanie benzyn, zawierających związki ołowiu, jest w otwartym obrocie zabronione Rozporządzeniem Ministra Gospodarki, przy czym dopuszcza się do obrotu tylko benzynę bezołowiową, tzn. zawierającą nie więcej niż 0,005 g Pb/l [2,3]. W przeszłości zawartość Pb w benzynach, zwłaszcza w Polsce, wynosiła, kolejno: 0,56 g Pb/l; 0,3 g Pb/l; 0,15-0,05 g Pb/l [4]. W zestawieniu z aktualnymi normami zawartości ołowiu w wodzie i żywności są to ilości wręcz szokujące [5,6].

W roku 2005 byliśmy przekonani, że po ponad 70 latach globalnej emisji ołowiu pochodzącego z benzyn, problem masowego trucia środowiska i społeczeństw milionami ton tego pierwiastka mamy za sobą, a motoryzacja uczyniła milowy krok w dziele eliminacji ołowiu z naszego życia i środowiska. Niestety, tak się nie stało, ponieważ powszechnie stosowane ołowiane obciążniki do kół stanowią również istotne źródło tej trucizny środowiskowej.

W Polsce pozostawiono prawdziwą bombę ołowianą, dokładnie wbrew ustawodawstwu UE [7], które

ma mieć wyższość nad prawem polskim. Ta bomba to ołowiane obciążniki do kół. Są już one anachronizmem w krajach „starej Unii” i ich użycie jest nawet w niektórych krajach karane, w Polsce natomiast pozostają bez przeszkód w obrocie (obok legalnych stalowych i cynkowych), a instytucje odpowiedzialne za stan środowiska i zdrowie obywateli udają, że tego problemu nie widzą.

Pikanterii sprawie i wiele do myślenia dodaje fakt, że ołowiane obciążniki są aktualnie importowane z Niemiec i sprzedawane firmom wulkanizacyjnym przez importerów. Firmy wulkanizacyjne tłumaczą się, że takie dostarczają im importerzy. Samej UE najwidoczniej trućie Polski ołowiem i łamanie prawa w tym względzie nie przeszkadza. W sytuacji, gdy władza prawa nie respektuje, my, tzn. nauczyciele i odpowiedzialna część społeczeństwa, musimy wziąć sprawę w swoje ręce. Problem ten został podniesiony przez nas w roku 2010 [8], ale niestety nadal pozostaje aktualny. Co ciekawe, daty wprowadzenia zakazów stosowania ołowiu jako dodatku do benzyny (2004) i do produkcji obciążników (2005) są bardzo zbliżone.

## Skutki emisji ołowiu

Ołów to przedstawiciel trójki najbardziej toksycznych metali (Hg, Cd, Pb). Jest niezniszczalny i nie podlega neutralizacji. Narażenie nawet na niskie dawki ołowiu, z jego poziomem we krwi powyżej 10 µg/dl może wywołać zatrucie przejawiające się zaburzeniami funkcjonowania organizmu [9]. Maksymalny poziom ołowiu w żywności wg aktualnie obowiązującej normy [6] zależy od kategorii żywności i wynosi najczęściej 0,02–0,5 ppm, w szczególności w skorupiakach: 1,0 ppm, w małżach: 1,5 ppm, a maksymalny dopuszczalny poziom ołowiu w wodzie wynosi 0,01 ppm (10 ppb).

Objawy zatrucia ołowiem to: zakłócenie funkcji wielu enzymów i pracy organów wewnętrznych (żołądek, wątroba), przewlekłe zmęczenie, anemia, skutki neurotoksyczne (np. obwodowa neuropatia), zaburzenia zachowania, rozdrażnienie, bóle głowy, zmniejszenie koncentracji, utrata pamięci i obniżenie



zdolności poznawczych. Zatrucie ołowiem w dzieciństwie wywołuje zaburzenia osobowości, niezdolność do naśladowania, zmniejszoną aktywność, obniżony iloraz inteligencji oraz słabą koncentrację uwagi. Ołów w ok. 80-95% odkłada się w kościach i zębach [9].

Ołów występujący we krwi kobiet ciężarnych bardzo łatwo przenika do zarodka, który nie ma przeciwnemu żadnego mechanizmu obronnego. Wynikiem tego jest wzrost liczby urodzeń dzieci z wadami wrodzonymi. W szczególności ołów atakuje rozwijający się mózg i system nerwowy płodów oraz małych dzieci, u których dodatkowo powstają ubytki w zębach.

Uważa się, że nie istnieje poziom progowy dla toksycznego działania ołowiu i że metal ten, w zakresie nawet bardzo niskich stężeń we krwi, może oddziaływać toksycznie. Bardzo istotne, zwłaszcza w przypadku przewlekłej ekspozycji, są zmiany stwierdzane w układzie krążenia. Przedłużająca się znaczna ekspozycja na ołów może powodować miażdżycę i nadciśnienie tętnicze. Inne następstwa zatrucia ołowiem to wzrost agresji, okrucieństwa i zwyrodnień sprawności umysłowej. W konkluzji: ołów z ciężarków w połączeniu z innymi źródłami ołowiu (przemysł, spalanie węgla, akumulatory) jest dla człowieka nadal poważnym zagrożeniem.

Obecnie ołów spotykamy w niektórych towarach rynkowych, takich jak akumulatory, amunicja wojskowa i myśliwska, materiały wybuchowe inicjujące (azydek ołowiu), akcesoria dachowe, plomby ołowiane do magazynów, obciążniki wędkarskie. Wyeliminowano jednak ołów z farb.

Źródłem ołowiu w środowisku jest także hutnictwo cynku i ołowiu, miedzi i metali nieżelaznych, przemysł chemiczny, spalanie węgla i innych paliw [10]. Akumulatory, z uwagi na swoje gabaryty, podlegają zorganizowanemu recyklingowi i nie stanowią większego zagrożenia. Obciążniki ołowiane – przeciwnie: gubione przez samochody, są mielone przez koła samochodów na ołowiany pył, który jest wchłaniany do organizmu poprzez skażone powietrze i glebę oraz zatrutą żywność [10, 11]. Dalej wykażemy, że **wielkość takiej emisji jest porównywalna, a nawet przewyższa emisję ołowiu z tytułu stosowania benzyny ołowiowej w przeszłości.**

### Akty prawne polskie i UE

Na mocy decyzji 2005/673/WE, od 01.07.2005 r. obowiązuje zakaz stosowania ołowiu służącego do wyważania kół w pojazdach o dopuszczalnej masie całkowitej do 3,5 tony. Decyzja skierowana jest do wszystkich państw członkowskich Wspólnoty [7,12].

Polska ustawa [13] z dnia 20 stycznia 2005 r. o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji mówi

w art. 6.1. i 6.2, że zarówno producenci samochodów, jak i producenci wyposażenia i części do nich są zobowiązani do „ograniczania stosowania substancji niebezpiecznych w pojazdach w celu zapobiegania emisji tych substancji do środowiska i ułatwienia recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji”. Wprawdzie w art. 7.1 czytamy: „Materiały, przedmioty wyposażenia i części pojazdów, z wyłączeniem ciężarków do wyważania kół, szczołek węglowych do silników elektrycznych oraz okładzin hamulcowych, nie mogą zawierać ołowiu, rtęci, kadmu i sześciowartościowego chromu”, ale art. 7.2 mówi wyraźnie, że pojazdy mogą zawierać, m.in. ołów, ale w sytuacji, gdy **jest to konieczne do uzyskania wymaganej charakterystyki technicznej tych przedmiotów i części** [13].

Analiza powyższych aktów prawnych ujawnia, co następuje:

1. Pomiędzy przedstawionymi dokumentami występują ewidentne sprzeczności. Art.7 krajowej ustawy z dnia 20 stycznia 2005 [13] jest niezgodny z dyrektywą 2000/53/WE [7] i jej aktualizacją [12], ponieważ **samowolnie** wprowadza wyłączenie/wyjątek od ogólnego zakazu stosowania ołowiu w częściach pojazdów. Druga sprzeczność jest typu wewnętrznego w akcie prawnym wydanym w Polsce [13]: Art. 7.1. jest sprzeczny z art. 7.2., co pokazano wyżej.
2. Niezależnie od powyższego, stosowanie ołowianych obciążników do kół z pewnością nie jest niezbędne do osiągnięcia „**uzyskania wymaganej charakterystyki technicznej**” przez samochód. Potwierdzeniem tej tezy jest rzeczywistość: równolegle do obciążników ołowianych od dawna stosowane są zamienniki, np. ze stali i cynku. Większość wulkanizatorów, zwłaszcza w miastach, montuje te ostatnie na żądanie klienta.

Z drugiej strony w liście Ministerstwa Gospodarki z dn. 7 marca 2011 r. stwierdza się jednoznacznie, że ołowiane obciążniki są w Polsce nielegalne [14]. Jest tam także mowa o wyższości prawa unijnego nad polskim.

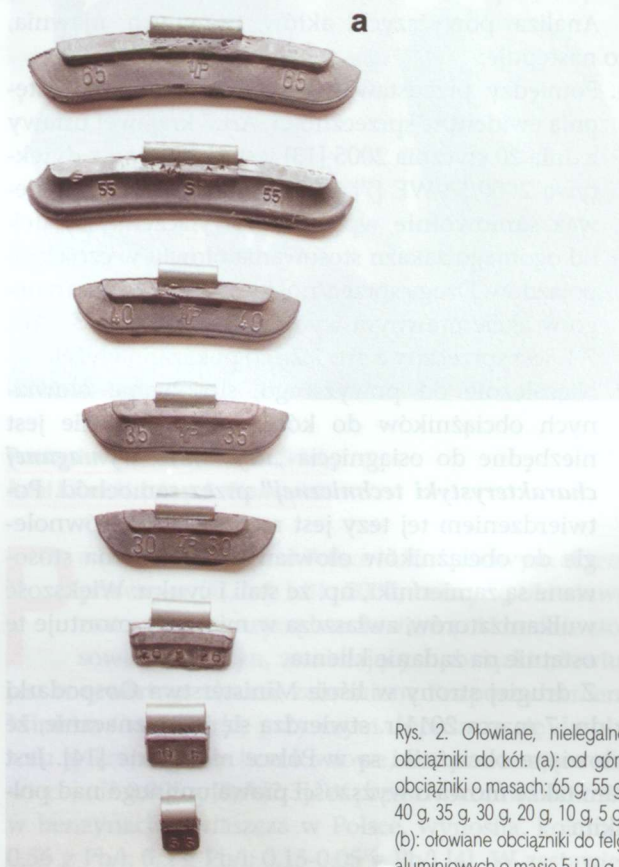
### Zagrożenie ołowianymi obciążnikami w liczbach

Odważniki w samochodach osobowych i lekkich ciężarówkach są odlewami z ołowiu o długości 5-150 mm i wadze 7-113 g. Składają się w 95% z ołowiu, 5% stanowi Sb. Koła samochodów potrzebują jednego lub (częściej) dwóch ciężarków do poprawnego wyważenia. Ciężarki mogą być znalezione wszędzie tam, gdzie jeżdżą pojazdy silnikowe.

Bardzo wnikliwą analizę problemu skażenia środowiska ołowiem z obciążników kół w USA oraz tempa jego rozdrabniania i osadzania podał Robert A. Root [11]. Otrzymał wyniki wskazujące na skażenie wręcz ekstremalne, bo przekraczające federalne normy śred-



Rys. 1. Ołowiowe, nielegalne obciążniki do kót. Od góry obciążniki o masach: 500 g, 300 g, 300 g.

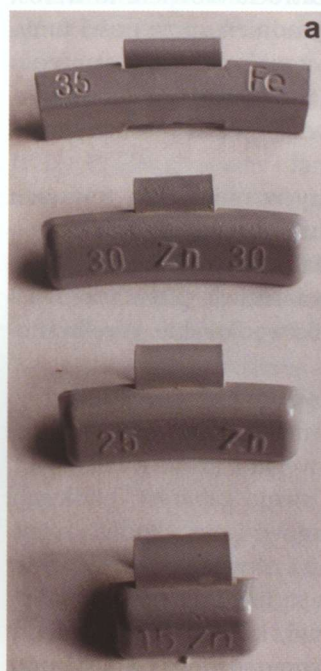


Rys. 2. Ołowiane, nielegalne obciążniki do kót. (a): od góry obciążniki o masach: 65 g, 55 g, 40 g, 35 g, 30 g, 20 g, 10 g, 5 g; (b): ołowiane obciążniki do felg aluminiowych o masie 5 i 10 g.

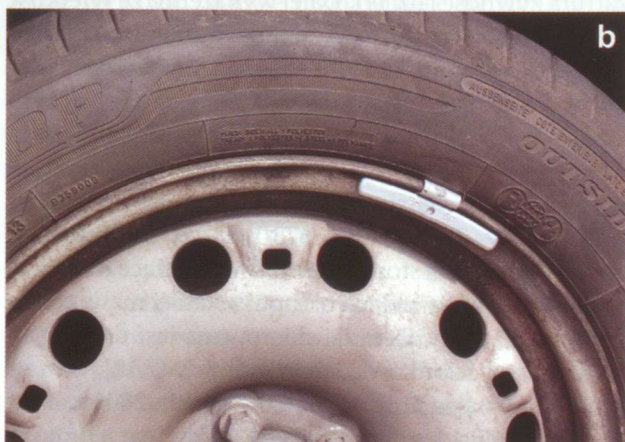


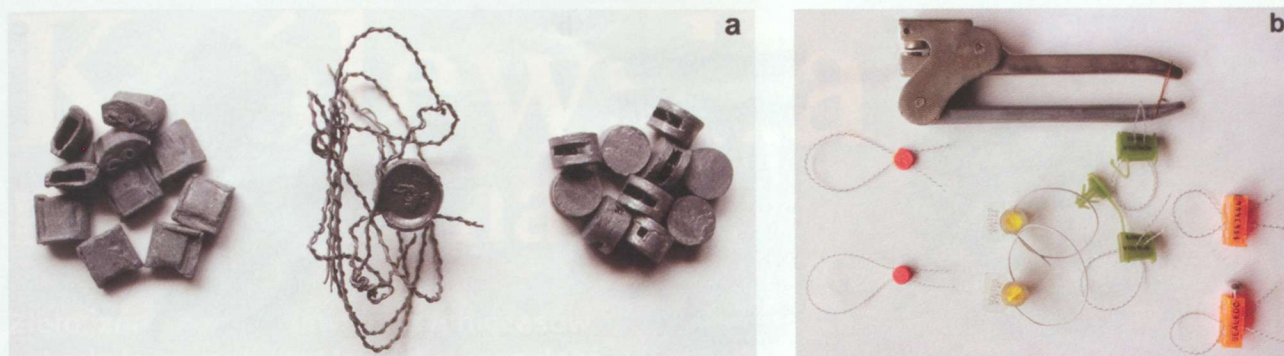
nio 11800 razy! Poziom ołowiu w przydrożnych glebach, wzdłuż dróg o dużym natężeniu ruchu, osiągał wartość 1%, tj. 10 000 ppm [11].

Po polskich drogach jeździ obecnie 19 mln samochodów osobowych (dane na rok 2013), czyli jeden samochód przypada na około dwóch Polaków [15,16]. Biorąc pod uwagę, że w każdym samochodzie znajduje się ok. 8 obciążników o masie 40 g każdy, oznacza to łączną masę obciążników wynoszącą 320 g. W przeliczeniu na czysty ołów jest to ok. 304 g. Zakładając, że z powodu dwóch wymian opon rocznie, każdy samochód gubi 4 obciążniki, oznacza to 152 g czystego Pb dostającego się do środowiska, w przeliczeniu na każdy samochód. **W efekcie tego oszacowania emisja ołowiu z tytułu stosowania obciążników wynosi aktualnie ok. 2890 ton ołowiu rocznie.** W poprzedniej pracy [8], podane oszacowanie emisji dla roku 2008 wynosiło 2731 t Pb i 144 t antymonu. Obecne oszacowanie: 2890 ton Pb/rok nie uwzględnia samochodów

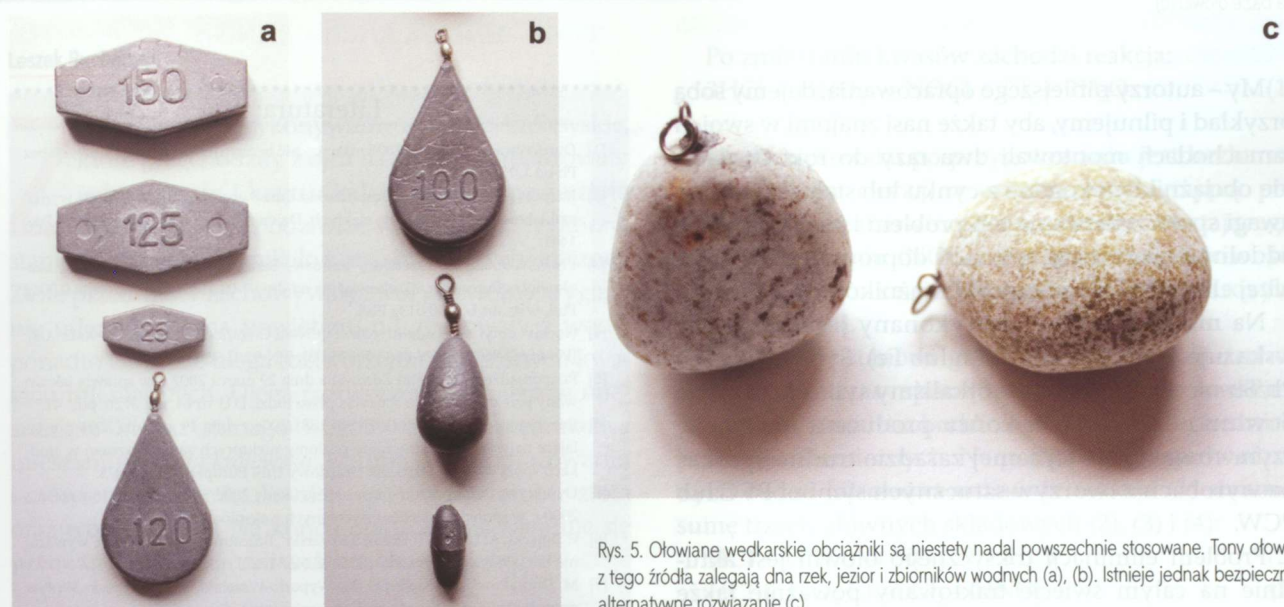


Rys. 3. (a): legalne obciążniki do kót wykonane z żelaza lub cynku. (b): zamontowany żelazny obciążnik.





Rys. 4. Plomby ołowiane to szkodliwy przeżytek (a). Można je łatwo, również przy zastosowaniu standardowej plombownicy, zastąpić plastikowymi odpowiednikami (b).



Rys. 5. Ołowiane wędkarskie obciążniki są niestety nadal powszechnie stosowane. Tony ołowiu z tego źródła zalegają dna rzek, jezior i zbiorników wodnych (a), (b). Istnieje jednak bezpieczne alternatywne rozwiązanie (c).

ciężarowych, będących także źródłem emisji ołowiu z obciążników, lecz szacuje się ze ok. 25% samochodów wykazuje „brak aktywności” [16], co z kolei oznacza brak emisji.

Dla porównania emisja ołowiu z benzyny ołowiowej w latach 80-tych XX wieku wynosiła 1350 ton/rok [17], inne źródła podawały wtedy 1400 ton/rok [18]. W roku 2005, czyli w drugim roku ustawowego stosowania benzyny bezołowiowej, emisja Pb ze spalin wyniosła jeszcze 19 ton [19].

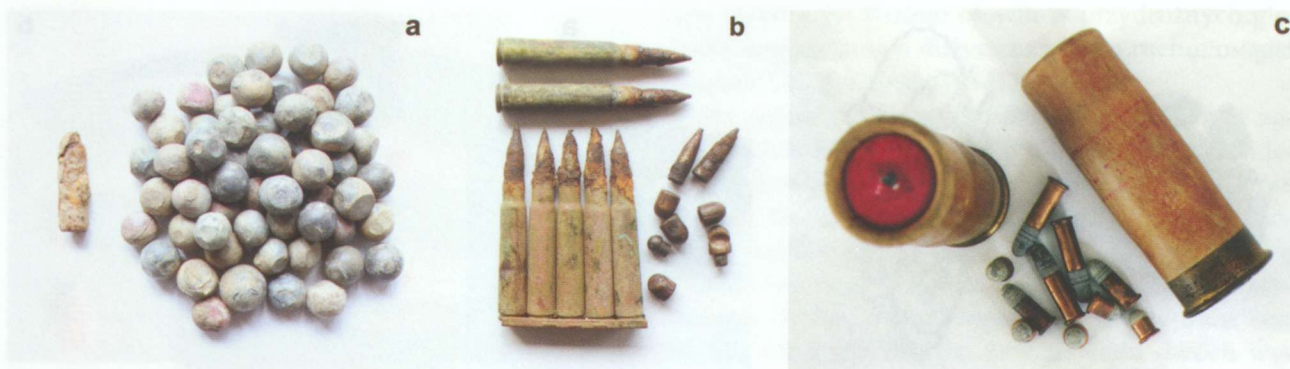
**Porównanie oszacowanej tu emisji ołowiu z obciążników oraz udokumentowanej emisji z benzyn oznacza, że obecnie zatrucie ołowiem z obciążników ołowianych stanowi około dwukrotnie większe zagrożenie niż w najczarniejszym okresie jeżdżenia na benzynie ołowiowej.**

## Podsumowanie

Na podstawie wyliczeń zawartych w Tablicy 1 można stwierdzić, że ołów z obciążników jest obec-

nie znacznie większym zagrożeniem dla środowiska niż kiedyś była sama benzyna. Root udowodnił [11], że w ciągu ok. jednego tygodnia połowa zgubionego ołowiu ulega całkowitemu rozdrobieniu i rozproszeniu przez koła samochodów oraz przestaje być widoczna. Ołów w formie lotnego pyłu jest unoszony przez samochody i dostaje się do wnętrza żywych organizmów poprzez skórę i płuca. Wraz z wodą deszczową dostaje się do arterii wodnych i ma fatalny wpływ na jakość wody pitnej i produktów rolnych. Powoduje uszkodzenie wielu narządów i układów w organizmie, zarówno w wyniku ostrego zatrucia, jak i przewlekłej ekspozycji.

Ołowiane obciążniki do kół muszą być wreszcie wycofane także w Polsce. Pozostaje pytanie, jak to osiągnąć. W konsekwencji tego samego prawa unijnego, w krajach takich jak Niemcy, Austria czy nawet Czechy policja karze mandatem za wmontowane ołowiane obciążniki, w Polsce nikt tego nawet nie zauważa.



Rys. 6. Przykładowa amunicja ołowiana: od lewej pocisk karabinowy i szrapnele z I WŚ (a); amunicja z II WŚ (eksponaty znalezione nad rzeką San) (b); amunicja sportowa i myśliwska na bazie ołowiu (c).

My – autorzy niniejszego opracowania, dajemy sobą przykład i pilnujemy, aby także nasi znajomi w swoich samochodach montowali dwa razy do roku wyłącznie obciążniki wykonane z cynku lub stali. Zwrócenie uwagi społeczeństwa na ten problem i jego wagę oraz oddolny bojkot może w końcu doprowadzi do całkowitej eliminacji ołowianych obciążników.

Na materiał, z jakiego wykonany jest obciążnik, wskazuje wybitny symbol (Zn lub Fe). Symbol Pb, lub Pb/Sb na obciążnikach spotkaliśmy tylko raz, co nie powinno dziwić, bo w końcu producent nie ma się czym chwalić. Na tej samej zasadzie trudno spotkać na wyrobach z tworzyw sztucznych symbol PVC lub PCW.

Problem eliminacji toksycznego ołowiu jest aktualnie na całym świecie traktowany poważnie także w odniesieniu do amunicji myśliwskiej, sportowej, wojskowej i obciążników wędkarskich. Ze wszystkich możliwych zastosowań ołów jest systematycznie usuwany, a ci, którzy realizują taki program, traktują to jako poprawę swego wizerunku, np. myśliwi w USA lobbują na rzecz amunicji bezołowiowej [20].

Dla porównania: emisję ołowiu w Polsce, z tytułu wystrzelonej amunicji myśliwskiej, oszacowano na ok. 100 ton rocznie. Brak jest jednak w Polsce jakichkolwiek pozytywnych działań legislacyjnych w tej kwestii ze strony lobby myśliwych, podczas gdy oddolny ruch obywatelski i inicjowanie w ten sposób odpowiedniej legislacji i działania władz jest podstawą działania lobby antyłowinowego w USA. Podsumowując, w Polsce istnieje legislacja dotycząca eliminacji ołowianych obciążników do kół, brakuje tylko jakichkolwiek działań w tym zakresie.

dr hab. inż. Przemysław T. Sanecki,

prof. dr inż. Piotr M. Skitał,

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny,

mgr inż. Rafał I. Rawski,

mgr inż. Łukasz A. Głowczyński,

Zespół Szkół nr 8, Rzeszów

### Literatura:

- [1] Dyrektywa P.E. i Rady z 2003 roku: jakość benzyny i olejów napędowych bez Pb od 1.01.2004.
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych. Dziennik Ustaw Nr 221 – 12209 – Poz. 1441.
- [3] PN-92/C-96025/06, Przetwory naftowe, Benzyny silnikowe, Benzyna bezołowiowa Eurosuper 95, obowiązuje od dn. 01.03.1992. u producenta 0,005g Pb/l, w dystrybucji 0,013g Pb/l.
- [4] Normy dotyczące składu paliw: [PN-86/C-96025/04]; [PN-86/C-96025/05]; [PN-66/C-96025]; [PN-86/C-96025/03]; [PN-92/C-96025/04].
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, D.U. nr 61, str. 3726, poz. 417.
- [6] Rozporządzenie Komisji (WE) NR 1881/2006 z dnia 19 grudnia 2006 r. ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 364/5.
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r. w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.
- [8] P. Sanecki, A. Lorens, P. Skitał, S. Kozarski „Bezołowiowe i ołowiane wyważanie kół” *Przegląd Komunalny (Poznań)* Nr 5 (224) str. 18-20, 2010.
- [9] M. Dobrakowski, J. Kiełtucki, M. Wyparło-Wszelaki, S. Kasperczyk „Wpływ przewlekłego zatrucia ołowiem na zmiany patofizjologiczne w układzie pokarmowym oraz interakcje ołowiu z wybranymi mikroelementami” *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine* 2013, Vol. 16, No. 3, 42-46.
- [10] Podstawy Toksykologii, praca zbiorowa pod red. J. K. Piotrowskiego, WNT, Warszawa 2006.
- [11] R. A.: Root, Lead Loading of Urban Streets by Motor Vehicle Wheel Weights. *Environmental Health Perspectives* 108, Nr10, 937-940, 2000.
- [12] Decyzja Rady z dnia 20 września 2005 r. zmieniająca załącznik II do dyrektywy 2000/53/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji (2005/673/WE).
- [13] Ustawa z 20 stycznia 2005 r. o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji (Dz. U. nr 25, poz. 202 i nr 175, poz. 1458) (Polska Ustawa na mocy decyzji 2000/53/WE oraz 2005/673/WE).
- [14] Odpowiedź zastępcy Dyrektora w Dep. Rozwoju Gospodarki w Min. Gospodarki Z. Kamieńskiego z dnia 07.03.2011 na list właściciela firmy TRADEBEST Stanisława Lisa, Warszawa.
- [15] M. Kokoszkiwicz „W Polsce jeździ 19 mln aut”.
- [16] Liczba pojazdów w Polsce dane za CEPiK: 19,34 mln auta osobowe. Artykuł dostępny pod adresem: tvn24bis.pl.
- [17] Curzyło J.: *Drzewa przydrożne ratują nasze zdrowie*. „Problemy” 6/1987.
- [18] Kępka J.: *Spirytus do baku*. „Przegląd Techniczny” 42/1991.
- [19] E. Alke „Transport – wyniki działalności w 2013 r.”. Materiał GUS przygotowany na konferencję prasową 29.08.2014 r. Dane o ilości emisji Pb w 2005 roku to 19 ton (str. 176). PDF.
- [20] A. Taras, *Pożegnanie z ołowiem*. *Łowiec Polski* Nr 8 (2012): str.10-15.

### LITERATURA DODATKOWA

- [21] Ten odnośnik zawiera istotny błąd: autor myli zawartość ołowiu w benzynie z zawartością czteroetylołowiu. Wiarygodnymi dokumentami są jedynie normy podające prawie zawsze zawartość ołowiu (Pb) w g/l
- [22] Informacja odnośnie aktualnie obowiązującej normy dotyczącej ołowiu dostępna jest na stronie internetowej firmy ORLEN: orlenlaboratorium.pl
- [23] Informacja Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Katowicach odnośnie dopuszczalnych zawartości toksycznych metali w wodzie. higiena-wody.wsse.katowice.pl

# Królewska mieszanka

Złoto, znane od najdawniejszych czasów, uchodziło za metal królewski, a jego ilość wyznaczała bogactwo i przepych danej krainy.

Leszek Ruchomski

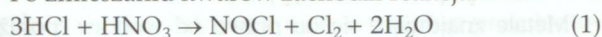
Z metalu tego wykonywano insygnia królewskie, które przechodziły z ojca na syna i symbolizowały jedność rodu i kraju. Ozdoby wykonane ze złota do dziś można podziwiać w muzeach. Wykorzystanie tego metalu wynikało z jego bierności chemicznej. Złote przedmioty zachowywały swój pierwotny wygląd, nie utleniały się na powietrzu, nie reagowały z wodą, ponadto złoto nie ulega roztworzeniu w stężonych kwasach utleniających. Ulega roztworzeniu dopiero w mieszaninie kwasu solnego i azotowego(V), stąd nazwa mieszaniny: *woda królewska*. W niniejszym opracowaniu omówiono wodę królewską, sposoby przerobu złota oraz wodę Leforta. Na końcu opracowania znajduje się *wprawka umysłowa*, czyli zadania obliczeniowe.

## Woda królewska i złoto

Woda królewska stanowi mieszaninę trzech części objętościowych stężonego kwasu chlorowodorowego (solnego) z jedną objętością stężonego kwasu azotowego(V). W literaturze potykane są inne proporcje pomiędzy kwasami, do których również stosowany był termin "woda królewska" [1,2,3]. Charakterystyczną właściwością mieszaniny kwasów jest zdolność roztwarzania złota, czyli metalu królewskiego. Z tego powodu woda królewska budziła zainteresowanie wśród alchemików szukających kamienia filozoficznego.

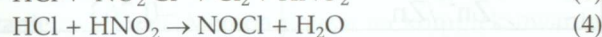
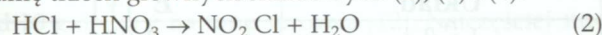
Kamień filozoficzny był mitycznym *tworem* (dzisiaj wiemy, że wyobraźni), który pozwalał na przemianę metali nieszlachetnych w metale szlachetne, szczególnie złoto. Sposób pojmowania ówczesnych alchemików był bardzo prosty: skoro woda królewska jest w stanie rozpuścić złoto, to powinna pozwolić na jego otrzymanie. Faktycznie jest to możliwe, woda królewska pozwala na otrzymanie złota, ale po jego uprzednim roztworzeniu. Alchemicy nie znali elementarnych praw przyrody, a mianowicie: *prawa niezniszczalności pierwiastków w reakcjach chemicznych* oraz *prawa zachowania masy*.

Po zmieszananiu kwasów zachodzi reakcja:

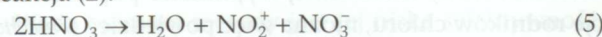


Woda królewska po przygotowaniu jest bezbarwną, klarowną cieczą, z czasem przybierającą pomarańczowe zabarwienie na skutek powstającego chlorku nitrozylu (NOCl). Bardzo silne właściwości utleniające wynikają z obecności chlorku nitrozylu oraz chloru [4].

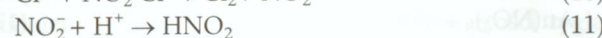
Reakcja (1) stanowi globalny obraz reakcji zachodzących podczas sporządzania wody królewskiej. W rzeczywistości zachodzi większa liczba pośrednich przemian chemicznych. Na podstawie przeprowadzonych badań [5] można uznać, że reakcja (1) stanowi sumę trzech głównych składowych (2), (3) i (4):



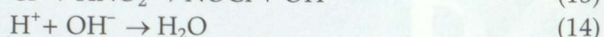
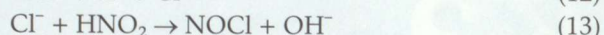
Produkty powstające podczas reakcji badane były z zastosowaniem spektrofotometrii w zakresie promieniowania widzialnego i ultrafioletowego (UV-Vis), spektroskopii w zakresie promieniowania podczerwonego (IR) oraz spektrometrii mas (MS). Oprócz produktów głównych, opisanych równaniem (1), występują również inne związki, w mniejszych ilościach, które stanowią produkty przejściowe, takie jak chlorek nitrylu (NO<sub>2</sub>Cl), por. reakcja (2). Każda z wyżej przedstawionych reakcji może zostać rozpisana na bardziej szczegółowe etapy. Autorzy badań, na podstawie uzyskanych wyników, podają następujące propozycje [5]. Reakcja (2):



Reakcja (3):



Reakcja (4):



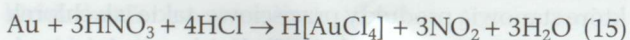
Najmniej reaktywnymi pierwiastkami są gazy szlachetne, a kolejne miejsce pod względem reaktywności zajmuje złoto. Metale ułożone względem reaktywności tworzą szereg elektrochemiczny. Metale znajdujące się w typowym schemacie ich ułożenia na lewo od wodoru (powyżej według konstrukcji Tabeli 1) wykazują ujemny standardowy potencjał redoks i są reduktorami jonów wodorowych. Ogólnie, im niższy potencjał redoks, tym silniejszy reduktor, większa skłonność do reakcji z kwasami poprzez redukcję jonów wodorowych.

Metale znajdujące się na prawo od wodoru (poniżej w Tabeli 1) w szeregu elektrochemicznym mogą reagować z anionami tzw. „kwasów utleniających”, takich jak kwas azotowy(V) lub kwas siarkowy(VI). Jak wynika z zestawionych w Tabeli 1. wartości potencjałów standardowych wybranych metali, złoto ma wśród nich najwyższy potencjał standardowy, a co za tym idzie nie reaguje nawet ze stężonym kwasem azotowym(V), w przeciwieństwie do srebra. Ta różnica w reaktywności złota i srebra względem kwasu azotowego(V) była stosowana jako podstawa prostej próby służącej rozróżnieniu obu metali.

Tabela 1. Standardowe potencjały redoks wybranych metali [6]

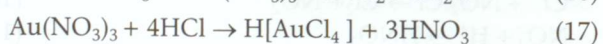
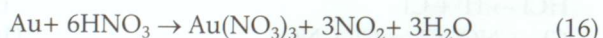
Układ	$E^0$ [V]
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,036
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,763
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0,000
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,799
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	+0,915
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	+1,188
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	+1,520

Roztworzenie złota w wodzie królewskiej przebiega według równania:



Sumaryczny zapis równania tej reakcji nie budzi żadnych zastrzeżeń, natomiast pojawiają się rozbieżności co do jej szczegółowego mechanizmu. Dawniej działanie wody królewskiej wyjaśniano poprzez reakcje rodników chloru, można więc powiedzieć o *mechanizmie rodnikowym*. Obecnie jest on negowany i podawany jest odmienny mechanizm.

Żaden z kwasów:  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HCl}$  nie jest w stanie osobno rozтворzyć złota, ale po ich zmieszaniu zachodzą poniższe reakcje:



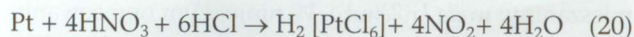
W reakcji (16) następuje roztwarzanie złota pod wpływem kwasu azotowego(V), a powstałe jony złota(III) są natychmiast kompleksowane za pomocą jonów chlorkowych, powstających z dysocjacji kwasu solnego, co przedstawia reakcja (17). Dlatego dopiero połączenie działania obu kwasów pozwala na przeprowadzenie roztwarzania złota i z tego powodu można pokusić się o określenie: *mechanizm synergiczny*. Synergizm oznacza większy efekt (wydajność) połączonych czynników występujących razem, niż sumę występujących osobno. Z matematycznego punktu widzenia synergizm występujący w wodzie królewskiej można zapisać w formie funkcji „f”:

$$f(\text{HCl} + \text{HNO}_3) > f(\text{HCl}) + f(\text{HNO}_3) \quad (18)$$

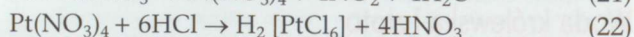
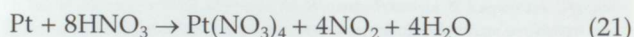
Oczywistym staje się, że temperatura będzie wpływała na szybkość roztwarzania metali w wodzie królewskiej, co w sposób bardzo uproszczony opisuje reguła van't Hoffa. Wynika z niej, że wzrost temperatury o 10°C (10 K) zwiększa szybkość reakcji od 2 do 4 razy. Nierówność (18) z dodatkowym czynnikiem temperaturowym przyjmie postać:

$$f(\text{HCl} + \text{HNO}_3 + T) > f(\text{HCl}) + f(\text{HNO}_3) + f(T) \quad (19)$$

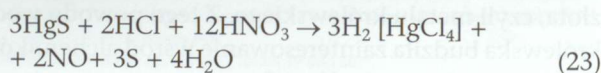
Platyna również ulega roztworzeniu w wodzie królewskiej, zgodnie z równaniem reakcji:



Równanie reakcji (20) można rozpiszać na reakcje analogiczne do roztwarzania złota:

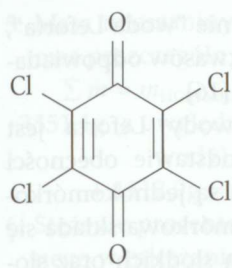


Woda królewska wykorzystywana jest w laboratorium podczas analizy jakościowej do wykrywania jonów rtęci(II), po uprzednim ich wytrąceniu w postaci siarczku. Siarczek rtęci(II) jest jednym z najtrudniej rozpuszczalnych osadów, jego iloczyn rozpuszczalności wynosi [7]. Roztworzenie siarczku rtęci(II) przebiega zgodnie z równaniem:



Woda królewska nie roztwarza szkła nawet na ciepło, dlatego jest sporządzana w naczyniach szklanych. Nie jest jednak zalecane długie jej przechowywanie, z tego powodu jest przygotowywana tylko w ilościach niezbędnych *ex tempore*. Polimery, takie jak: politetrafluoroetylen (teflon), polieteroeteroketon oraz poliamid są odporne na działanie wody królewskiej, natomiast polipropylen ulega degradacji.

Na początku XX wieku prowadzono badania nad zastosowaniem wody królewskiej w syntezie organicznej. Stwierdzono, że oprócz silnych właściwości utleniających, wykazuje ona również działanie chlo-



Rys. 1. Chloranil

rujące [1,2,3]. Poprzez działanie wody królewskiej na *p*-fenylodiaminę oraz *p*-hydrochinon uzyskano z dużą wydajnością 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzochinon, zwany chloranilem [2]. Chloranil, którego wzór przedstawiony został na Rys. 1, jest ciałem stałym koloru żółtego; stosowany był do produkcji barwników dioksazynowych oraz zaprawiania nasion, czyli jako pestycyd.

## Zastosowanie złota

Złoto nadal stanowi jeden z bardziej popularnych i lubianych metali szlachetnych. Wadą złota jest jego kowalność i ciągliwość, mówiąc obrazowo: jest miękkie, dlatego obrączki oraz inna biżuteria z czasem ulega zarysowaniu. Z tego powodu do złota są celowo dodawane domieszki zwiększające trwałość biżuterii. Stosowane dodatki, w postaci innych metali, mogą również zmieniać barwę złota. Czyste złoto ma barwę złocistożółtą. Kolory złota są nazwami handlowymi, stosownie do barw otrzymanych sztucznie przez jubilera. Do najbardziej popularnych należą [8]:

- białe złoto: stop złota z niklem lub złota z palladem,
- różowo-czerwone złoto: stop złota ze srebrem i miedzią; im więcej w mieszaninie miedzi, tym głębszy odcień czerwieni,
- ciemnofioletowe złoto: stop złota z glinem,
- niebieskie złoto: stop złota z żelazem.

Po wytworzeniu stopu złota z innymi metalami (domieszkami) konieczne staje się określenie zawartości złota. W jubilerstwie stosuje się określanie zawartości złota poprzez podanie tzw. próby. Próba określa zawartość wagową złota w promilach (‰). Złoto z Mennicy Polskiej ma najwyższą próbę 999,9 (zwyczajowo określane jako 1000, czyli czyste złoto). Inne próby złota to: 960, 585, 750, 500, 375 oraz 333. Próba 585 jest najbardziej popularna w jubilerstwie [9]. Próba 333 oznacza, że zawartość złota wynosi 333‰, czyli 33,3%. W 10 gramach złotej obrączki o próbie 333 znajduje się 3,33 grama czystego złota, natomiast 6,67 grama stanowią domieszki.

Inną jednostką określającą wagową zawartość złota w stopie jest *karat*. 1 karat stanowi  $\frac{1}{24}$  masy złota w stopie. Oczywiście złoto 24-karatowe to czyste złoto, czyli 100%, co odpowiada próbie 1000 (w rzeczywistości 999,9). Najczęściej spotykane zawartości złota w stopach wyrażone w karatach, to: 24, 18, 14, 8 [8]. Złoto 8-karatowe zawiera 8 części masowych złota na 24 części masowe stopu, czyli:  $\frac{8}{24} \cdot 1000 = 333$ . Przeprowadzone wyliczenia wskazują, że złoto 8-karatowe jest złotem próby 333.

Należy podkreślić, że *karat* jest ponadto stosowany jako jednostka masy jubilerskiej w odniesieniu do ka-

mieni szlachetnych. W tym znaczeniu 1 karat stanowi 0,2 grama. Karat jako jednostka masy nie ma ograniczeń, jak to jest w przypadku złota (odniesienie do 24 części masowych). Jeśli przykładowa masa diamentu wynosi 321 karatów, oznacza to, że diament ten waży:  $321 \cdot 0,2 \text{ g} = 64,2 \text{ g}$ .

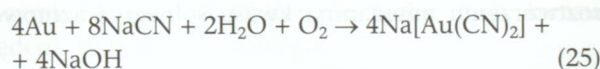
Ciekawym zastosowaniem złota i srebra jest ich wykorzystanie w przemyśle spożywczym. Rozporządzenie Ministra Zdrowia [10] dopuszcza stosowanie srebra (E 174) i złota (E 175) jako barwników spożywczych do celów specjalnych, wymieniając: "zewewnętrzne powłoki wyrobów cukierniczych, dekoracje czekolad oraz likiery". Zaznaczając, że stosowana dawka wynosi *quantum satis*, co oznacza najmniejszą ilość wykazującą zamierzony efekt.

Platyna występująca w przyrodzie składa się z różnych izotopów. Jednym z nich jest izotop promieniotwórczy  $^{190}\text{Pt}$ . Udział tego izotopu wynosi 0,012%, jednakże czas połowicznego rozpadu (zaniku) wynosi  $6,9 \cdot 10^{11}$  lat. Z tego powodu noszenie biżuterii nie powoduje zagrożenia [11]. Wspomniany izotop ulega przemianom  $\alpha$  zgodnie z równaniem:

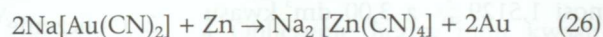


## Otrzymywanie złota

Złoto, ze względu na bierność chemiczną, w skroplonej ziemskiej występuje praktycznie wyłącznie w stanie wolnym (pierwiastkowym). Skały złotonośne zawierają bardzo małą ilość tego pierwiastka, zwykle od 10 g do 20 g na tonę surowca [12]. Najczęściej stosowaną metodą wydzielenia złota z surowca jest ługowanie *cyjankami*. Metoda polega na kompleksowaniu złota poprzez aniony cyjankowe (roztwór KCN lub NaCN), które ze złotem tworzą najtrwalsze kompleksy. W kompleksie tym złoto występuje na +I stopniu utlenienia. Proces, prowadzony przy dostępie tlenu, przebiega według równania reakcji:



Złoto, przechodzące do roztworu w postaci kompleksu, bardzo łatwo jest oddzielić od pozostałej skały (ciała stałego). Otrzymany dicyjanozłocian(I) sodu jest redukowany przy użyciu pyłu cynkowego:



Wadą opisanej metody jest jej niska selektywność, ponieważ cyjanokompleksy tworzą, między innymi: srebro, platyna, pallad, miedź i inne. Oznacza to, że podczas redukcji nie otrzymuje się czystego złota, ale złoto zanieczyszczone innymi metalami.

Kolejnym etapem jest wydzielenie poszczególnych metali, czyli oczyszczenie otrzymanego produktu (rafinacja). Proces Millera polega na przedmuchiwaniu strumieniem czystego, gazowego chloru zawartości tygla

wypełnionego złotem i innymi metalami otrzymanymi podczas redukcji kompleksów cyjankowych. Temperatura procesu wynosi 1150°C. Metale ulegają stopieniu, a większość w tych warunkach tworzy chlorki, które można oddzielić od złota, ponieważ nie są one rozpuszczalne w ciekłym metalu. Jako gazowe produkty reakcji usunięte zostają chlorki cynku, a następnie ołowiu i żelaza. Chlorki miedzi i srebra pozostają w reaktorze w postaci ciekłej [13], co przedstawia *Tabela 2*. Otrzymane złoto ma czystość 99,95% [14].

Istnieje jeszcze jeden przemysłowy proces oczyszczania złota poprzez elektrolizę (elektorafinacja) – proces Wohlwilla, który pozwala na otrzymanie złota o większej czystości, sięgającej 99,999%. Proces ten jest jednak bardziej kosztowny i czasochłonny.

*Tabela 2. Dane reakcji chlorowania w procesie Millera [13]*

Reakcja	$\Delta G^{\circ}$ w 1150°C [kJ/mol]	Temperatura wrzenia chlorku [°C]
$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AuCl}_3$	>0	–
$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl}$	–138	1550
$2\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl}$	–125	1490
$\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2$	–201	1026
$\text{Pb} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$	–201	950
$\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$	–288	732

## Woda Leforta

Woda Leforta stanowi mieszaninę 1 części objętościowej kwasu solnego i 3 części objętościowych kwasu azotowego(V). Z tego powodu bywa nazywana *odwróconą wodą królewską*, ze względu na odwrócone proporcje pomiędzy kwasami. Woda Leforta służy do roztwarzania minerałów [15]. Według *Polskiej Normy* analizę nawozów sztucznych na zawartość fosforanów całkowitych przeprowadza się po uprzednim roztworzeniu mieszaniną kwasu solnego i azotowe-

## Wprawka umysłowa

**Zadanie 1.** Zmieszano 1,00 dm<sup>3</sup> dymiącego kwasu azotowego ( $c_{\text{HNO}_3} = 100\%$ ), którego gęstość wynosi 1,5129  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  z 3,00 dm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu procentowym 37% i gęstości 1,1837  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Obliczyć stężenia procentowe poszczególnych kwasów w otrzymanej mieszaninie (nie uwzględniając reakcji pomiędzy nimi).

1. Stężenia poszczególnych kwasów w mieszaninie można zapisać równaniami:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl(roztw)}} + m_{\text{HNO}_3}} \cdot 100\%$$

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_{\text{HCl(roztw)}} + m_{\text{HNO}_3}} \cdot 100\%$$

2. Obliczenie masy roztworu kwasu solnego:

$$d_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$d_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}$$

$$1,1837 \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 3,00 \text{ dm}^3 = 3551,1\text{g} - \text{jest to masa kwasu solnego wraz z wodą.}$$

3. Obliczenie masy kwasu solnego:

go(V). W Normie nie pada określenie "woda Leforta", jednakże proporcje stosowanych kwasów odpowiadają odwróconej wodzie królewskiej [16].

Ciekawszym zastosowaniem wody Leforta jest identyfikowanie topielców na podstawie obecności okrzemek w zwłokach. Okrzemki są jednokomórkowymi glonami, których ściana komórkowa składa się z krzemionki, żyjącymi w wodach słodkich oraz słonych, występują również na śniegu.

Na początku XX wieku naukowcy uznali obecność okrzemek w tkankach zwłok za jedną z oznak świadczących o śmierci w wodzie. Podczas tonięcia dochodzi do głębokich oddechów, celem pobrania powietrza. Najczęściej na tym etapie zamiast powietrza do płuc dostaje się woda zawierająca okrzemki. Z płuc migrują one do dużego obiegu krwionośnego (płuca, nerki, mózg) oraz do szpiku kostnego.

Diagnostyka zwłok znalezionych w wodzie ma na celu pobranie całego organu i badanie na zawartość okrzemek – jest to test okrzemkowy. W pierwotnych metodach stosowano stężony kwas siarkowy(VI) lub kwas azotowy(V) z dodatkiem perhydrolu. Próby ekstrakcji z zastosowaniem wody królewskiej wykazały, że woda królewska powoduje zniszczenie struktur okrzemek. Przeprowadzone badania z zastosowaniem wody Leforta i perhydrolu na tkance nerek królika pobranych wraz z torebką nerkową wykazały, że struktura okrzemek nie ulega zniszczeniu [17].

Na podkreślenie zasługuje fakt, że brak obecności okrzemek w zwłokach znalezionych w wodzie nie oznacza zabójstwa i podrzucenia ciała do rzeki. Znanne są przypadki tzw. *suchych utonięć*, w których dochodzi do gwałtownego skurczu krtani i w tym przypadku woda nie dostaje się do płuc. Wynika stąd, że okrzemki nie będą znajdowały się w tkankach dużego obiegu krwionośnego. Z tego powodu, oprócz próby okrzemkowej, przeprowadzane są dodatkowe badania potwierdzające utonięcie lub je wykluczające.

$$m_{\text{HCl(roztw)}} \cdot \frac{c_p}{100\%} = m_{\text{HCl}}$$

$$3550\text{g} \cdot 0,37 = 1313,9\text{g}$$

4. Obliczenie masy kwasu azotowego (V):

$$d_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} = m_{\text{HNO}_3}$$

Stężenie kwasu azotowego(V) wynosi 100%, co oznacza, że ciecz jest czystym kwasem (nie roztworem kwas-woda). Z tego powodu w początkowych wzorach (definicyjnych) nie zaznaczono „ $m_{\text{HNO}_3(\text{roztw})}$ ”!

$$1,5129 \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 1,00 \text{ dm}^3 = 1512,9\text{g}$$



5. Masa mieszaniny stanowi sumę mas poszczególnych cieczy:

$$\sum m = m_{\text{HCl(roztw)}} + m_{\text{HNO}_3} \\ 3551,1 \text{ g (z uwzględnieniem masy wody)} + \\ + 1512,9 \text{ g} = 5064,0 \text{ g}$$

6. Stężenie procentowe kwasu solnego w mieszaninie kwasów:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1313,9 \text{ g}}{5064,0 \text{ g}} \cdot 100\% = 26\%$$

7. Stężenie procentowe kwasu azotowego(V) w mieszaninie kwasów:

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{1512,9 \text{ g}}{5064,0 \text{ g}} \cdot 100\% = 29,9\%$$

Wyniki w punktach 6. oraz 7. przedstawione zostały z taką dokładnością, jaka wynika z danych początkowych określonych poprzez cyfry znaczące.

8. Dodatkowe obliczenie

Zawartość wszystkich składników mieszaniny, wyrażona w procentach sumuje się do 100%. Zawartości kwasu solnego i azotowego(V) wynoszą, odpowiednio: 25,68% oraz 29,88%. Można więc wyliczyć zawartość wody wprowadzonej do układu w postaci roztworu kwasu solnego. Zawartość ta wynosi:

$$100,0\% - 26\% - 29,9\% = 44\%$$

Zawartość wody można obliczyć w sposób podobny jak w przypadku kwasów, co będzie potwierdzeniem uzyskanych do tej pory wyników.

8.1. Wzór definicyjny określający stężenie procentowe wody w mieszaninie

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{HCl}} + m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\%$$

8.2. Wyliczenie masy wody z masy roztworu kwasu solnego

$$m_{\text{HCl(roztw)}} - m_{\text{HCl}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \\ 3551,1 \text{ g} - 1313,9 \text{ g} = 2237,2 \text{ g}$$

8.3. Obliczenie stężenia procentowego wody w mieszaninie

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2237,2 \text{ g}}{1313,9 \text{ g} + 1512,9 \text{ g} + 2237,2 \text{ g}} \cdot 100\%$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 44,1\%$$

8.4. Sprawdzenie poprawności uzyskanych wyników obliczeń

$$c_{\text{HNO}_3} + c_{\text{HCl}} = c_{\text{H}_2\text{O}} = ?$$

$$29,9\% + 26\% + 44,1\% = 100\%$$

Obliczenie zawartości wody w sposób analogiczny, jak w przypadku kwasów, pozwoliło na sprawdzenie dotychczasowych wyników. Suma zawartości procentowych trzech składników w mieszaninie wynosi 100 %, co oznacza, że obliczenia zostały przeprowadzone w poprawny sposób.

**Zadanie 2.** Zmieszano 1,00 dm<sup>3</sup> dymiącego kwasu azotowego (c<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 100%), którego gęstość wynosi 1,5129  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , z 3,00 dm<sup>3</sup> kwasu solnego o stężeniu procentowym 37% i gęstości 1,1837  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Obliczyć stężenia molowe poszczególnych kwasów w otrzymanej mieszaninie wiedząc, że jej gęstość wynosi 1,20  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  (nie uwzględniając reakcji pomiędzy kwasami).

1. Stężenia poszczególnych kwasów w mieszaninie można zapisać równaniami:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{V_{\text{mieszaniny}}}$$

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{mieszaniny}}}$$

2. Objętość mieszaniny kwasów Gęstości poszczególnych roztworów różnią się od siebie oraz od gęstości otrzymanej mieszaniny, nie można zatem przyjąć założenia o addytywności objętości, ponieważ otrzymany wynik będzie obarczony dużym błędem. W tym celu należy obliczyć masę poszczególnych roztworów, która pozostanie taka sama przed zmieszaniem oraz po zmieszaniu. Następnie objętość obliczyć z gęstości mieszaniny i masy mieszaniny.

2.1. Masa mieszaniny jest równa masie poszczególnych kwasów:

$$\sum m_{(\text{mieszaniny})} = m_{\text{HCl(roztw)}} + \\ + m_{\text{HNO}_3(\text{roztw})}$$

2.2. Obliczenie masy roztworu kwasu solnego:

$$d_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$d_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}$$

1,1837 · 1000  $\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}$  · 3,00 dm<sup>3</sup> = 3551,1 g, co stanowi masę kwasu solnego wraz z wodą

3550 g · 0,37 = 1313,9 g, co jest masą kwasu solnego bez wody

2.3. Obliczenie masy kwasu azotowego (V)

$$d_{\text{HNO}_3} \cdot V_{\text{HNO}_3} = m_{\text{HNO}_3}$$

Stężenie kwasu azotowego(V) wynosi 100%, co oznacza, że jest czystym kwasem (nie roztworem kwas-woda)

$$1,5129 \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \cdot 1,00 \text{ dm}^3 = \\ 1512,9 \text{ g}$$

2.4. Masa otrzymanej mieszaniny wynosi:

3551,1 g (z uwzględnieniem masy wody) + 1512,9 g = 5064 g

2.5. Przeliczenie masy mieszaniny kwasów na objętość:

$$d_{\text{mieszaniny}} = \frac{m_{\text{mieszaniny}}}{V_{\text{mieszaniny}}}$$

$$V_{\text{mieszaniny}} = \frac{m_{\text{mieszaniny}}}{d_{\text{mieszaniny}}}$$

$$V_{\text{mieszaniny}} = \frac{5064 \text{ g}}{1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}$$

$$V_{\text{mieszaniny}} = 4220 \text{ cm}^3$$

Suma objętości kwasów przed zmieszaniem wynosi 4,00 dm<sup>3</sup>, jest to wynik różny od objętości kwasów po sporządzeniu mieszaniny (4,22 dm<sup>3</sup>). Z tego powodu należy mieć zawsze na uwadze zmianę objętości podczas mieszania roztworów.

3. Obliczenie liczby moli kwasu solnego:

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{1313,9 \text{ g}}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$n_{\text{HCl}} = 36,0 \text{ mol}$$

4. Obliczenie liczby moli kwasu azotowego(V):

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}}$$

$$n_{\text{HNO}_3} = \frac{1512,9 \text{ g}}{63,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$n_{\text{HNO}_3} = 24,0 \text{ mol}$$

5. Obliczenie stężenia molowego kwasu solnego:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{36,0 \text{ mol}}{4,22 \text{ dm}^3}$$

$$c_{\text{HCl}} = 8,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

6. Obliczenie stężenia molowego kwasu azotowego(V):

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{24,0 \text{ mol}}{4,22 \text{ dm}^3}$$

$$c_{\text{HNO}_3} = 5,69 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

**Zadanie 3.** Przeliczyć stężenia procentowe otrzymane w Zadaniu 1. na stężenia molowe, wiedząc, że gęstość otrzymanej mieszaniny kwasów wynosi  $1,20 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

1. Wzór na przeliczanie stężeń z zaznaczonymi jednostkami ma postać:

$$c_m = \frac{c_p[\%] \cdot d[\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}]}{M[\frac{\text{g}}{\text{mol}}] \cdot 100 [\%]}$$

Wyprowadzanie powyższego wzoru należy do elementarnych umiejętności każdego chemika, nauka na pamięć gotowego wzoru **nie jest dobrym rozwiązaniem!**

2. Przeliczenie stężenie kwasu solnego

$$c_{\text{mHCl}} = \frac{c_{\text{pHCl}} \cdot d_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}} \cdot 100 \%}$$

$$c_{\text{mHCl}} = \frac{26\% \cdot 1200 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100\%}$$

$$c_{\text{mHCl}} = 8,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

3. Przeliczenie stężenia kwasu azotowego(V):

$$c_{\text{mHNO}_3} = \frac{c_{\text{pHNO}_3} \cdot d_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3} \cdot 100 \%}$$

$$c_{\text{mHNO}_3} = \frac{29,9\% \cdot 1200 \frac{\text{g}}{\text{dm}^3}}{63,0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100\%}$$

$$c_{\text{mHNO}_3} = 5,69 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Obliczenia zostały przeprowadzone poprawnie, ponieważ otrzy-

mane wyniki stężeń procentowych w Zadaniu 1. po przeliczeniu na stężenie molowe (Zadanie 3) są zgodne z otrzymanymi w Zadaniu 2. Ponadto w zadaniach występuje kontrakcja objętości, o czym nie można zapomnieć podczas mieszania roztworów.

**Zadanie 4.** Ile gramów czystego złota znajduje się w 12,0 gramach obrączki, której próba wynosi 750?

$$m_{\text{Au}} = \frac{750}{1000} \cdot 12,0\text{g}$$

$$m_{\text{Au}} = 9,00\text{g}$$

$$m_{\text{domieszek}} = 12,0\text{g} - 9,00\text{g}$$

$$m_{\text{domieszek}} = 3,0\text{g}$$

**Zadanie 5.** Obrączka o masie 13,0 gramów zawiera 7,60 grama czystego złota. Określić próbę złota oraz podać ilu karatowe jest złoto w stopie obrączki.

1. Określenie próby złota w obrączce

$$\frac{7,60 \text{ g}}{13,0 \text{ g}} \cdot 1000 = 585$$

2. Określenie zawartości złota w karatach

I sposób – skorzystanie z definicji karata

$$1 \text{ karat} = \frac{1}{24} \text{ (definicja)}$$

$$\frac{x}{24} \cdot 1000 = 585$$

$$\frac{585 \cdot 24}{1000} = 14,0$$

II sposób – skorzystanie z proporcji

7,60 g złota zawarte jest w 13,0 g stopu

x g złota zawarte jest w 24g stopu (równanie oparte na definicji)

$$x = \frac{24\text{g} \cdot 7,60\text{g}}{13,0\text{g}}$$

x = 14,0; złoto jest 14-karatowe

**Uwaga!** Rozwiązywanie powyższych zadań na kalkulatorze może doprowadzić do nieco innych wyników końcowych. Rozbieżności są spowodowane uwzględnieniem w powyższych obliczeniach cyfr znaczących poszczególnych danych, określających dokładność każdej mierzonej wartości początkowej: masa, objętość, stężenie itd. Cyfry znaczące determinują wyniki obliczeń i jego dokładność, dlatego stężenia kwasu solnego jest podane z dokładnością do dwóch cyfr znaczących, natomiast kwasu azotowego(V) do trzech cyfr znaczących. Na podkreślenie zasługuje fakt, że wzory definicyjne zawierające jakiegokolwiek liczby (stałe) zawsze są uznawane za dokładne, z tego powodu nie wpływają na dokładność uzyskanego wyniku obliczeń.

mgr inż. Leszek Ruchomski

leszekruchomski@gmail.com

#### Literatura:

- [1] Datta R.L., Fernandes F.V., *Chlorination by means of aqua regia. The chlorination of benzene, thiophene, toluene and mesitylene*, J. Am. Chem. Soc., 1914, 36: 1007–1011
- [2] Datta R.L., *Simultaneous chlorination and oxidation by means of aqua regia. The preparation of chloroanil from p-phenylenediamine and hydroquinone*, J. Am. Chem. Soc., 1914, 36: 1011–1013
- [3] Datta R. L., Chatterjee N.R., *The production of chloropicrin by the action of aqua regia on organic compounds*, J. Am. Chem. Soc., 1915, 37: 567–569
- [4] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, t.2, PWN, Warszawa, 2006
- [5] Cappa C.D., Kuipers S.E., Roberts J.M., Gilbert A.S., Elrod M.J., *Product identification and kinetics of reactions of HCl with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O solutions*, J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 4449–4457
- [6] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Adamantan, Warszawa, 2004
- [7] Rosołowski S., *Pracownia chemiczna, Analiza jakościowa*, WSiP, Warszawa, 1999
- [8] [www.apart.pl/pl/ekspert,ekspert-zloto](http://www.apart.pl/pl/ekspert,ekspert-zloto)
- [9] *Próba złota*, inwestycje.mennica.com.pl/zloto/proby-zlota
- [10] *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych*, Dz.U. 2010 nr 232 poz. 1525
- [11] Pazdro K., *Prawo okresowości i struktura atomów*, WSiP, Warszawa, 1978
- [12] Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1973
- [13] Auerswald D.A., Radcliffe P.H., *Process technology development at Rand Refinery*, Minerals Engineering, 2005, 18: 748–753
- [14] Noyes R., *Pollution prevention technology handbook*, Noyes Publications, Park Ridge, 1993
- [15] Rubel S., *Pracownia chemiczna, Analiza ilościowa*, WSiP, Warszawa, 1999
- [16] Polska Norma: *Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów*, PN-C-87015:1988
- [17] Wang H., Liu Y., Zhao J., Hu S., Wang Y., Liu C., Zhang Y., *A simple digestion method with a Lefort aqua regia solution for diatom extraction*, J. Forensic Sci., 2015, 60: 227–230

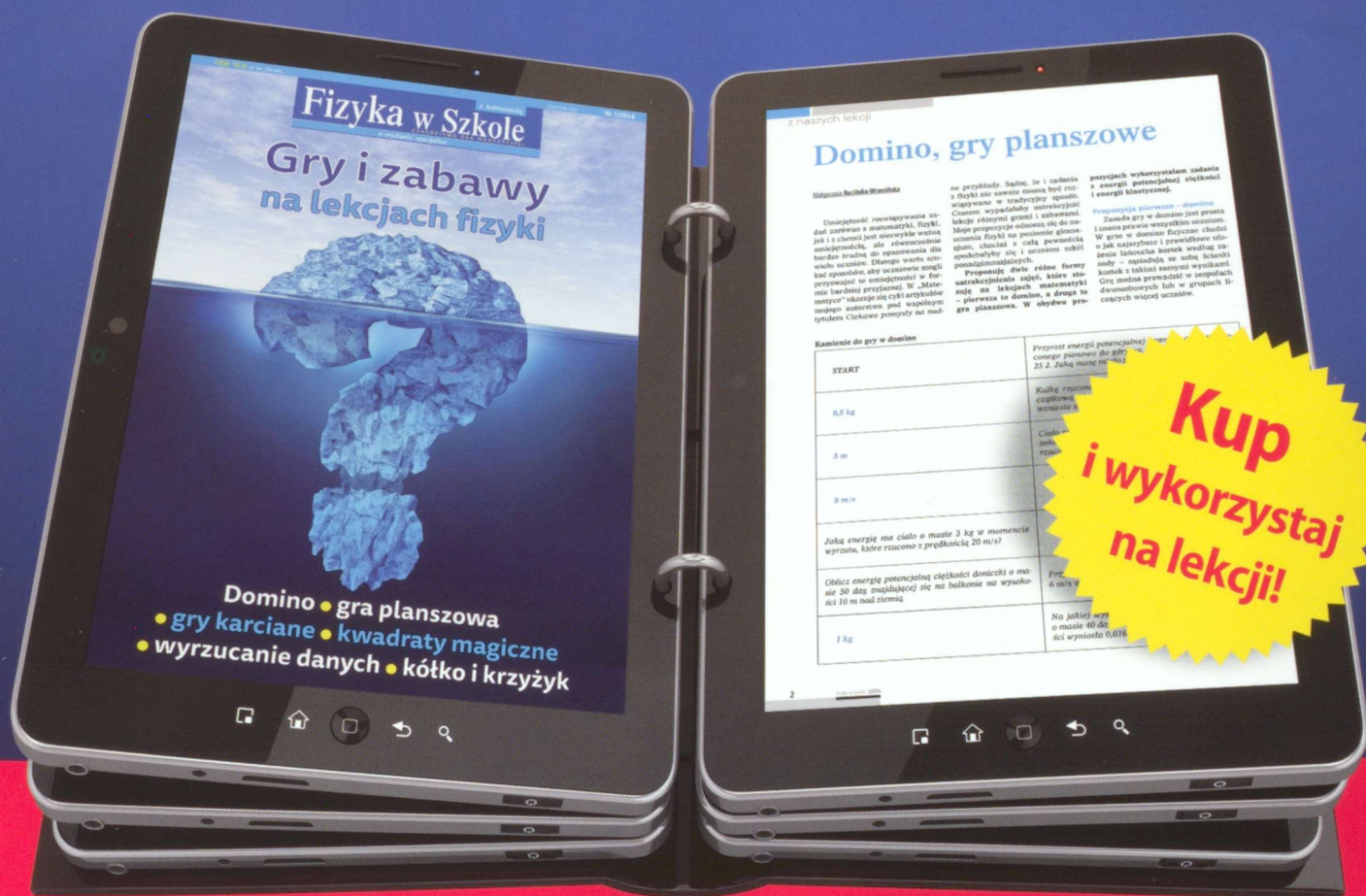
#### W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- „Nie-zwykła woda” – o różnych rodzajach wody – zwykłej, ciężkiej, królewskiej, utlenionej itd. itp.
- **Zadania** z 47. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej.

Jak zainteresować uczniów fizyką?  
 Jak zachęcić do nauki trudnych tematów?  
 Jak skutecznie uczyć przez zabawę?

Pomoże ci w tym wydanie specjalne Fizyki w Szkole

# Gry i zabawy na lekcjach fizyki



Dla nauczycieli gimnazjum i szkół ponadgimnazjalnych

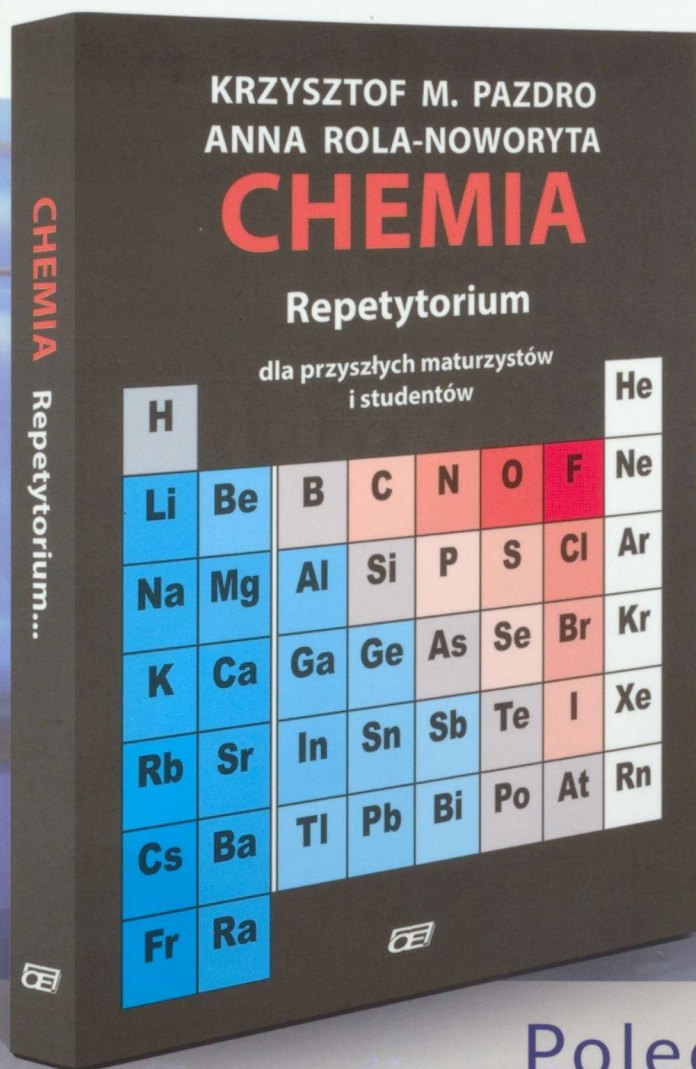
Do kupienia tylko w wersji elektronicznej

[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)



# Chemia Oficyny Pazdro

- to, co najlepsze!



Recenzja  
repetytorium  
na stronach  
17-19

## Polecane repetytorium:

- to uporządkowane i wyczerpujące ujęcie zagadnień obowiązujących na **egzaminach maturalnych z chemii**,
- obejmuje minimum trwałej i rzetelnej wiedzy z chemii, koniecznej do studiowania na kierunkach przyrodniczych,
- jest niezbędne dla **kandydatów na wyższe uczelnie**,
- zawiera **szczegółowy spis treści i skorowidz polsko-angielski**, które ułatwią wyszukiwanie określonych zagadnień,
- zawiera **płytę DVD** z filmową wersją przykładowych doświadczeń.

Oficyna Edukacyjna \* Krzysztof Pazdro



[www.pazdro.com.pl](http://www.pazdro.com.pl)